

# 中国材料 工程大典

中国机械工程学会 中国材料研究学会



中国材料工程大典编委会

## 第12卷 信息功能材料工程（中）

王占国 陈立泉 屠海令 主编



化学工业出版社

·北京·



(京)新登字 039 号

## 内 容 简 介

中国材料工程大典是中国机械工程学会和中国材料研究学会共同组织全国 39 位院士、百余位各学科带头人、千余位材料工程专家共同执笔编写,全面反映当今国内外材料工程领域发展的最新资料和最新成果,集实用性、先进性和权威性于一体的大型综合性工具书。中国材料工程大典包括材料工程基础、钢铁材料工程、有色金属材料工程、高分子材料工程、无机非金属材料工程、复合材料工程、信息功能材料工程、粉末冶金材料工程、材料热处理工程、材料表面工程、材料铸造成形工程、材料塑性成形工程、材料焊接工程、材料特种加工成形工程、材料表征与检测技术等内容,涵盖了材料工程的各个领域,将最新的实用数据(特别是与国际接轨的标准数据)、图表与先进实用的科研成果系统地集合起来,并附应用实例,充分展示了材料工程各领域的现状和未来。中国材料工程大典不仅可以满足现代企业正确选材,合理用材,应用先进的材料成形加工技术,提高产品质量和性能,降低产品成本,增强产品市场竞争力的需要,而且对推动中国材料科学与材料成形加工技术的不断创新,促进制造业的发展,提高我国制造业的竞争能力,具有重要的现实意义。

本书为第 12 卷,信息功能材料工程(中)。主要内容包括半导体低维结构和量子器件、存储材料、显示材料、通信光纤材料及其工艺、全固态激光器及相关材料、稀土磁性材料与自旋电子材料等。

本书主要供具有大专以上文化水平,从事材料工程研究的工程技术人员在综合研究和处理信息功能材料工程的各类技术问题时使用,起备查、提示和启发的作用,也可供研究人员、理工院校的师生参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

中国材料工程大典.第 12 卷,信息功能材料工程.中/王占国,陈立泉,屠海令主编.一北京:化学工业出版社,2005.8  
ISBN 7-5025-7314-3

I.中… II.①王… ②陈… ③屠… III.①材料科学 ②电子材料:功能材料 IV.①TB3 ②TN04

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 094439 号

### 中国材料工程大典

#### 第 12 卷

#### 信息功能材料工程(中)

中国机械工程学会

中国材料研究学会

中国材料工程大典编委会

王占国 陈立泉 屠海令 主编

责任编辑:周国庆 陈志良 李骏带

责任校对:郑捷

封面设计:雷嘉琦

\*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码:100029)

购书咨询:(010) 64982530

(010) 64918013

购书传真:(010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销

北京蓝海印刷有限公司印装

开本 880mm×1230mm 1/16 印张 47 1/4 字数 2172 千字

2006 年 3 月第 1 版 2006 年 3 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7314-3

定价:130.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换





# 中国材料工程大典编委会



主任：路甬祥



常务副主任：李成功



总策划：宋天虎



## 中国材料工程大典编委会工作会议

2003.12.08~09于北京



总策划：黄远东



总编辑：李骏波



## 中国材料工程大典编委会会议

徐滨士 颜鸣春 宋天虎 白春礼 陆燕荪 路甬祥 何光远 师昌绪 黄培云 李成功 干勇

2004.7.19-21于青岛





# 中国材料工程大典编委会

顾问：师昌绪 严东生 李恒德 何光远 陆燕荪 徐匡迪 李学勇  
栾恩杰 王淀佐 朱道本 颜鸣皋 黄培云 周 廉 左铁镛

主任：路甬祥

常务副主任：李成功

副主任：钟群鹏 干 勇 黄伯云 江东亮 徐滨士 王占国 潘健生 杜善义 胡正寰 柳百成 徐祖耀 陈立泉

总策划：宋天虎 黄远东

总编辑：李骏带

秘书长：黄远东（兼）

委员：（按姓氏笔画排列）

丁 辛（东华大学教授）

丁传贤（中科院上海硅酸盐研究所研究员、院士）

干 勇（钢铁研究总院院长、院士）

于月光（北京矿冶研究总院副总工程师、教授）

才鸿年（国防科工委专家咨询委委员、院士）

马世宁（装甲兵工程学院教授）

马冲先（上海材料研究所教授）

马济民（北京航空材料研究院教授）

马眷荣（中国建筑材料科学研究院教授）

马福康（北京有色金属研究总院教授）

王占国（中科院半导体研究所研究员、院士）

王务同（上海材料研究所教授）

王尔德（哈尔滨工业大学教授）

王永岩（辽宁工程技术大学教授）

王亚军（中航一集团625所副所长、教授）

王至尧（中国航天科技集团502所研究员）

王克光（中国材料研究学会秘书长、教授）

王克俭（北京航空材料研究院高级工程师）

王高潮（南昌航空工业学院教授）

王淀佐（中国工程院常务副院长、院士）

王琦安（科学技术部高新司材料处处长）

王新林（钢铁研究总院教授）

王德志（中南大学教授）

方禹之（华东师范大学教授）

尹志民（中南大学教授）

邓 炬（西北有色金属研究院教授）

左铁钊（北京工业大学教授）

左铁镛（北京工业大学教授、院士）

石力开（北京有色金属研究总院教授）

石春山（中科院长春应用化学研究所研究员）

卢世刚（北京有色金属研究总院教授）

叶小玲（中科院半导体研究所教授）

叶光斗（四川大学教授）

田志凌（钢铁研究总院副院长、教授）

田荣璋（中南大学教授）

史耀武（北京工业大学教授）

冯 涤（钢铁研究总院教授）

冯 稷（中科院物理研究所教授）

冯春祥（国防科技大学教授）

宁远涛（昆明贵金属研究所教授）

邢建东（西安交通大学教授）

师昌绪（国家自然科学基金委员会顾问、院士）

吕 炎（哈尔滨工业大学教授）

吕反修（北京科技大学教授）

同继锋（中国建筑材料科学研究院教授）

曲文生（中科院金属研究所高级工程师）

朱万森（复旦大学教授）

朱如瑾（四川大学教授）

朱绍华（装甲兵工程学院教授）

朱道本（国家自然科学基金委员会副主任、院士）

仲维卓（中科院上海硅酸盐研究所教授）

任家烈（清华大学教授）

华 林（武汉理工大学教授）

刘 明（中科院微电子所研究员）

刘正才（钢铁研究总院教授）

刘世参（装甲兵工程学院教授）

刘占阳（哈尔滨玻璃钢研究所教授）

刘邦津（钢铁研究总院教授）

刘作信（北京冶金设备研究院教授）

刘其贤（哈尔滨玻璃钢研究所研究员）

刘郁丽（西北工业大学教授）

刘治国（南京大学教授）

刘建章（西北有色金属研究院教授）

刘晋春（哈尔滨工业大学教授）

刘清友（钢铁研究总院教授）

刘献明（中科院理化技术研究所教授）

齐从谦（同济大学教授）

闫 洪（南昌大学教授）

江东亮（中科院上海硅酸盐研究所教授、院士）

许祖泽（钢铁研究总院教授）

许祖彦（中科院物理研究所研究员、院士）

阳明书（中科院化学研究所研究员）

孙 坚（上海交通大学教授）

孙加林（昆明贵金属研究所所长、教授）

杜善义（哈尔滨工业大学教授、院士）



|                         |                          |
|-------------------------|--------------------------|
| 杨 合 (西北工业大学教授)          | 汪明朴 (中南大学教授)             |
| 杨 武 (上海材料研究所教授)         | 沈 真 (中航一集团623所研究员)       |
| 杨乃宾 (北京航空航天大学教授)        | 沈万慈 (清华大学教授)             |
| 杨才福 (钢铁研究总院教授)          | 沈德忠 (清华大学教授、院士)          |
| 杨鸣波 (四川大学教授)            | 宋天虎 (中国机械工程学会秘书长、教授)     |
| 杨忠民 (钢铁研究总院教授)          | 张 力 (国防科工委经济与协调司副司长、研究员) |
| 杨晓华 (福州大学教授)            | 张 扬 (四川大学教授)             |
| 杨海波 (北京科技大学教授)          | 张 华 (贵州安大航空锻造公司副总经理)     |
| 杨焕文 (中国有色金属学会副秘书长、教授)   | 张 杰 (北京科技大学教授)           |
| 杨德仁 (浙江大学教授)            | 张 金 (中国锻压协会秘书长、教授)       |
| 李 强 (福州大学教授)            | 张 峥 (北京航空航天大学教授)         |
| 李 晋 (上海材料研究所教授)         | 张子龙 (北京航空材料研究院高级工程师)     |
| 李 楠 (武汉科技大学教授)          | 张用宾 (中国建筑材料科学研究院教授)      |
| 李长久 (西安交通大学教授)          | 张立同 (西北工业大学教授、院士)        |
| 李龙土 (清华大学教授、院士)         | 张永俐 (昆明贵金属研究所教授)         |
| 李成功 (中国材料研究学会荣誉理事、教授)   | 张吉龙 (中国铝业公司教授)           |
| 李光福 (上海材料研究所教授)         | 张旭初 (中国材料工程大典编委会教授)      |
| 李志刚 (华中科技大学教授)          | 张佐光 (北京航空航天大学教授)         |
| 李明哲 (吉林大学教授)            | 张晋远 (钢铁研究总院教授)           |
| 李明辉 (上海交通大学教授)          | 张康侯 (昆明贵金属研究所教授)         |
| 李学勇 (科学技术部副部长)          | 张道中 (中科院物理研究所教授)         |
| 李虹霞 (洛阳耐火材料研究院教授)       | 张新民 (中南大学教授)             |
| 李恒德 (清华大学教授、院士)         | 陆燕荪 (原机械工业部副部长)          |
| 李贺军 (西北工业大学教授)          | 陈 琦 (沈阳铸造研究所教授)          |
| 李海军 (宁夏东方钨业股份有限公司高级工程师) | 陈文哲 (福州大学教授)             |
| 李骏带 (中国材料工程大典编委会高级工程师)  | 陈世朴 (上海交通大学教授)           |
| 李鹤林 (石油天然气公司管材研究所教授、院士) | 陈立泉 (中科院物理研究所教授、院士)      |
| 严东生 (中科院上海硅酸盐研究所教授、院士)  | 陈运远 (上海材料研究所教授)          |
| 连克仁 (苏州特种加工研究所教授)       | 陈志良 (化学工业出版社编审)          |
| 肖亚庆 (中国铝业公司总经理、教授)      | 陈国钧 (钢铁研究总院教授)           |
| 吴 行 (装甲兵工程学院教授)         | 陈治明 (西安理工大学校长、教授)        |
| 吴 昆 (哈尔滨工业大学教授)         | 陈南宁 (北京钢铁设计研究总院教授)       |
| 吴 诚 (上海材料研究所教授)         | 陈祝年 (山东大学教授)             |
| 吴永声 (四川大学教授)            | 陈晓慈 (中国第二重型机械集团公司副总工程师)  |
| 吴伟仁 (国防科工委科技与质量司司长、研究员) | 陈涌海 (中科院半导体研究所研究员)       |
| 吴性良 (复旦大学教授)            | 陈祥宝 (北京航空材料研究院研究员)       |
| 吴科如 (同济大学教授)            | 陈超志 (中国机械工程学会高级工程师)      |
| 吴恩熙 (中南大学教授)            | 林慧国 (钢铁研究总院教授)           |
| 吴谊群 (中科院上海光学机械研究所研究员)   | 欧阳世翕 (中国建筑材料科学研究院教授)     |
| 吴智华 (四川大学教授)            | 卓尚军 (中科院上海硅酸盐研究所研究员)     |
| 吴德馨 (中科院微电子所研究员、院士)     | 易建宏 (中南大学教授)             |
| 何光远 (原机械工业部部长、教授)       | 罗祥林 (四川大学教授)             |
| 何季麟 (宁夏东方有色金属集团公司总裁、院士) | 罗豪魁 (中科院上海硅酸盐研究所教授)      |
| 佟晓辉 (中国热处理行业协会研究员)      | 果世驹 (北京科技大学教授)           |
| 邱 勇 (清华大学教授)            | 周 廉 (西北有色金属研究院教授、院士)     |
| 邱冠周 (中南大学副校长、教授)        | 周伟斌 (化学工业出版社副社长、编审)      |
| 邱德仁 (复旦大学教授)            | 周国庆 (化学工业出版社副总编辑、编审)     |
| 余金中 (中科院半导体研究所研究员)      | 郑有烺 (南京大学教授、院士)          |
| 邹广田 (吉林大学教授、院士)         | 柳玉起 (华中科技大学教授)           |



柳百成 (清华大学教授、院士)  
胡玉亭 (太原钢铁集团公司总工程师、教授)  
胡正寰 (北京科技大学教授、院士)  
南策文 (清华大学教授)  
赵万生 (哈尔滨工业大学教授)  
赵有文 (中科院半导体研究所研究员)  
赵国群 (山东大学教授)  
赵金榜 (上海市涂料研究所教授)  
赵梓森 (武汉邮电科学研究院研究员、院士)  
赵慕岳 (中南大学教授)  
钟群鹏 (北京航空航天大学教授、院士)  
施东成 (北京科技大学教授)  
施剑林 (中科院上海硅酸盐研究所教授)  
姜不居 (清华大学教授)  
姜晓霞 (中科院金属研究所研究员)  
祖荣祥 (钢铁研究总院教授)  
姚燕 (中国建筑材料科学研究院院长、教授)  
贺守华 (国防科工委经济与协调司处长)  
耿林 (哈尔滨工业大学教授)  
聂大钧 (宁夏东方有色金属集团公司教授)  
贾成厂 (北京科技大学教授)  
顾冬红 (中科院上海光学机械研究所研究员)  
夏巨谌 (华中科技大学教授)  
夏志华 (北京有色金属研究总院教授)  
俸培宗 (化学工业出版社社长、编审)  
徐匡迪 (中国工程院院长、院士)  
徐廷献 (天津大学教授)  
徐建军 (四川大学教授)  
徐祖耀 (上海交通大学教授、院士)  
徐家文 (南京航空航天大学教授)  
徐跃明 (中国机械工程学会热处理学会研究员)  
徐滨士 (装甲兵工程学院教授、院士)  
殷树言 (北京工业大学教授)  
翁宇庆 (中国金属学会理事长、教授)  
郭会光 (太原重机学院教授)  
郭景杰 (哈尔滨工业大学教授)  
高瑞萍 (国家自然科学基金委员会研究员)  
栾恩杰 (国防科工委专家咨询委主任、研究员)  
唐仁政 (中南大学教授)  
唐汝钧 (上海材料研究所教授)  
唐志玉 (四川大学教授)  
唐昌世 (首都钢铁集团公司教授)  
益小苏 (北京航空材料研究院教授)  
涂善东 (南京工业大学教授)  
黄勇 (清华大学教授)  
黄天佑 (清华大学教授)  
黄玉东 (哈尔滨工业大学教授)  
黄本立 (厦门大学教授、院士)  
黄远东 (中国材料工程大典编委会高级工程师)

黄伯云 (中南大学校长、院士)  
黄校先 (中科院上海硅酸盐研究所教授)  
黄培云 (中南大学教授、院士)  
曹勇家 (钢铁研究总院教授)  
曹湘洪 (中国石油化工股份有限公司董事、院士)  
龚七一 (中国化工学会秘书长、教授)  
崔健 (上海宝钢集团公司副总经理、教授)  
康喜范 (钢铁研究总院教授)  
梁齐 (上海交通大学教授)  
梁军 (哈尔滨工业大学教授)  
梁志杰 (装甲兵工程学院高级工程师)  
屠海令 (北京有色金属研究总院院长、教授)  
隋同波 (中国建筑材料科学研究院教授)  
韩凤麟 (中机协粉末冶金分会教授)  
彭艳萍 (国防科工委科技与质量司高级工程师)  
葛子干 (北京航空材料研究院院长、教授)  
董瀚 (钢铁研究总院教授)  
董汉山 (英国伯明翰大学教授)  
董首山 (中科院金属研究所研究员)  
董祖珏 (机械科学研究院教授)  
董湘怀 (上海交通大学教授)  
蒋力培 (北京石油化工学院教授)  
蒋建平 (浙江大学教授)  
傅绍云 (中科院理化技术研究所研究员)  
储君浩 (上海技术物理研究所教授)  
谢邦互 (四川大学教授)  
谢里阳 (东北大学教授)  
谢建新 (北京科技大学副校长、教授)  
鄢国强 (上海材料研究所教授)  
雷天民 (西安理工大学教授)  
路甬祥 (中国机械工程学会理事长、院士)  
解应龙 (哈尔滨焊接技术培训中心教授)  
解思深 (中科院物理研究所教授、院士)  
雍歧龙 (钢铁研究总院教授)  
蔡中义 (吉林大学教授)  
漆玄 (上海交通大学教授)  
谭抚 (中国硅酸盐学会副秘书长、教授)  
熊守美 (清华大学教授)  
靳常青 (中科院物理研究所教授)  
樊东黎 (中国热处理行业协会教授)  
黎文献 (中南大学教授)  
颜永年 (清华大学教授)  
颜鸣皋 (北京航空材料研究院教授、院士)  
潘正安 (化学工业出版社总编辑、编审)  
潘叶金 (中南大学教授)  
潘振甦 (中科院上海硅酸盐研究所教授)  
潘健生 (上海交通大学教授、院士)  
燕瑛 (中国复合材料学会秘书长、教授)  
戴国强 (科学技术部高新司副司长)



# 鸣 谢

在编写过程中,得到以下部门和单位的支持和协作,使《中国材料工程大典》得以顺利编撰完成。在此,中国材料工程大典编委会代表全体作者表示衷心感谢!

支持部门: 中华人民共和国科学技术部

国防科学技术工业委员会

国家自然科学基金委员会

中国科学技术协会

中国科学院

中国工程院

## 协 作 单 位

钢铁研究总院

北京有色金属研究总院

北京航空材料研究院

中国建筑材料科学研究院

中国科学院金属研究所

中国科学院上海硅酸盐研究所

上海宝钢集团公司

中国石油化工集团公司

中国铝业公司

清华大学

中南大学

太原钢铁集团公司

西北有色金属研究院

宁夏东方有色金属集团公司

华中科技大学

中国第二重型机械集团公司

北京科技大学

北京航空航天大学

中国航天集团第703研究所

中国特种设备检测研究中心

哈尔滨工业大学

贵州安大航空锻造公司

东北大学

西安重型机械研究所

中国科学院半导体研究所

四川大学

北京航空制造工程研究所

中国科学院物理研究所

西北工业大学

北京矿冶研究总院

沈阳铸造研究所

江苏法尔胜公司



# 序

材料是当代社会经济发展的物质基础，也是制造业发展的基础和重要保障。进入21世纪以来，随着经济全球化的发展和中国的崛起，现代制造业的重心正不断向中国转移。据统计，今天中国制造业直接创造国民生产总值的1/3以上，约占全国工业生产的4/5，为国家财政提供1/3以上的收入，占出口总额的90%。但是与发达国家相比，我国制造业的水平不高、自主创新能力不足、高端市场竞争力还不强。我国虽然已是世界制造业大国，但还不是世界制造业强国。在有关因素中，材料工程基础薄弱是制约我国制造业发展的关键因素。广义的材料工程包括材料制备、测试和加工成形过程。为了提高我国制造业的水平和竞争力，突破材料工程这个薄弱环节，中国机械工程学会和中国材料研究学会牵头，会同中国金属学会、中国化工学会、中国硅酸盐学会、中国有色金属学会、中国复合材料学会共同组织编撰《中国材料工程大典》（简称《材料大典》），其目的是力图为我国制造业提供一部集科学性、先进性和实用性于一体的综合性专业工具书。以满足广大科技工作者的迫切需求，为科技自主创新和我国制造业的崛起加强技术基础。

经过5年多的艰苦努力，《材料大典》终将出版了。这部共26卷约7000万字的巨著，是39位两院院士和1200余位参编专家教授们辛勤劳动的智慧结晶。有的作者为此牺牲了健康，如一位退休了的总工程师，为了把他多年的研究成果和实践经验写成书稿，由于长时间写作，导致眼睛视网膜脱落……。这种敬业精神与坚强毅力是值得我们学习铭记的。借此机会，我们要感谢中国金属学会、中国化工学会、中国硅酸盐学会、中国有色金属学会、中国复合材料学会的支持。这些学会的众多专家教授积极参与了《材料大典》编写工作，与中国机械工程学会和中国材料研究学会的专家教授一起完成这项艰巨任务，从而使《材料大典》在完整性与先进性、科学性与实用性的结合上得到了加强；我们要感谢科学技术部、国防科学技术工业委员会、国家自然科学基金委员会、中国科学技术协会、中国科学院、中国工程院，以及各协作单位对编写工作的大力支持和积极帮助；我们也要感谢师昌绪院士等顾问的殷切指导，他们在编委会的两次工作会议上提出了许多重要的意见和建议，平时也给予了经常关心和指导，使我们少走了许多弯路；我们还要对关心和支持《材料大典》编写工作的科研院所、院校、企业以及有关人员表示感谢。没有大家的支持与协同，就不可能有《材料大典》的成功编写和顺利出版。

《材料大典》既总结了10多年来在材料工程方面的最新数据、图表及科研成果，还汇集了国内外在材料工程方面的成熟经验和先进理念，它体现了科学性、先进性和实用性的结合。可供具有大专以上文化水平的有关工程技术人员查阅使用，也可供理工院校的师生参考。

编撰《材料大典》涉及范围广，难度大，书中不可避免地会存在一些缺点和不足之处，恳请各位读者指正。

中国机械工程学会理事长  
中国材料工程大典编委会主任

2005年9月23日



# 前 言

《信息功能材料工程》卷是《中国材料工程大典》中的卷目之一。

信息功能材料是信息科学技术和信息产业发展的基础和先导。21 世纪将是以信息产业为核心的知识经济时代,对信息技术和信息资源的竞争将更加激烈。我国电子信息行业 2004 年完成产品销售收入达 26500 亿元,多年来已居外贸出口首位,并继续以高出工业发展速度 10% 的速度发展,已成为世界信息产业大国。加快由信息产业大国向信息产业强国迈进的步伐,是我们广大从事信息技术,特别是信息功能材料工作者义不容辞的责任。希望《中国材料工程大典》中《信息功能材料工程》卷的出版,将有力推动我国信息技术和信息产业的健康发展。

《信息功能材料工程》分上、中、下卷,共设 20 篇,约 600 万字。它涉及到信息的获取、传输、存储、显示和处理等主要技术用的材料与器件,是目前我国该领域比较完整的专业工具书。参加这部书编写的有中国科学院、高等院校和部分企业的专家教授近 200 名。参加编写的主要单位有中国科学院半导体研究所、中国科学院物理研究所、中国科学院微电子研究所、中国科学院上海精密光学机械研究所、中国科学院上海红外技术物理研究所、中国科学院长春应用化学研究所、中国科学院合肥固体物理所、南京大学、清华大学、西安理工大学、北京有色金属研究总院、武汉邮电科学研究院等。历时近 3 年完稿。由王占国、陈立泉、屠海令任主编并统稿。

各篇的主编如下:

|        |               |             |
|--------|---------------|-------------|
| 第 1 篇  | 概论            | 王占国         |
| 第 2 篇  | 半导体硅材料        | 杨德仁         |
| 第 3 篇  | 集成电路制造技术      | 吴德馨 刘 明     |
| 第 4 篇  | 硅基异质结构材料和器件   | 余金中         |
| 第 5 篇  | 化合物半导体材料      | 屠海令 赵有文     |
| 第 6 篇  | 宽带隙半导体及其应用    | 郑有          |
| 第 7 篇  | 半导体低维结构和量子器件  | 陈涌海 叶小玲 王占国 |
| 第 8 篇  | 存储材料          | 顾冬红 吴谊群     |
| 第 9 篇  | 显示材料          | 邱 勇 应根裕     |
| 第 10 篇 | 通信光纤材料及其工艺    | 赵梓森         |
| 第 11 篇 | 全固态激光器及相关材料   | 许祖彦 沈德忠     |
| 第 12 篇 | 稀土磁性材料与自旋电子材料 | 刘治国         |
| 第 13 篇 | 超导材料          | 陈立泉 靳常青     |
| 第 14 篇 | 传感器材料         | 陈治明 雷天民     |
| 第 15 篇 | 红外材料          | 褚君浩         |
| 第 16 篇 | 先进储能材料        | 陈立泉         |
| 第 17 篇 | 一维纳米材料和纳米结构   | 张立德 解思深     |
| 第 18 篇 | 发光材料          | 石春山         |
| 第 19 篇 | 微加工技术         | 冯 毅         |
| 第 20 篇 | 光子晶体          | 张道中         |

本卷各篇不仅全面系统地反映了国内外信息功能材料研究领域的现状、最新进展和发展趋势,而且特别注重我国在该领域的研发和产业化方面取得的成果,力图使其具有实用性、先进性和权威性。本书适合于从事信息功能材料的科研工作者和工程技术人员查阅使用,也可供有关师生参考。

感谢有关单位和参编作者的大力支持和共同努力,由于编写时间和编者水平所限,书中的不当之处,恳请读者批评指正。

王占国 陈立泉 屠海令

2005 年 12 月 19 日



# 篇 目

## 第1卷 材料工程基础

主编：师昌绪院士 钟群鹏院士 李成功教授

|     |            |          |       |       |
|-----|------------|----------|-------|-------|
| 第1篇 | 材料科学与工程概论  | 主编：师昌绪院士 | 李成功教授 | 刘治国教授 |
| 第2篇 | 材料成形基础理论   | 主编：董湘怀教授 |       |       |
| 第3篇 | 材料成形数值模拟   | 主编：柳玉起教授 |       |       |
| 第4篇 | 材料成形优化设计方法 | 主编：赵国群教授 |       |       |
| 第5篇 | 材料失效分析     | 主编：钟群鹏院士 | 李鹤林院士 | 张 峥教授 |
| 第6篇 | 材料强度设计     | 主编：谢里阳教授 | 王永岩教授 |       |

## 第2、3卷 钢铁材料工程（上、下）

主编：干 勇院士 田志凌教授 董 瀚教授 冯 涤教授 王新林教授

|      |            |          |       |             |
|------|------------|----------|-------|-------------|
| 第1篇  | 概论         | 主编：干 勇院士 |       |             |
| 第2篇  | 钢铁牌号表示方法   | 主编：林慧国教授 |       |             |
| 第3篇  | 铁          | 主编：祖荣祥教授 |       |             |
| 第4篇  | 铸铁与铸钢      | 主编：陈 琦教授 | 彭兆弟教授 |             |
| 第5篇  | 非合金钢       | 主编：杨忠民教授 |       |             |
| 第6篇  | 低合金钢       | 主编：董 瀚教授 | 雍歧龙教授 | 刘清友教授 杨才福教授 |
| 第7篇  | 超细晶钢       | 主编：刘正才教授 |       |             |
| 第8篇  | 镍基和铁镍基耐蚀合金 | 主编：康喜范教授 |       |             |
| 第9篇  | 电热合金       | 主编：唐昌世教授 |       |             |
| 第10篇 | 高温合金       | 主编：冯 涤教授 |       |             |
| 第11篇 | 金属功能材料     | 主编：王新林教授 | 陈国钧教授 |             |
| 第12篇 | 钢铁焊接材料     | 主编：田志凌教授 |       |             |
| 第13篇 | 合金钢        | 主编：董 瀚教授 |       |             |

## 第4、5卷 有色金属材料工程（上、下）

主编：黄伯云院士 李成功教授 石力开教授 邱冠周教授 左铁镛院士

|      |             |          |       |             |
|------|-------------|----------|-------|-------------|
| 第1篇  | 概论          | 主编：黄伯云院士 | 邱冠周教授 |             |
| 第2篇  | 铝及铝合金       | 主编：田荣璋教授 | 肖亚庆教授 |             |
| 第3篇  | 镁及镁合金       | 主编：黎文献教授 |       |             |
| 第4篇  | 铜及铜合金       | 主编：汪明朴教授 | 尹志民教授 |             |
| 第5篇  | 镍、钴及其合金     | 主编：唐仁政教授 |       |             |
| 第6篇  | 锌、铅、锡及其合金   | 主编：田荣璋教授 |       |             |
| 第7篇  | 钛及钛合金       | 主编：李成功教授 | 马济民教授 | 邓 炬教授       |
| 第8篇  | 钨、钼及其合金     | 主编：王德志教授 | 潘叶金教授 |             |
| 第9篇  | 硬质合金        | 主编：吴恩熙教授 |       |             |
| 第10篇 | 钽、铌及其合金材料   | 主编：何季麟院士 |       |             |
| 第11篇 | 铍、锆、钨及其合金材料 | 主编：刘建章教授 | 聂大钧教授 |             |
| 第12篇 | 贵金属及其合金材料   | 主编：孙加林教授 | 张康侯教授 | 宁远涛教授 张永俐教授 |
| 第13篇 | 有色金属层状复合材料  | 主编：张新明教授 | 谢建新教授 |             |
| 第14篇 | 有色金属新材料     | 主编：石力开教授 | 左铁镛院士 |             |

## 第6、7卷 高分子材料工程（上、下）

主编：杨鸣波教授 唐志玉教授

|     |      |          |       |  |
|-----|------|----------|-------|--|
| 第1篇 | 概论   | 主编：杨鸣波教授 | 唐志玉教授 |  |
| 第2篇 | 塑料工程 | 主编：吴智华教授 |       |  |
| 第3篇 | 有机纤维 | 主编：叶光斗教授 | 徐建军教授 |  |
| 第4篇 | 橡胶工程 | 主编：谢邦互教授 |       |  |



|     |        |           |
|-----|--------|-----------|
| 第5篇 | 高分子胶黏剂 | 主编: 朱如瑾教授 |
| 第6篇 | 功能高分子  | 主编: 罗祥林教授 |
| 第7篇 | 皮革材料   | 主编: 张 扬教授 |

## 第8、9卷 无机非金属材料工程(上、下)

主编: 江东亮院士 李龙土院士 欧阳世翕教授 施剑林教授

|      |          |           |             |
|------|----------|-----------|-------------|
| 第1篇  | 概论       | 主编: 江东亮院士 |             |
| 第2篇  | 结构陶瓷     | 主编: 江东亮院士 | 黄校先教授 潘振甦教授 |
| 第3篇  | 功能陶瓷     | 主编: 李龙土院士 | 徐廷献教授       |
| 第4篇  | 传统陶瓷     | 主编: 同继锋教授 |             |
| 第5篇  | 玻璃       | 主编: 马眷荣教授 |             |
| 第6篇  | 晶体材料     | 主编: 罗豪甦教授 | 仲维卓教授       |
| 第7篇  | 无机涂层材料   | 主编: 丁传贤院士 | 赵金榜教授       |
| 第8篇  | 耐火材料     | 主编: 李 楠教授 | 张用宾教授 李虹霞教授 |
| 第9篇  | 碳、石墨材料   | 主编: 李龙土院士 | 沈万慈教授       |
| 第10篇 | 水泥与混凝土   | 主编: 隋同波教授 |             |
| 第11篇 | 其他新型无机材料 | 主编: 施剑林教授 |             |

## 第10卷 复合材料工程

主编: 益小苏教授 杜善义院士 张立同院士

|      |                  |           |             |
|------|------------------|-----------|-------------|
| 第1篇  | 复合材料导论           | 主编: 益小苏教授 |             |
| 第2篇  | 复合材料用增强体材料       | 主编: 冯春祥教授 | 楚增勇教授       |
| 第3篇  | 聚合物基体材料          | 主编: 陈祥宝教授 |             |
| 第4篇  | 纺织复合材料           | 主编: 丁 辛教授 |             |
| 第5篇  | 复合材料界面           | 主编: 黄玉东教授 |             |
| 第6篇  | 工业聚合物基复合材料与玻璃钢   | 主编: 刘其贤教授 | 刘占阳教授 高红梅教授 |
| 第7篇  | 先进树脂基复合材料        | 主编: 杨乃滨教授 |             |
| 第8篇  | 热塑性聚合物基复合材料      | 主编: 张 忠教授 | 傅绍云教授       |
| 第9篇  | 金属基复合材料          | 主编: 耿 林教授 | 吴 昆教授       |
| 第10篇 | 陶瓷(玻璃)基复合材料      | 主编: 张立同院士 | 黄 勇教授       |
| 第11篇 | 碳基复合材料           | 主编: 张立同院士 | 李贺军教授       |
| 第12篇 | 水泥基复合材料          | 主编: 吴科如教授 |             |
| 第13篇 | 复合材料力学问题与设计      | 主编: 杜善义院士 | 梁 军教授       |
| 第14篇 | 复合材料结构设计与分析      | 主编: 沈 真教授 |             |
| 第15篇 | 复合材料性能实验、表征与质量控制 | 主编: 张佐光教授 | 张子龙教授       |
| 第16篇 | 功能复合材料与新型复合材料    | 主编: 刘献明教授 | 傅绍云教授 张 忠教授 |

## 第11、12、13卷 信息功能材料工程(上、中、下)

主编: 王占国院士 陈立泉院士 屠海令教授

|      |               |            |             |
|------|---------------|------------|-------------|
| 第1篇  | 概论            | 主编: 王占国院士  |             |
| 第2篇  | 半导体硅材料        | 主编: 杨德仁教授  |             |
| 第3篇  | 集成电路制造技术      | 主编: 吴德馨院士  | 刘 明研究员      |
| 第4篇  | 硅基异质结构材料和器件   | 主编: 余金中研究员 |             |
| 第5篇  | 化合物半导体材料      | 主编: 屠海令教授  | 赵有文研究员      |
| 第6篇  | 宽带隙半导体及其应用    | 主编: 郑有炆院士  |             |
| 第7篇  | 半导体低维结构和量子器件  | 主编: 陈涌海研究员 | 叶小玲教授 王占国院士 |
| 第8篇  | 存储材料          | 主编: 顾冬红研究员 | 吴谊群研究员      |
| 第9篇  | 显示材料          | 主编: 邱 勇教授  | 应根裕教授       |
| 第10篇 | 通信光纤材料及其工艺    | 主编: 赵梓森院士  |             |
| 第11篇 | 全固态激光器及相关材料   | 主编: 许祖彦院士  | 沈德忠院士       |
| 第12篇 | 稀土磁性材料与自旋电子材料 | 主编: 刘治国教授  |             |
| 第13篇 | 超导材料          | 主编: 陈立泉院士  | 靳常青教授       |
| 第14篇 | 传感器材料         | 主编: 陈治明教授  | 雷天民教授       |
| 第15篇 | 红外材料          | 主编: 褚君浩教授  |             |



|        |             |            |       |
|--------|-------------|------------|-------|
| 第 16 篇 | 先进储能材料      | 主编: 陈立泉院士  |       |
| 第 17 篇 | 一维纳米材料和纳米结构 | 主编: 张立德教授  | 解思深院士 |
| 第 18 篇 | 发光材料        | 主编: 石春山研究员 |       |
| 第 19 篇 | 微加工技术       | 主编: 冯 稷教授  |       |
| 第 20 篇 | 光子晶体        | 主编: 张道中教授  |       |

### 第 14 卷 粉末冶金材料工程

主编: 韩凤麟教授 马福康教授 曹勇家教授

|       |               |           |             |
|-------|---------------|-----------|-------------|
| 第 1 篇 | 概论            | 主编: 韩凤麟教授 |             |
| 第 2 篇 | 金属粉末生产与特性     | 主编: 韩凤麟教授 | 夏志华教授       |
| 第 3 篇 | 金属粉末性能测试与相应标准 | 主编: 张晋远教授 |             |
| 第 4 篇 | 成形与固结         | 主编: 果世驹教授 |             |
| 第 5 篇 | 后续加工与质量控制     | 主编: 贾成厂教授 |             |
| 第 6 篇 | 粉末冶金材料        | 主编: 曹勇家教授 | 马福康教授 易建宏教授 |
| 第 7 篇 | 粉末冶金材料应用与新发展  | 主编: 王尔德教授 | 韩凤麟教授       |

### 第 15 卷 材料热处理工程

主编: 樊东黎教授 潘健生院士 徐跃明研究员 佟晓辉研究员

|       |                 |            |
|-------|-----------------|------------|
| 第 1 篇 | 概论              | 主编: 樊东黎教授  |
| 第 2 篇 | 材料热处理技术基础       | 主编: 樊东黎教授  |
| 第 3 篇 | 材料热处理工艺         | 主编: 徐跃明研究员 |
| 第 4 篇 | 热处理设备           | 主编: 佟晓辉研究员 |
| 第 5 篇 | 材料热处理           | 主编: 徐跃明研究员 |
| 第 6 篇 | 热处理 CAD/CAM/CAE | 主编: 潘健生院士  |
| 第 7 篇 | 热处理清洁生产和安全      | 主编: 樊东黎教授  |
| 第 8 篇 | 热处理质量控制与无损检测    | 主编: 佟晓辉研究员 |

### 第 16、17 卷 材料表面工程 (上、下)

主编: 徐滨士院士 刘世参教授

|        |                 |            |        |
|--------|-----------------|------------|--------|
| 第 1 篇  | 概论              | 主编: 徐滨士院士  | 刘世参教授  |
| 第 2 篇  | 材料服役中表面的失效行为及防治 | 主编: 涂善东教授  |        |
| 第 3 篇  | 表面覆层形成与结合机理     | 主编: 徐滨士院士  | 朱绍华教授  |
| 第 4 篇  | 涂装              | 主编: 吴 行教授  |        |
| 第 5 篇  | 热喷涂             | 主编: 徐滨士院士  | 李长久教授  |
| 第 6 篇  | 堆焊              | 主编: 董祖珏教授  |        |
| 第 7 篇  | 电镀与电刷镀          | 主编: 马世宁教授  |        |
| 第 8 篇  | 化学镀与转化膜技术       | 主编: 姜晓霞研究员 | 董首山研究员 |
| 第 9 篇  | 化学热处理           | 主编: 董汉山教授  |        |
| 第 10 篇 | 热浸镀             | 主编: 刘邦津教授  |        |
| 第 11 篇 | 气相沉积技术及功能薄膜材料制备 | 主编: 吕反修教授  |        |
| 第 12 篇 | 高能束表面处理技术       | 主编: 左铁钊教授  |        |
| 第 13 篇 | 纳米表面工程          | 主编: 徐滨士院士  |        |
| 第 14 篇 | 封存与包装           | 主编: 梁志杰高工  |        |
| 第 15 篇 | 表面工程技术设计        | 主编: 徐滨士院士  | 朱绍华教授  |
| 第 16 篇 | 表面工程质量控制与检测     | 主编: 史耀武教授  |        |

### 第 18、19 卷 材料铸造成形工程 (上、下)

主编: 柳百成院士 黄天佑教授

|       |            |           |
|-------|------------|-----------|
| 第 1 篇 | 概论         | 主编: 柳百成院士 |
| 第 2 篇 | 铸造合金及其熔炼   | 主编: 邢建东教授 |
| 第 3 篇 | 铸造成形工艺技术基础 | 主编: 郭景杰教授 |
| 第 4 篇 | 砂型铸造       | 主编: 黄天佑教授 |
| 第 5 篇 | 特种铸造       | 主编: 姜不居教授 |



|                         |                 |          |       |        |
|-------------------------|-----------------|----------|-------|--------|
| 第6篇                     | 铸造成形 CAD/CAE    | 主编:熊守美教授 |       |        |
| 第7篇                     | 铸造生产质量检测及控制     | 主编:黄天佑教授 |       |        |
| 第20、21卷 材料塑性成形工程(上、下)   |                 |          |       |        |
| 主编:胡正寰院士 夏巨谌教授          |                 |          |       |        |
| 第1篇                     | 概论              | 主编:夏巨谌教授 | 张金教授  |        |
| 第2篇                     | 锻造成形            | 主编:夏巨谌教授 | 郭会光教授 |        |
| 第3篇                     | 板料冲压成形          | 主编:杨合教授  | 华林教授  | 刘郁丽教授  |
| 第4篇                     | 板型管轧制成形         | 主编:张杰教授  | 杨海波教授 | 施东成教授  |
|                         |                 | 陈南宁教授    |       |        |
| 第5篇                     | 零件轧制成形          | 主编:胡正寰院士 | 华林教授  |        |
| 第6篇                     | 特种锻造            | 主编:王高潮教授 |       |        |
| 第7篇                     | 板管特种成形          | 主编:李明哲教授 | 蔡中义教授 |        |
| 第8篇                     | 型材挤压成形          | 主编:夏巨谌教授 | 闫洪教授  |        |
| 第9篇                     | 塑性成形 CAD/CAM    | 主编:李志刚教授 |       |        |
| 第10篇                    | 塑性成形质量控制与检测     | 主编:吕炎教授  |       |        |
| 第22、23卷 材料焊接工程(上、下)     |                 |          |       |        |
| 主编:史耀武教授                |                 |          |       |        |
| 第1篇                     | 概论              | 主编:史耀武教授 |       |        |
| 第2篇                     | 材料焊接加工技术基础      | 主编:史耀武教授 |       |        |
| 第3篇                     | 焊接方法与设备         | 主编:史耀武教授 | 殷树言教授 |        |
| 第4篇                     | 材料焊接            | 主编:史耀武教授 | 任家烈教授 |        |
| 第5篇                     | 焊接生产过程自动化       | 主编:蒋力培教授 |       |        |
| 第6篇                     | 焊接结构设计          | 主编:陈祝年教授 |       |        |
| 第7篇                     | 焊接结构制造          | 主编:史耀武教授 |       |        |
| 第8篇                     | 焊接生产质量管理与无损检测   | 主编:解应龙教授 |       |        |
| 第9篇                     | 焊接结构服役与再制造      | 主编:史耀武教授 |       |        |
| 第24、25卷 材料特种加工成形工程(上、下) |                 |          |       |        |
| 主编:王至尧研究员               |                 |          |       |        |
| 第1篇                     | 概论              | 主编:齐从谦教授 |       |        |
| 第2篇                     | 材料电火花成形加工技术     | 主编:刘晋春教授 | 白基成教授 | 郭永丰教授  |
| 第3篇                     | 材料数控电火花线切割技术    | 主编:李明辉教授 |       |        |
| 第4篇                     | 材料电化学加工技术       | 主编:徐家文教授 |       |        |
| 第5篇                     | 材料高能束流加工技术      | 主编:王亚军教授 |       |        |
| 第6篇                     | 快速原型与快速制造       | 主编:颜永年教授 |       |        |
| 第7篇                     | 电加工机床质量控制与检测    | 主编:连克仁教授 |       |        |
| 第26卷 材料表征与检测技术          |                 |          |       |        |
| 主编:徐祖耀院士 黄本立院士 鄢国强教授    |                 |          |       |        |
| 第1篇                     | 概论              | 主编:徐祖耀院士 | 黄本立院士 | 陈文哲教授  |
|                         |                 | 鄢国强教授    | 朱万森教授 |        |
| 第2篇                     | 化学成分分析方法        | 主编:黄本立院士 | 吴诚教授  | 方禹之教授  |
|                         |                 | 邱德仁教授    | 吴性良教授 |        |
| 第3篇                     | 常用材料化学成分分析      | 主编:鄢国强教授 | 马冲先教授 | 卓尚军研究员 |
| 第4篇                     | 材料物理性能测试        | 主编:陈文哲教授 | 李强教授  |        |
| 第5篇                     | 材料力学性能测试        | 主编:陈文哲教授 | 陈运远教授 | 杨晓华教授  |
| 第6篇                     | 材料化学性能测试        | 主编:杨武教授  | 李光福教授 |        |
| 第7篇                     | 金相分析            | 主编:唐汝钧教授 | 李晋教授  |        |
| 第8篇                     | 无损检测            | 主编:王务同教授 | 杨晓华教授 |        |
| 第9篇                     | X射线衍射分析         | 主编:漆玄教授  | 蒋建中教授 |        |
| 第10篇                    | 电子显微分析          | 主编:陈世朴教授 | 孙坚教授  |        |
| 第11篇                    | 核技术分析及其他检测与表征技术 | 主编:陈世朴教授 | 梁齐教授  |        |



# 目 录

|  |    |
|--|----|
| <b>第7篇 半导体低维结构和量子器件</b> .....            | 1  |
| <b>第1章 概述</b> .....                      | 3  |
| 1 半导体低维结构的定义 .....                       | 3  |
| 2 半导体低维结构材料的基本特性 .....                   | 3  |
| 2.1 量子尺寸(约束)效应 .....                     | 3  |
| 2.2 量子隧穿效应 .....                         | 4  |
| 2.3 库仑阻塞效应 .....                         | 4  |
| 2.4 量子干涉效应 .....                         | 5  |
| 2.5 二维电子气和量子霍尔(Hall)效应 .....             | 5  |
| 3 半导体低维结构的制备技术 .....                     | 5  |
| 3.1 分子束外延(MBE)技术 .....                   | 5  |
| 3.2 金属有机物化学气相淀积(MOCVD)技术 .....           | 6  |
| 3.3 半导体微结构材料生长和精细加工相结合的制备技术 .....        | 6  |
| 3.4 应变自组装纳米半导体结构生长技术 .....               | 6  |
| 4 半导体低维结构材料的评价技术 .....                   | 6  |
| 4.1 近场光学显微镜 .....                        | 6  |
| 4.2 显微拉曼光谱技术 .....                       | 7  |
| 5 半导体量子器件 .....                          | 8  |
| 5.1 低维结构半导体电子器件 .....                    | 8  |
| 5.2 低维结构半导体光电子器件 .....                   | 9  |
| 6 半导体低维结构材料和量子器件的发展趋势 .....              | 11 |
| <b>第2章 半导体低维结构物理</b> .....               | 12 |
| 1 GaAs/AlGaAs 调制掺杂异质结构中的二维电子气 .....      | 12 |
| 1.1 二维电子(2DEG)的形成 .....                  | 12 |
| 1.2 2DEG的能级结构 .....                      | 12 |
| 1.3 2DEG的面密度 $N_s$ .....                 | 13 |
| 1.4 2DEG的散射机制 .....                      | 14 |
| 1.5 强磁场中的2DEG .....                      | 15 |
| 1.6 量子霍尔效应 .....                         | 15 |
| 2 量子阱和超晶格 .....                          | 18 |
| 2.1 计算电子能级结构的包络函数模型 .....                | 18 |
| 2.2 量子阱的能级结构 .....                       | 18 |
| 2.3 超晶格的能级结构 .....                       | 20 |
| 2.4 量子阱、超晶格的光学性质 .....                   | 21 |
| 2.5 双势垒结构中的共振隧穿现象 .....                  | 23 |
| 3 量子线和量子点 .....                          | 25 |
| 3.1 量子线的电子能级结构 .....                     | 25 |
| 3.2 量子点的电子能级结构 .....                     | 25 |
| 3.3 量子线、量子点的光学性质 .....                   | 27 |
| <b>第3章 半导体低维结构材料的制备技术</b> .....          | 32 |
| 1 金属有机气相外延 .....                         | 32 |
| 1.1 生长系统 .....                           | 32 |
| 1.2 原材料 .....                            | 33 |
| 1.3 生长机构 .....                           | 37 |
| 1.4 化合物半导体材料的外延生长 .....                  | 42 |
| 2 分子束外延(molecular beam epitaxy) .....    | 53 |
| 2.1 设备 .....                             | 54 |
| 2.2 基本原理 .....                           | 55 |
| 2.3 生长技术 .....                           | 57 |
| 2.4 MBE的衍生技术 .....                       | 59 |
| 2.5 分子束外延材料及其应用 .....                    | 61 |
| 3 半导体低维结构材料的制备方法 .....                   | 64 |
| 3.1 晶格匹配 GaAs/AlGaAs 量子阱材料的MBE生长技术 ..... | 64 |
| 3.2 量子阱结构的应变异质外延生长 .....                 | 65 |
| 3.3 层状异质结构生长与精细加工相结合制备量子线、量子点结构 .....    | 65 |
| 3.4 量子线、量子点的化学合成方法 .....                 | 66 |
| 3.5 量子线的VLS生长技术 .....                    | 66 |
| 3.6 量子线的MBE直接生长方法 .....                  | 66 |
| 3.7 应变自组装生长量子点、量子线结构 .....               | 67 |
| 3.8 量子点的可控生长技术 .....                     | 69 |
| <b>第4章 半导体低维结构材料的评价技术</b> .....          | 73 |
| 1 透射电子显微分析技术 .....                       | 73 |
| 1.1 工作原理 .....                           | 73 |
| 1.2 TEM结构 .....                          | 73 |
| 1.3 工作模式 .....                           | 73 |
| 1.4 TEM制样 .....                          | 74 |
| 1.5 应用实例 .....                           | 74 |
| 2 扫描电子显微镜技术 .....                        | 75 |
| 2.1 工作原理 .....                           | 75 |
| 2.2 工作模式 .....                           | 75 |
| 2.3 SEM样品制备 .....                        | 76 |
| 2.4 应用实例 .....                           | 76 |
| 3 扫描隧道电流显微镜技术 .....                      | 76 |
| 3.1 工作原理 .....                           | 76 |
| 3.2 隧道电流谱 .....                          | 76 |
| 3.3 半导体样品的制备和处理 .....                    | 77 |
| 3.4 应用实例 .....                           | 77 |
| 4 原子力显微镜(AFM)测试技术 .....                  | 78 |
| 4.1 工作原理 .....                           | 78 |
| 4.2 AFM工作模式 .....                        | 78 |
| 4.3 针尖效应 .....                           | 79 |
| 4.4 AFM的应用 .....                         | 79 |
| 5 X射线散射(XRD)技术 .....                     | 79 |
| 5.1 工作原理 .....                           | 79 |
| 5.2 X散射技术的种类 .....                       | 80 |
| 5.3 倒格子空间的扫描模式 .....                     | 81 |
| 5.4 应用 .....                             | 81 |
| 6 光荧光谱和荧光激发光谱技术 .....                    | 82 |
| 6.1 工作原理 .....                           | 82 |
| 6.2 实验装置 .....                           | 82 |
| 6.3 空间分辨PL谱技术 .....                      | 83 |
| 6.4 应用实例 .....                           | 83 |
| 7 反射高能电子衍射 .....                         | 84 |
| 7.1 工作原理 .....                           | 84 |
| 7.2 RHEED的应用 .....                       | 84 |
| 8 反射差分谱 .....                            | 85 |
| 8.1 工作原理 .....                           | 85 |
| 8.2 应用实例 .....                           | 86 |
| <b>第5章 半导体高频、高速微电子器件及其应用</b> .....       | 88 |
| 1 场效应器件 .....                            | 88 |
| 1.1 GaAs MESFET .....                    | 89 |
| 1.2 GaAs HEMT .....                      | 89 |



|   |     |                               |     |
|---|-----|-------------------------------|-----|
| 1.3 InP HEMT 器件 .....   | 91  | 参考文献 .....                    | 137 |
| 1.4 MHEMT (Metamorphic High Electron Mobility Transistor, 变晶格高电子迁移率晶体管) ..... | 92  | 第8篇 存储材料 .....                | 141 |
| 1.5 InAs HEMT .....   | 93  | 第1章 概述 .....                  | 143 |
| 1.6 GaN HEMT .....  | 93  | 1 光盘存储技术的发展 .....             | 143 |
| 2 异质结双极晶体管 (HBT) .....  | 95  | 2 高密度光盘存储材料 .....             | 144 |
| 2.1 GaAs HBT .....  | 96  | 2.1 可录型光盘存储材料 .....           | 144 |
| 2.2 InP HBT .....   | 97  | 2.2 相变型光盘存储材料 .....           | 144 |
| 2.3 MHBT (Metamorphic Heterojunction Bipolar Transistor, 变晶格异质结双极晶体管) .....   | 100 | 3 超高密度光存储材料 .....             | 144 |
| 2.4 InAs HBT .....  | 102 | 3.1 光学全息存储材料 .....            | 144 |
| 2.5 SiGe HBT .....  | 102 | 3.2 近场光存储材料 .....             | 145 |
| 2.6 GaN-Based HBT .....   | 104 | 3.3 电子俘获光存储材料 .....           | 145 |
| 第6章 半导体量子阱激光器 .....   | 105 | 3.4 光子选通光存储材料 .....           | 145 |
| 1 量子阱中电子的能量状态和状态密度分布 .....  | 105 | 3.5 双光子吸收光存储材料 .....          | 146 |
| 2 量子阱的光学增益 .....  | 106 | 3.6 多波长多阶光存储材料 .....          | 146 |
| 3 量子阱激光器的特性 .....   | 107 | 4 磁性和磁光存储材料 .....             | 146 |
| 3.1 阈值电流特性 .....  | 107 | 4.1 磁性存储材料 .....              | 146 |
| 3.2 光谱线宽特性 .....  | 107 | 4.2 磁记录磁头材料 .....             | 147 |
| 3.3 温度特性 .....  | 107 | 4.3 磁光盘存储材料 .....             | 147 |
| 3.4 偏振选择特性 .....  | 107 | 4.4 光磁混合存储材料 .....            | 147 |
| 3.5 动态特性 .....  | 108 | 5 非易失性存储材料 .....              | 148 |
| 4 应变量子阱激光器 .....  | 108 | 第2章 可录光盘存储材料 .....            | 149 |
| 4.1 晶格失配与应变 .....   | 108 | 1 CD-R 光盘存储材料 .....           | 149 |
| 4.2 应变量子阱能带结构 .....   | 109 | 1.1 CD-R 光盘存储材料概述 .....       | 150 |
| 4.3 应变量子阱增益 .....   | 110 | 1.2 CD-R 光盘存储材料的光谱性质 .....    | 152 |
| 4.4 应变量子阱激光器 .....  | 111 | 1.3 CD-R 光盘存储材料的光学常数 .....    | 154 |
| 5 量子阱激光器的制备技术 .....   | 112 | 1.4 CD-R 光盘存储材料的热学性质 .....    | 154 |
| 5.1 MOCVD .....   | 112 | 1.5 CD-R 光盘的记录性能测试主要参数 .....  | 155 |
| 5.2 MBE .....   | 112 | 2 DVD-R 光盘存储材料 .....          | 157 |
| 6 半导体量子阱激光器的应用 .....  | 113 | 2.1 DVD-R 光盘存储材料概述 .....      | 158 |
| 6.1 光纤通信 .....  | 113 | 2.2 DVD-R 光盘存储材料的光谱性质 .....   | 159 |
| 6.2 光存储 .....   | 113 | 2.3 DVD-R 光盘存储材料的光学常数 .....   | 159 |
| 6.3 激光二极管泵浦固体激光器 (DPSS) .....   | 114 | 2.4 DVD-R 光盘存储材料的热学性质 .....   | 160 |
| 6.4 气体探测 .....  | 114 | 2.5 DVD-R 光盘的记录性能测试主要参数 ..... | 160 |
| 6.5 低维量子限制激光器 .....   | 115 | 2.6 可录光盘存储数据寿命预测 .....        | 161 |
| 第7章 新型半导体量子器件 .....   | 116 | 3 蓝光可录光盘存储材料 .....            | 162 |
| 1 量子阱红外探测器 .....  | 116 | 3.1 无机蓝光可录光存储材料 .....         | 162 |
| 1.1 工作原理 .....  | 116 | 3.2 有机蓝光可录光存储材料 .....         | 164 |
| 1.2 GaAs/AlGaAs 量子阱红外探测器性能 .....  | 117 | 第3章 相变光存储材料 .....             | 168 |
| 1.3 热电子晶体管探测器 .....   | 118 | 1 相变光存储原理 .....               | 168 |
| 1.4 多色量子阱红外探测器 .....  | 118 | 2 相变光存储材料的重要性质 .....          | 169 |
| 1.5 量子点红外探测器 .....  | 119 | 2.1 对激光的响应 .....              | 169 |
| 1.6 焦平面阵列 (FPA) .....   | 120 | 2.2 反射率对比度 .....              | 169 |
| 1.7 FPA 应用 .....  | 120 | 2.3 擦除速度和稳定性 .....            | 170 |
| 2 量子级联激光器 .....   | 122 | 2.4 写/擦循环性能 .....             | 171 |
| 2.1 量子级联激光器的工作原理 .....  | 123 | 3 重要的相变光存储材料体系 .....          | 172 |
| 2.2 量子级联激光器的结构与特性 .....   | 126 | 3.1 Ge-Sb-Te 三元化合物 .....      | 172 |
| 2.3 量子级联激光器的应用 .....  | 127 | 3.2 In-Ag-Sb-Te 四元合金 .....    | 173 |
| 2.4 量子级联激光器研究的新进展 .....   | 128 | 3.3 其他相变光存储材料 .....           | 174 |
| 3 垂直腔面发射激光器 .....   | 129 | 4 相变光存储材料的掺杂改性 .....          | 175 |
| 3.1 VCSEL 结构 .....  | 130 | 4.1 掺杂金属元素 .....              | 175 |
| 3.2 VCSEL 基本特性 .....  | 131 | 4.2 掺杂气体元素 .....              | 177 |
| 3.3 各类 VCSEL .....  | 133 | 5 超高密度相变光存储 .....             | 177 |
| 4 量子点激光器 .....  | 134 | 5.1 近场光存储 .....               | 177 |
| 4.1 量子点激光器的特性 .....   | 134 | 5.2 超分辨技术 .....               | 178 |
| 4.2 量子点激光器的结构 .....   | 135 | 5.3 超分辨近场结构 .....             | 178 |
| 4.3 量子点激光材料的外延生长 .....  | 135 | 第4章 光学全息存储材料 .....            | 180 |
| 4.4 GaAs 基长波长量子点激光器 .....   | 135 | 1 光学全息存储的基本原理 .....           | 180 |
|   |     | 1.1 基本原理 .....                | 180 |



|                                      |     |   |     |
|--------------------------------------|-----|---|-----|
| 1.2 全息存储的特点 .....                    | 180 | 4.2 多进制存储 .....                                 | 211 |
| 1.3 全息存储的分类 .....                    | 180 | 4.3 破坏性读出 .....                                 | 211 |
| 1.4 全息存储记录材料的性能表征 .....              | 181 | 4.4 存储信息的稳定性 .....                              | 211 |
| 1.5 全息存储对记录材料的要求 .....               | 181 | 4.5 数据传输速率 .....                                | 211 |
| 2 卤化银乳胶全息记录材料 .....                  | 181 | 4.6 应用 .....                                    | 212 |
| 2.1 卤化银乳胶全息记录材料的构成和<br>光化学反应原理 ..... | 181 | <b>第7章 光子选通光存储材料</b> .....                      | 213 |
| 2.2 卤化银全息记录材料的显影 .....               | 181 | 1 无机材料 .....                                    | 213 |
| 2.3 定影过程 .....                       | 181 | 1.1 $\text{Sm}^{2+}$ 掺杂 PGSHB 无机材料体系 .....      | 213 |
| 2.4 漂白过程 .....                       | 182 | 1.2 $\text{Eu}^{2+}$ 掺杂玻璃体系 .....               | 215 |
| 3 重铬酸盐明胶 (DCG) .....                 | 182 | 2 有机材料 .....                                    | 215 |
| 3.1 重铬酸盐明胶的光化学反应原理 .....             | 182 | 2.1 卟啉类化合物 .....                                | 215 |
| 3.2 处理方法 .....                       | 182 | 2.2 有机聚合物 .....                                 | 217 |
| 3.3 性能特点及其应用 .....                   | 182 | <b>第8章 双光子吸收光存储材料</b> .....                     | 218 |
| 4 光致聚合物 .....                        | 182 | 1 双光子激发光致变色材料 .....                             | 218 |
| 4.1 光致聚合物全息存储的机理 .....               | 183 | 2 双光子激发光致聚合材料 .....                             | 219 |
| 4.2 光致聚合物的构成 .....                   | 183 | 3 双光子激发光致氧化材料 .....                             | 219 |
| 4.3 光聚合物的高密度全息记录特性 .....             | 183 | 4 双光子激发光致荧光漂白材料 .....                           | 220 |
| 4.4 光致聚合物的高密度全息存储特性 .....            | 185 | 5 双光子激发光折变材料 .....                              | 221 |
| 5 光折变晶体 .....                        | 185 | <b>第9章 多波长多阶光存储材料</b> .....                     | 222 |
| 5.1 光折变晶体产生光折变效应的原理 .....            | 186 | 1 二芳基乙烯光致变色材料 .....                             | 223 |
| 5.2 光折变全息图的挥发和固定 .....               | 186 | 2 螺吡喃光致变色材料 .....                               | 225 |
| 5.3 光折变晶体的分类 .....                   | 186 | 3 胆甾醇型液晶材料 .....                                | 225 |
| 5.4 铌酸锂晶体的生长与性能 .....                | 187 | 4 其他材料 .....                                    | 225 |
| 6 光折变聚合物 .....                       | 187 | <b>第10章 磁性存储材料</b> .....                        | 226 |
| 6.1 非线性聚合物为基体的系统 .....               | 187 | 1 磁记录过程简介 .....                                 | 226 |
| 6.2 以惰性聚合物为基体的系统 .....               | 187 | 1.1 模拟式磁记录 .....                                | 226 |
| 6.3 以电荷传输体聚合物为基体的系统 .....            | 188 | 1.2 数字式磁记录 .....                                | 226 |
| 6.4 玻璃态和全功能型光折变聚合物材料 .....           | 188 | 2 磁记录材料综述 .....                                 | 226 |
| 6.5 液晶光折变聚合物材料 .....                 | 189 | 3 水平磁记录磁粉材料 .....                               | 227 |
| 7 光致变色材料 .....                       | 189 | 3.1 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉 .....     | 227 |
| 7.1 光致变色材料的光致变色机理 .....              | 189 | 3.2 包钴的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉 ..... | 227 |
| 7.2 光致变色材料的全息性能 .....                | 189 | 3.3 $\text{CrO}_2$ 磁粉 .....                     | 227 |
| 8 光导热塑材料 .....                       | 189 | 3.4 金属磁粉 .....                                  | 228 |
| 8.1 光导热塑材料的全息记录机理 .....              | 189 | 4 水平磁记录连续薄膜及介质 .....                            | 228 |
| 8.2 光导热塑材料的成分 .....                  | 189 | 4.1 高密度化对记录介质的要求 .....                          | 228 |
| 8.3 材料的全息性能 .....                    | 189 | 4.2 高密度水平磁记录连续薄膜介质的制备 .....                     | 228 |
| 9 其他存储材料 .....                       | 190 | 4.3 超高密度水平磁存储薄膜介质 .....                         | 229 |
| 9.1 光致抗蚀剂 .....                      | 190 | 5 垂直磁记录及存储材料 .....                              | 232 |
| 9.2 金属薄膜 .....                       | 190 | 5.1 高密度(短波长)记录中出现的问题 .....                      | 232 |
| 9.3 磁光薄膜 .....                       | 190 | 5.2 垂直磁记录介质 .....                               | 232 |
| 9.4 硫族化合物玻璃 .....                    | 190 | 5.3 垂直磁记录用的钡铁氧体涂布介绍 .....                       | 232 |
| <b>第5章 近场光存储材料</b> .....             | 192 | 5.4 垂直磁记录用的 CoCr 合金膜 .....                      | 233 |
| 1 近场光存储的实现途径 .....                   | 192 | 5.5 磁头与介质的磁相互作用 .....                           | 234 |
| 2 近场光存储材料 .....                      | 194 | 5.6 垂直磁记录介质的研究进展 .....                          | 236 |
| 2.1 一次写入型近场光存储材料 .....               | 194 | <b>第11章 磁头材料</b> .....                          | 237 |
| 2.2 磁光可擦写型近场光存储材料 .....              | 197 | 1 环形磁头的工作原理 .....                               | 238 |
| 2.3 相变可擦写型近场光存储材料 .....              | 199 | 2 环形磁头的性能指标 .....                               | 238 |
| 2.4 光致变色可擦写型近场光存储材料 .....            | 201 | 3 对磁芯材料的要求 .....                                | 239 |
| 3 超分辨近场结构中的掩膜材料 .....                | 205 | 4 薄片合金磁芯磁头 .....                                | 239 |
| <b>第6章 电子俘获光存储材料</b> .....           | 208 | 5 铁氧体材料的制备和性能 .....                             | 240 |
| 1 电子俘获光存储原理 .....                    | 208 | 6 铁氧体磁头的应用 .....                                | 241 |
| 2 电子俘获材料的制备 .....                    | 208 | 7 薄膜磁头 .....                                    | 242 |
| 3 电子俘获光存储材料的特性 .....                 | 209 | 8 电镀薄膜磁头材料 .....                                | 243 |
| 3.1 光谱特性 .....                       | 209 | 9 溅射薄膜 .....                                    | 243 |
| 3.2 写入和读出相对效率与温度的关系 .....            | 210 | 10 磁电阻读出头材料 .....                               | 244 |
| 3.3 写入和擦除特性 .....                    | 210 | 11 巨磁电阻效应及其应用 .....                             | 246 |
| 4 电子俘获光存储系统 .....                    | 211 | 12 磁性隧道结 .....                                  | 247 |
| 4.1 电子俘获光盘驱动器 .....                  | 211 | <b>第12章 磁光光盘存储材料</b> .....                      | 249 |
|                                      |     | 1 磁光光盘存储技术 .....                                | 249 |



|                                       |     |                            |     |
|---------------------------------------|-----|----------------------------|-----|
| 2 磁光光盘存储材料 .....                      | 251 | 6.1 FED 的结构与工作原理 .....     | 329 |
| 2.1 稀土-过渡族金属非晶态材料 .....               | 251 | 6.2 场致发射体的制造工艺 .....       | 329 |
| 2.2 金属合金铁磁性磁光多晶薄膜 .....               | 252 | 6.3 FED 用荧光粉 .....         | 330 |
| 2.3 氧化物系列磁光存储薄膜 .....                 | 253 | 7 X 射线激发的荧光粉 .....         | 330 |
| 2.4 光磁混合记录技术 .....                    | 256 | 7.1 X 射线增强屏 .....          | 330 |
| 第 13 章 光磁混合存储及其材料 .....               | 258 | 7.2 X 射线像增强器用的荧光粉 .....    | 331 |
| 1 热辅助磁记录技术 (HAMR) .....               | 258 | 7.3 X 射线荧光屏用荧光粉 .....      | 332 |
| 2 热辅助磁记录技术的特性 .....                   | 259 | 8 等离子体显示用荧光粉 .....         | 332 |
| 3 热辅助磁存储介质材料 .....                    | 263 | 8.1 等离子体显示板 (PDP) .....    | 332 |
| 4 热辅助磁存储磁头设计 .....                    | 266 | 8.2 放电气体 .....             | 333 |
| 5 总结和展望 .....                         | 268 | 8.3 发光机理 .....             | 333 |
| 第 14 章 非易失性存储材料 .....                 | 269 | 8.4 真空紫外荧光粉和它们的特性 .....    | 334 |
| 1 相变随机存储材料 .....                      | 269 | 8.5 彩色 PDP 显示的特性 .....     | 335 |
| 1.1 OUM 的研究历程和现状 .....                | 269 | 第 2 章 液晶材料和液晶显示技术 .....    | 336 |
| 1.2 OUM 的读写擦原理 .....                  | 270 | 1 液晶材料和其他辅助材料 .....        | 336 |
| 1.3 相变随机存储材料 .....                    | 271 | 1.1 液晶的概念及分类 .....         | 336 |
| 1.4 OUM 的发展趋势 .....                   | 272 | 1.2 液晶的相结构 .....           | 337 |
| 2 磁阻随机存储材料 .....                      | 273 | 1.3 液晶的热力学性质 .....         | 337 |
| 2.1 MRAM 的读写原理 .....                  | 273 | 1.4 液晶的化学结构与物理性质 .....     | 337 |
| 2.2 MRAM 的发展概况和现状 .....               | 274 | 1.5 显示对液晶材料的性能要求 .....     | 343 |
| 2.3 巨磁阻存储材料 .....                     | 274 | 1.6 显示用液晶材料 .....          | 344 |
| 2.4 MRAM 的发展趋势 .....                  | 277 | 1.7 液晶显示用其他原材料 .....       | 350 |
| 3 铁电随机存储材料 .....                      | 278 | 2 液晶显示的基本原理 .....          | 359 |
| 3.1 FeRAM 的发展概况和现状 .....              | 278 | 2.1 扭曲向列液晶显示 .....         | 359 |
| 3.2 FeRAM 的存储原理 .....                 | 278 | 2.2 超扭曲向列液晶显示 .....        | 360 |
| 3.3 铁电存储材料 .....                      | 279 | 2.3 有源矩阵液晶显示 .....         | 362 |
| 3.4 FeRAM 集成工艺 .....                  | 279 | 2.4 宾-主型液晶显示 .....         | 364 |
| 3.5 FeRAM 的可靠性分析 .....                | 280 | 2.5 胆甾-向列相变型液晶显示 .....     | 365 |
| 参考文献 .....                            | 281 | 2.6 铁电液晶显示 .....           | 366 |
| 第 9 篇 显示材料 .....                      | 293 | 2.7 聚合物分散型液晶显示 .....       | 367 |
| 第 1 章 荧光粉显示技术 .....                   | 295 | 第 3 章 有机电致发光显示 .....       | 369 |
| 1 荧光粉的发光机理 .....                      | 295 | 1 有机电致发光显示技术 .....         | 369 |
| 1.1 电子束激励荧光粉发光的物理过程 .....             | 295 | 1.1 特点和应用 .....            | 369 |
| 1.2 荧光粉的发光中心 .....                    | 296 | 1.2 结构和原理 .....            | 370 |
| 2 阴极射线激励发光的主要荧光粉的发光机理<br>及其光学性质 ..... | 297 | 1.3 制备工艺 .....             | 370 |
| 2.1 II b-IV b 族化合物 .....              | 297 | 1.4 彩色化技术 .....            | 371 |
| 2.2 发光中心是稀土离子的荧光粉 .....               | 300 | 2 有机电致发光显示材料分类 .....       | 371 |
| 3 荧光粉的合成与处理工艺 .....                   | 303 | 3 小分子有机电致发光材料 .....        | 372 |
| 3.1 合成的通用工艺 .....                     | 303 | 3.1 空穴传输材料 .....           | 372 |
| 3.2 表面处理 .....                        | 306 | 3.2 电子传输材料 .....           | 373 |
| 3.3 彩色 CRT 荧光粉的后处理工艺 .....            | 307 | 3.3 发光材料 .....             | 374 |
| 3.4 彩色 CRT 用荧光粉的制备工艺 .....            | 308 | 3.4 其他小分子材料 .....          | 377 |
| 3.5 荧光粉的涂覆工艺 .....                    | 308 | 4 聚合物有机电致发光材料 .....        | 377 |
| 4 阴极射线管用荧光粉 .....                     | 311 | 4.1 聚合物电致发光材料的分类 .....     | 377 |
| 4.1 阴极射线管的结构和原理 .....                 | 311 | 4.2 PPV 及其衍生物 .....        | 377 |
| 4.2 彩色 CRT .....                      | 312 | 4.3 聚苯及其衍生物 .....          | 378 |
| 4.3 示波用 CRT .....                     | 312 | 4.4 聚烷基苄 (PAF) .....       | 378 |
| 4.4 其他类型 CRT .....                    | 312 | 4.5 聚噻吩及其衍生物 .....         | 379 |
| 4.5 CRT 对荧光粉的一般要求 .....               | 313 | 4.6 聚乙烯吡啶及其他 .....         | 379 |
| 4.6 实用 CRT 荧光粉 .....                  | 314 | 4.7 聚苯胺阳极和柔性基片 .....       | 379 |
| 4.7 CRT 荧光粉型号的命名体系 .....              | 321 | 5 有机电致发光材料性能参数 .....       | 379 |
| 5 真空荧光显示用荧光粉 .....                    | 326 | 5.1 材料纯度 .....             | 379 |
| 5.1 真空荧光显示器件 .....                    | 326 | 5.2 发光性能和荧光量子效率 .....      | 380 |
| 5.2 VFD 器件的结构和工作原理 .....              | 326 | 5.3 热稳定性 .....             | 380 |
| 5.3 VFD 对荧光粉的要求 .....                 | 326 | 5.4 能级结构 .....             | 380 |
| 5.4 VFD 器件用荧光粉 .....                  | 327 | 5.5 成膜性能 .....             | 380 |
| 6 场致发射显示 (FED) 用荧光粉 .....             | 329 | 6 有机电致发光器件性能参数 .....       | 380 |
|                                       |     | 第 4 章 无机电致发光和电子纸显示技术 ..... | 382 |
|                                       |     | 1 无机电致发光显示技术 .....         | 382 |



|                                  |     |                             |     |
|----------------------------------|-----|-----------------------------|-----|
| 1.1 无机 EL 的特点 .....              | 382 | 3.2 粉末外包层法 .....            | 445 |
| 1.2 粉末型交流电致发光显示器件 (ACPEL) .....  | 382 | 3.3 等离子体外包层法 .....          | 446 |
| 1.3 薄膜型交流电致发光显示器件 (ACTFEL) ..... | 383 | 4 溶胶-凝胶预制棒工艺及设备 .....       | 447 |
| 1.4 无机 EL 材料 .....               | 383 | 4.1 溶胶-凝胶工艺原理 .....         | 447 |
| 1.5 新型无机 EL 技术 .....             | 384 | 4.2 溶胶-凝胶工艺在光纤制造中的应用 .....  | 449 |
| 2 电子纸显示技术 .....                  | 384 | 第 5 章 光纤拉制工艺与设备 .....       | 452 |
| 2.1 器件结构及工作原理 .....              | 385 | 1 光纤成形机理及拉制工艺 .....         | 452 |
| 2.2 电泳显示材料 .....                 | 386 | 1.1 玻璃的特性 .....             | 452 |
| 参考文献 .....                       | 388 | 1.2 玻璃的转变 .....             | 452 |
| 第 10 篇 通信光纤材料及其工艺 .....          | 390 | 1.3 光纤的成形机理 .....           | 452 |
| 第 1 章 概述 .....                   | 391 | 1.4 光纤拉制工艺过程 .....          | 452 |
| 1 通信光纤的发展历史和应用现状 .....           | 391 | 2 光纤拉制过程对光纤性能的影响 .....      | 453 |
| 2 光纤导光和光纤通信的原理 .....             | 391 | 2.1 光纤成形阶段对性能的影响 .....      | 453 |
| 3 光纤的制造 .....                    | 392 | 2.2 涂覆阶段对性能的影响 .....        | 453 |
| 4 光纤的损失 .....                    | 393 | 3 拉制工艺对设备的要求 .....          | 454 |
| 5 光纤的接续和光缆 .....                 | 393 | 3.1 拉丝设备组成及其功能 .....        | 454 |
| 第 2 章 通信光纤的传输理论和设计 .....         | 395 | 3.2 高温炉 .....               | 455 |
| 1 多模光纤的传输理论 .....                | 395 | 3.3 涂覆系统 .....              | 456 |
| 2 单模光纤的传输理论 .....                | 395 | 3.4 牵引、卷绕装置 .....           | 456 |
| 2.1 单模传输的条件 .....                | 395 | 3.5 强度筛选机 .....             | 457 |
| 2.2 偏振的概念 .....                  | 396 | 3.6 套管拉丝技术 .....            | 457 |
| 2.3 单模光纤的色散 .....                | 397 | 第 6 章 套塑成缆工艺及设备 .....       | 458 |
| 2.4 色散位移光纤 .....                 | 398 | 1 光纤套塑工艺及设备 .....           | 458 |
| 3 常规单模光纤的设计 .....                | 398 | 1.1 光纤松套工艺及设备 .....         | 458 |
| 4 色散位移单模光纤的设计 .....              | 399 | 1.2 紧套工艺 .....              | 461 |
| 5 色散补偿光纤的设计 .....                | 405 | 2 光缆成缆工艺 .....              | 462 |
| 6 其他一些特种光纤的设计 .....              | 406 | 2.1 光缆的绞合工艺 .....           | 462 |
| 6.1 抗弯光纤 .....                   | 406 | 2.2 光缆的护套工艺 .....           | 464 |
| 6.2 特种截止光纤 .....                 | 406 | 第 7 章 光纤的特性、标准及其测试方法 .....  | 467 |
| 7 多模光纤的设计 .....                  | 407 | 1 光纤的特性 .....               | 467 |
| 第 3 章 光纤原材料 .....                | 409 | 1.1 多模光纤的特性 .....           | 467 |
| 1 光纤材料概述 .....                   | 409 | 1.2 单模光纤的特性 .....           | 467 |
| 2 光纤材料对光纤特性的影响 .....             | 409 | 2 有关光纤和光缆的国际、国内标准 .....     | 470 |
| 2.1 材料对光纤衰减的影响 .....             | 409 | 2.1 ITU-T 的建议 .....         | 470 |
| 2.2 材料和传输带宽的关系 .....             | 410 | 2.2 IEC 有关光纤和光缆的国际标准 .....  | 471 |
| 3 石英玻璃光纤所用原材料 .....              | 411 | 2.3 中华人民共和国国家标准 .....       | 471 |
| 3.1 主要原材料及其物化性能 .....            | 411 | 2.4 国内通信行业标准 .....          | 472 |
| 3.2 对光纤原材料纯度的要求 .....            | 411 | 2.5 国际、国内标准中光纤类别对照 .....    | 472 |
| 3.3 石英光纤制造工艺中采用的新原材料 .....       | 415 | 2.6 单模光纤参数的标准值 (或建议值) ..... | 472 |
| 4 石英玻璃光纤材料的制备工艺和提纯技术 .....       | 415 | 2.7 多模光纤参数的标准值 (或建议值) ..... | 475 |
| 4.1 高纯试剂制备和提纯技术简介 .....          | 415 | 3 特性参数的测量方法 .....           | 475 |
| 4.2 光纤用主要原材料提纯工艺 .....           | 416 | 3.1 单模光纤的测量方法 .....         | 476 |
| 4.3 光纤用气体原料的纯化 .....             | 418 | 3.2 多模光纤的测量方法 .....         | 483 |
| 5 石英玻璃光纤原材料的纯度检测 .....           | 419 | 第 8 章 光纤的接续 .....           | 484 |
| 5.1 金属杂质离子的检测 .....              | 419 | 1 概述 .....                  | 484 |
| 5.2 含氢化合物的检测 .....               | 419 | 2 光纤接续的损耗 .....             | 484 |
| 5.3 高纯气体的纯度检测方法 .....            | 420 | 2.1 单模光纤连接损耗分析 .....        | 484 |
| 5.4 高纯气体纯度测试仪表 .....             | 420 | 2.2 多模光纤连接损耗分析 .....        | 485 |
| 6 高纯气体的储藏、输送 .....               | 421 | 3 光纤的永久连接 .....             | 485 |
| 第 4 章 预制棒的各种制作工艺及设备 .....        | 422 | 3.1 光纤端面的制备 .....           | 486 |
| 1 概述 .....                       | 422 | 3.2 光纤的熔接 .....             | 486 |
| 2 芯棒工艺及设备 .....                  | 422 | 3.3 光纤的机械连接 .....           | 487 |
| 2.1 MCVD 工艺及设备 .....             | 422 | 4 光纤的活动连接 .....             | 489 |
| 2.2 OVD 工艺及设备 .....              | 426 | 4.1 光纤活动连接器基本原理和结构 .....    | 489 |
| 2.3 VAD 工艺及设备 .....              | 430 | 4.2 几种基本光纤活动连接器简介 .....     | 489 |
| 2.4 PCVD 工艺及设备 .....             | 434 | 5 总结与展望 .....               | 491 |
| 3 外包层工艺及设备 .....                 | 442 | 第 9 章 特种光纤 .....            | 492 |
| 3.1 套管法 .....                    | 442 | 1 色散补偿光纤 .....              | 492 |
|                                  |     | 2 保偏光纤 .....                | 492 |



|  |     |   |     |
|--|-----|---|-----|
| 3 掺稀土离子光纤 .....  | 493 | 2.3 大功率半导体激光器的纵向结构设计 .....  | 555 |
| 3.1 掺铒光纤 .....   | 493 | 2.4 大功率半导体激光器的散热结构 .....  | 556 |
| 3.2 掺镱光纤 .....   | 493 | 3 大功率半导体激光器的材料生长及器件制作 .....                                       | 557 |
| 3.3 掺铥光纤 .....   | 494 | 3.1 大功率半导体激光器的材料及其特性 .....  | 557 |
| 4 光子晶体光纤 .....   | 494 | 3.2 大功率半导体激光器的材料生长 .....  | 557 |
| 4.1 光子晶体 .....   | 494 | 3.3 大功率半导体激光器的器件制作 .....  | 562 |
| 4.2 光子晶体光纤 .....   | 494 | 第5章 非线性光学晶体及其制备 .....   | 565 |
| 5 其他特种光纤 .....   | 495 | 1 低温相偏硼酸钡 .....   | 565 |
| 第10章 展望——通信光纤的技术发展动向及<br>应用前景 .....                                    | 496 | 1.1 Nd:YAG 激光倍频 .....   | 566 |
| 1 通信光纤的技术发展动向 .....  | 496 | 1.2 超快脉冲激光倍频 .....  | 566 |
| 2 应用前景 .....   | 497 | 1.3 钛宝石激光和 Alexandrite 激光倍频 .....                                 | 566 |
| 参考文献 .....   | 499 | 1.4 在 OPO 和 OPA 中的应用 .....  | 566 |
| 第11篇 全固态激光器及相关材料 .....   | 501 | 1.5 在电光调制中的应用 .....   | 567 |
| 第1章 概述 .....   | 502 | 2 三硼酸锂 .....  | 567 |
| 第2章 激光光纤的材料及其制备 .....  | 508 | 3 氟代硼铍酸钾 .....  | 568 |
| 1 光纤的分类 .....  | 508 | 4 三硼酸铯 .....  | 570 |
| 2 光纤材料要求 .....   | 509 | 5 硼酸铯锂 .....  | 571 |
| 3 多组分光学玻璃光纤及其制备方法 .....  | 509 | 6 磷酸氧钛钾 .....   | 574 |
| 3.1 氟化物玻璃光纤 .....  | 509 | 7 准相位匹配技术和周期极化铌酸锂晶体 .....   | 576 |
| 3.2 硫属化合物玻璃光纤 .....  | 510 | 7.1 准相位匹配原理 .....   | 576 |
| 4 低水峰石英光纤 .....  | 510 | 7.2 铌酸锂极化过程 .....   | 578 |
| 4.1 掺杂、纤芯和包层 .....   | 511 | 7.3 主要应用情况 .....  | 579 |
| 4.2 低水峰石英光纤预制棒制造 .....   | 511 | 8 铌酸钾 .....   | 579 |
| 4.3 光纤拉制 .....   | 514 | 9 非线性光学晶体的制备 .....  | 583 |
| 5 用于放大器和激光器的掺杂光纤 .....   | 515 | 参考文献 .....  | 587 |
| 5.1 玻璃基质中的稀土离子 .....   | 515 | 第12篇 稀土磁性材料与自旋电子材料 .....  | 589 |
| 5.2 掺杂光纤的制造与特性测量 .....   | 521 | 第1章 稀土永磁材料 .....  | 591 |
| 5.3 掺杂光纤的特性参数 .....  | 525 | 1 概述 .....  | 591 |
| 6 塑料光纤 .....   | 526 | 1.1 永磁材料的磁参量 .....  | 591 |
| 6.1 塑料光纤的优点 .....  | 526 | 1.2 稀土永磁材料的发展概况 .....   | 595 |
| 6.2 塑料光纤设计及制备 .....  | 526 | 1.3 稀土永磁材料的种类及特点 .....  | 596 |
| 6.3 塑料光纤制备的关键技术 .....  | 527 | 1.4 稀土永磁材料的功能特性及其与高新<br>技术的关系 .....                               | 597 |
| 6.4 发展展望 .....   | 527 | 1.5 稀土永磁合金的晶体结构和内禀磁性能 .....                                       | 597 |
| 7 光子晶体光纤 .....   | 528 | 2 烧结稀土永磁材料 .....  | 599 |
| 7.1 光子晶体光纤的制备 .....  | 528 | 2.1 1:5 型稀土钴永磁材料 .....  | 600 |
| 7.2 光子晶体光纤的导光机理 .....  | 528 | 2.2 2:17 型稀土钴永磁材料 .....   | 606 |
| 7.3 光子晶体光纤的特性及应用 .....   | 528 | 2.3 Nd-Fe-B 系永磁材料 .....   | 614 |
| 7.4 光子晶体光纤的研究方法 .....  | 531 | 3 黏结稀土永磁材料 .....  | 630 |
| 第3章 激光晶体材料及其制备 .....   | 532 | 3.1 黏结稀土永磁材料的特点 .....   | 630 |
| 1 红宝石 .....  | 532 | 3.2 黏结稀土永磁材料的种类及制备工艺 .....  | 630 |
| 2 Nd:YAG .....   | 533 | 3.3 磁粉的主要制备方法 .....   | 631 |
| 3 Yb <sup>3+</sup> :YAG .....  | 535 | 3.4 商用黏结稀土永磁材料 .....  | 635 |
| 4 Nd <sup>3+</sup> :YVO <sub>4</sub> 激光晶体 .....                        | 537 | 3.5 新型黏结稀土铁系永磁材料 .....  | 637 |
| 5 Nd:GGG 激光晶体 .....  | 538 | 第2章 磁制冷与磁蓄冷材料 .....   | 644 |
| 6 Nd:YLF .....   | 540 | 1 磁卡效应热力学基础 .....   | 646 |
| 7 掺钛蓝宝石 (Ti <sup>3+</sup> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) 激光晶体 ..... | 541 | 2 顺磁盐 .....   | 647 |
| 8 紫翠绿宝石 (BeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Cr <sup>3+</sup> ) .....    | 543 | 3 稀土金属与合金 .....   | 648 |
| 9 激光自倍频晶体 .....  | 544 | 3.1 稀土金属 .....  | 648 |
| 10 激光晶体的制备 .....   | 546 | 3.2 稀土合金 .....  | 650 |
| 第4章 大功率半导体激光器的发展与应用 .....  | 549 | 4 含稀土金属间化合物 .....   | 652 |
| 1 半导体激光器的发展与应用 .....   | 549 | 4.1 稀土-Al 合金 .....  | 652 |
| 1.1 大功率半导体激光器单管的发展 .....   | 549 | 4.2 稀土-Ni 合金 .....  | 653 |
| 1.2 大功率半导体激光器列阵的发展 .....   | 550 | 4.3 稀土-Fe 合金 .....  | 654 |
| 1.3 大功率半导体激光器的应用 .....   | 551 | 4.4 稀土-Co 合金 .....  | 654 |
| 2 大功率半导体激光器件结构 .....   | 552 | 5 稀土与非磁性元素合金 .....  | 655 |
| 2.1 大功率半导体激光器外延结构的设计 .....   | 552 | 5.1 Gd <sub>5</sub> (Si <sub>x</sub> Ge <sub>1-x</sub> ) 合金 ..... | 655 |
| 2.2 大功率半导体激光器的横向结构设计 .....   | 554 | 5.2 Gd <sub>x</sub> R <sub>5-x</sub> Si <sub>4</sub> 合金 .....     | 656 |



|  |     |  |     |
|--|-----|--|-----|
| 5.3 LaFe <sub>11.2</sub> CO <sub>0.7</sub> Si <sub>1.1</sub> 合金                  | 658 | 10 稀土巨磁致伸缩材料 Tb-Dy-Fe 的热处理               | 682 |
| 6 稀土氧化物  | 658 | 10.1 一般热处理                               | 682 |
| 6.1 石榴石  | 658 | 10.2 热处理前后材料的显微组织结构的变化                   | 682 |
| 6.2 钙钛矿结构  | 658 | 10.3 磁场热处理                               | 683 |
| 7 非稀土磁制冷材料   | 659 | 11 Tb-Dy-Fe 的畴结构与磁化过程                    | 686 |
| 8 小制冷机磁蓄冷器   | 660 | 11.1 Tb-Dy-Fe 的畴结构                       | 686 |
| 9 磁性蓄冷材料   | 660 | 11.2 磁化过程与磁致伸缩应变                         | 686 |
| 第3章 稀土巨磁致伸缩材料  | 662 | 12 预压应力与磁致伸缩材料的性能                        | 687 |
| 1 磁致伸缩现象与磁致伸缩材料  | 662 | 12.1 预压应力的大小对 $\lambda \sim H$ 曲线的影响     | 687 |
| 1.1 磁致伸缩   | 662 | 12.2 预压应力的大小对 $k_{33}$ 曲线的影响             | 688 |
| 1.2 磁致伸缩应变的描述  | 662 | 12.3 三种轴向取向样品形成 90° 畴结构所需的预压应力           | 688 |
| 1.3 磁弹性能   | 663 | 13 其他巨磁致伸缩材料                             | 698 |
| 1.4 磁致伸缩的逆效应   | 663 | 14 Tb-Dy-Fe 材料的稳定性                       | 698 |
| 1.5 磁致伸缩材料   | 663 | 14.1 化学稳定性                               | 698 |
| 2 巨磁致伸缩材料的功能特性及其与高新技术的关系   | 663 | 14.2 环境稳定性                               | 698 |
| 2.1 磁致伸缩材料的功能特性  | 663 | 15 Tb-Dy-Fe 材料的性能测量                      | 690 |
| 2.2 巨磁致伸缩材料与高新技术的关系  | 663 | 15.1 $\lambda$ 的测量                       | 690 |
| 3 磁致伸缩材料应用原理及其应用对材料性能的要求   | 664 | 15.2 $k_{33}$ 的测量                        | 691 |
| 3.1 磁致伸缩材料的应用原理  | 664 | 15.3 弹性模量 $E$ 与声速 $v$ 的测量                | 691 |
| 3.2 磁致伸缩驱动棒的能量转换原理和磁机械耦合系数 $k_{33}$  | 664 | 15.4 磁导率 $\mu$ 的测量                       | 691 |
| 3.3 使用对磁致伸缩材料性能的要求   | 665 | 16 巨磁致伸缩材料的应用                            | 691 |
| 4 磁致伸缩材料的发展及分类   | 666 | 16.1 巨磁致伸缩材料的应用范围                        | 692 |
| 4.1 磁致伸缩材料的发展  | 666 | 16.2 巨磁致伸缩材料的应用设计                        | 692 |
| 4.2 磁致伸缩材料的分类  | 667 | 第4章 磁光存储材料                               | 695 |
| 5 RFe <sub>2</sub> 系材料的相图, 稀土铁化合物的结构与内禀磁特性                                       | 667 | 1 磁光存储技术的发展进程                            | 695 |
| 5.1 Tb-Fe、Dy-Fe、Sm-Fe 二元系相图  | 667 | 2 磁光存储的物理基础和对材料性能的要求                     | 697 |
| 5.2 Tb-Dy 的二元相图  | 668 | 2.1 磁光存储原理                               | 697 |
| 5.3 R-Fe 二元化合物的晶体结构和磁致伸缩   | 668 | 2.2 磁光记录读出原理                             | 697 |
| 6 (Tb, Dy) Fe <sub>2</sub> 合金系磁晶各向异性的相互补偿  | 671 | 2.3 对磁光存储材料的基本要求                         | 697 |
| 7 Tb <sub>x</sub> Dy <sub>1-x</sub> Fe <sub>2</sub> 稀土巨磁致伸缩材料的制备与晶体生长原理          | 672 | 3 磁光存储材料                                 | 697 |
| 7.1 熔体定向凝固制造单晶或取向多晶材料的技术   | 672 | 3.1 稀土-过渡族金属非晶态材料                        | 698 |
| 7.2 熔体定向凝固制备轴向取向柱晶材料的原理  | 674 | 3.2 金属合金铁磁性磁光多晶薄膜                        | 700 |
| 7.3 Tb-Dy-Fe 区熔定向凝固时轴向择优生长方向   | 675 | 3.3 氧化物系列磁光存储薄膜                          | 701 |
| 8 Tb-Dy-Fe 合金的晶体定向凝固晶体轴向取向与商品巨磁致伸缩材料   | 676 | 4 光磁混合记录技术                               | 704 |
| 8.1 Tb-Dy-Fe 合金晶体磁致伸缩应变的各向异性   | 676 | 4.1 研究光磁混合记录的背景                          | 704 |
| 8.2 非取向多晶与取向多晶体的磁致伸缩应变   | 676 | 4.2 光磁混合记录的记录和读出原理                       | 704 |
| 8.3 Tb-Dy-Fe 合金的 [112] 轴向取向的磁致伸缩应变 $\lambda_{112}$                               | 677 | 4.3 光磁混合记录材料                             | 704 |
| 8.4 Tb-Dy-Fe 合金的 [110] 轴向取向的磁致伸缩应变 $\lambda_{110}$                               | 677 | 第5章 巨磁电阻材料                               | 706 |
| 8.5 商品稀土巨磁致伸缩材料及其特性  | 678 | 1 磁性多层膜的巨磁电阻效应                           | 706 |
| 9 稀土巨磁致伸缩材料 (Tb, Dy) Fe <sub>2</sub> 的显微结构                                       | 679 | 1.1 巨磁电阻效应的简单图像——双电流模型                   | 706 |
| 9.1 Tb-Dy-Fe 三元合金的相图和相组成   | 679 | 1.2 巨磁电阻效应物理学                            | 707 |
| 9.2 Tb <sub>0.27-0.35</sub> Dy <sub>0.73-0.65</sub> Fe <sub>1.95</sub> 合金铸态的显微组织 | 680 | 2 隧穿巨磁电阻效应                               | 710 |
| 9.3 重稀土元素 Tb 和 Dy 在组成相中的分布   | 680 | 3 材料和应用                                  | 711 |
| 9.4 Tb-Dy-Fe 磁致伸缩材料的晶体缺陷   | 681 | 4 磁性颗粒膜的巨磁电阻效应                           | 713 |
|  |     | 4.1 自旋相关散射                               | 713 |
|  |     | 第6章 庞磁电阻材料                               | 715 |
|  |     | 1 钙钛矿锰氧化物的庞磁电阻效应                         | 715 |
|  |     | 1.1 晶体结构和磁结构                             | 715 |
|  |     | 1.2 磁性相图                                 | 717 |
|  |     | 1.3 理论概述                                 | 718 |
|  |     | 1.4 输运性质和磁电阻效应                           | 719 |
|  |     | 1.5 非本征磁输运现象                             | 721 |
|  |     | 1.6 相分离                                  | 722 |
|  |     | 2 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 的庞磁电阻效应 | 724 |
|  |     | 第7章 稀释磁性半导体材料                            | 726 |
|  |     | 1 稀释磁性半导体的磁性                             | 726 |
|  |     | 2 自旋的注入                                  | 728 |
|  |     | 2.1 创造自旋极化载流子-光学激发                       | 729 |



|                       |     |                            |     |
|-----------------------|-----|----------------------------|-----|
| 2.2 注入自旋 .....        | 729 | 4.2 基于稀磁半导体材料的自旋功能器件 ..... | 731 |
| 2.3 自旋极化的探测 .....     | 730 | 5 高居里温度稀磁半导体材料 .....       | 732 |
| 2.4 自旋弛豫 .....        | 730 | 5.1 (Ga, Mn) P .....       | 732 |
| 3 自旋的输运 .....         | 730 | 5.2 (Ga, Mn) N .....       | 733 |
| 4 稀磁半导体材料的性能和应用 ..... | 731 | 5.3 (Zn, Mn) O .....       | 733 |
| 4.1 稀磁半导体材料的性能 .....  | 731 | 参考文献 .....                 | 734 |



中国材料工程大典  
CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON

第12卷 信息功能材料工程(中)

第  
7  
篇

半导体低维结构和量子器件

主 编 陈涌海 叶小玲 王占国

编 写 王占国 叶小玲 陆大成

段树坤 钱家骏 陈涌海

刘训春 魏 珂 张 靖

王 圻 刘峰奇

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会  
中国材料研究学会  
中国材料工程大典编委会







# 第1章 概述

半导体低维结构材料是一种人工晶体材料，通常由多层相同和不同半导体材料组成，作为纳米科学技术中重要组成部分，是研究1~100 nm空间尺度内电子运动和变化规律，以及在该特征尺度水平上对其加工制造和光电性能剪裁具有全新功能物质的科学技术。所谓“全新功能”指的是块体材料所不具备的功能，本书则主要指基于量子特性的功能。半导体低维结构材料及其器件应用是半导体纳米科学技术中的重要组成部分，其量子特性来自纳米尺寸空间里电子受到的量子尺寸约束作用。

## 1 半导体低维结构的定义

维是几何学及空间理论的一个基本概念，构成空间的每一个因素（如长、宽和高）叫做一维，普通的空间是三维的，理想的平面是二维的，直线是一维的，而理想的点则是零维的。纳米半导体材料，也称之为半导体低维结构材料或量子工程材料，通常是指除三维块体材料外的二维（2D）半导体超晶格、量子阱材料，一维（1D）半导体量子线和零维（0D）半导体量子点材料。在超晶格、量子阱材料中，载流子仅在与生长平面垂直的方向上的运动受到约束，而在其他两个生长平面内的方向的运动则是自由的；所谓约束是指材料在这个方向上的特征尺寸与电子的德布罗意波长（ $\lambda_d = h/\sqrt{2m^*E}$ ，其中 $h$ 是普朗克常数， $m^*$ 是电子的有效质量；GaAs导带边附近的电子能量约为0.1 eV时，对应的电子德布罗意波长 $\lambda_d$ 约为20 nm）或电子的平均自由程（ $L_{2DEG} = \frac{h\mu}{q}\sqrt{2\pi n_s}$ ，其中 $L_{2DEG}$ 和 $\mu$ 分别是二维电子气（2DEG）中电子的平均自由程和电子迁移率， $n_s$ 是2DEG的面密度， $q$ 是电子电荷）相比拟或更小时，电子沿这个空间方向不能自由运动，即它在这个方向运动的能量是量子化的。一维量子线材料，是指载流子仅在一个方向可以自由运动，而在另外两个方向的运动受到约束；零维量子点材料，是指载流子在三个方向上运动都要受到约束的材料体系，载流子在三个维度上运动的能量都是量子化的。不同维度的半导体材料及其相应的电子态密度函数分别如图7.1-1和2.3.3节中的图7.2-27所示。

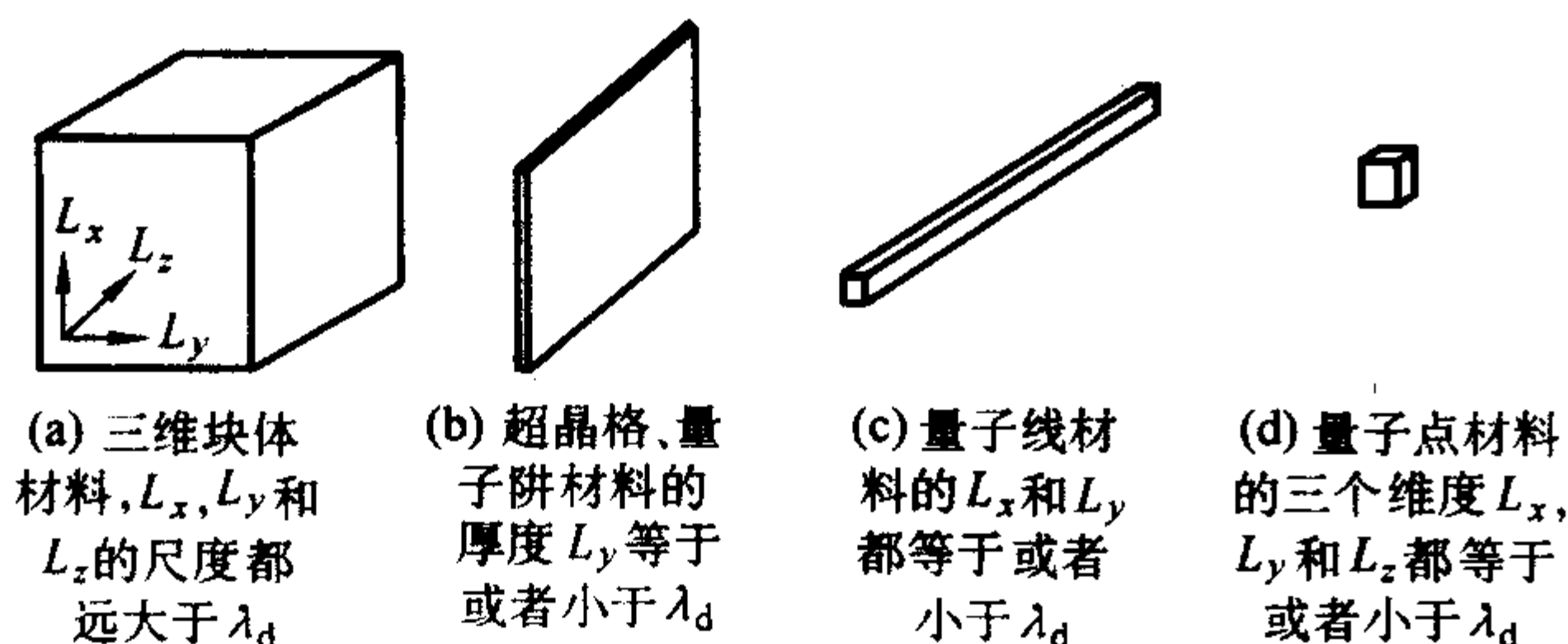


图 7.1-1 不同维度的半导体材料及其相应的电子态密度函数

下面我们将会看到，正是由于纳米材料所特有的电子态密度函数分布，才使它们具有块体材料所没有的许多优异性能，成为新型量子器件研制的理论基础。

## 2 半导体低维结构材料的基本特性

半导体低维结构材料是一种人工可改性的（通过能带工程实施）新型半导体材料，具有与三维块体材料截然不同的优异性能。随着材料维度的降低和材料结构特征尺寸的减小（ $\leq 50$  nm），量子尺寸效应，量子隧穿效应，库仑阻塞效应，

量子干涉效应，多体相关和非线性光学效应以及表面、界面效应等都会表现得越来越明显，这将从更深的层次揭示出半导体低维结构材料所特有的新现象、新效应，构成了新一代量子器件的基础。如基于量子效应的微/纳电子器件和光电子器件分别以其固有的超高速、超高频、超高集成度、高效、低功耗和极低阈值电流密度、极高量子效率、极高调制速度、极窄线宽和高的特征温度以及微微焦耳平均功耗等特点，在未来纳米电子学、光子学和光电集成等方面有着极其重要的应用前景，极有可能触发新的技术革命，受到世界各国政府、科学家和有眼光的企业家的重视。

从20世纪70年代以来，以分子束外延（MBE）、金属有机物化学气相淀积（MOCVD）等为代表的先进薄层材料生长技术，超精细原子加工和电子束光刻技术等不断发展、完善与进步，以及随后发展起来的应变自组装半导体量子点、量子线生长技术等，为半导体低维结构材料的生长、制备和量子器件的研制创造了条件。目前，超晶格、量子阱材料的工业生产制备技术已很成熟，基于它的量子器件如高电子迁移率晶体管（HEMT）、双异质结晶体管（HBT）和量子阱激光器（QWLD）等在光纤通信和移动通信领域得到了广泛的应用，并已形成了高技术产业。随着应变自组织外延生长技术的发展和成熟，已经很容易获得大量高性能应变自组织量子点和量子线结构材料。目前长波长（1.3 μm）量子点激光器在阈值电流密度和特征温度等性能方面已经展现出了比传统InP基长波长量子阱激光器更为优异的指标，量子点红外探测器的研制也取得了突破性进展，展示了良好的应用前景。下面将对半导体低维结构材料所特有的量子效应作扼要的介绍。

### 2.1 量子尺寸（约束）效应

1970年江琦和朱兆祥在寻找负微分电阻新器件时，提出了超晶格的概念。他们设想，如果把两种晶格匹配很好、但禁带宽度不同的半导体材料（如GaAlAs和GaAs等）交替生长成周期结构，则会在生长轴方向产生一个附加周期，由于这个周期比天然材料的晶格常数大许多倍，故称为超晶格。1971年，卓以和首先利用分子束外延（MBE）技术，生长出GaAlAs/GaAs这种周期结构。超晶格概念的提出和超晶格结构材料的生长实现，不仅推动了半导体物理和材料科学的发展，而且以全新的概念改变着光电器件的设计思想，使半导体器件的设计与制造从过去的所谓“杂质工程”发展到“能带工程”，为研制光电性质“可剪裁”的新型量子器件打下了基础。图7.1-2是AlGaAs/GaAs/AlGaAs超晶格、量子阱结构导带和价带边的空间变化示意图。GaAlAs势垒层和GaAs势阱层的禁带宽度和层厚分别用 $E_g$ 、 $E_g$ 和 $L_b$ 、 $L_w$ 表

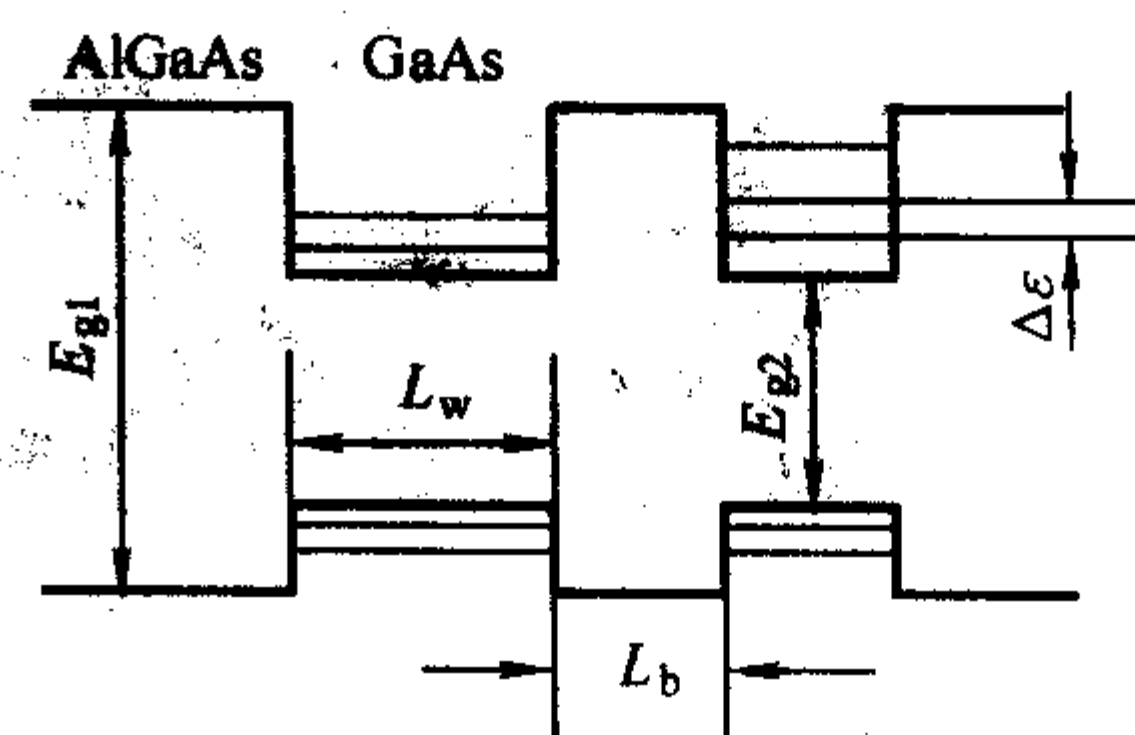


图 7.1-2 AlGaAs/GaAs/AlGaAs 超晶格、量子阱结构导带和价带边能带示意图



示。若  $L_b$  足够厚, 处于相邻阱中的电子和空穴的波函数之间无重叠, 即两者之间没有相互作用, 仍保持其各自的分离能值, 称这种量子结构为量子阱。相反, 若势垒层  $L_b$  很薄, 相邻阱中电子和空穴的束缚能级相互耦合形成微带, 则称之为超晶格结构。

我们知道, 当量子阱的宽度  $L_w$  等于或小于电子的德布洛意波长  $\lambda_d$  时 (对硅和 GaAs 等半导体材料,  $\lambda_d$  分别在几纳米到几十纳米之间), 处于量子阱中的电子沿量子阱生长方向的运动受到限制而不能自由运动, 这时, 电子的能态由块体材料的连续分布变为一系列的离散量子能级 (见图 7.1-2 中的虚线所示)。按量子力学计算, 量子能级间的能量差  $\Delta\epsilon$  与量子阱的宽度  $L_w$  的平方成反比。 $L_w$  越小,  $\Delta\epsilon$  越大, 即电子受约束的程度越强。通称纳米半导体材料中电子运动因受约束而出现的量子能级分裂、带隙增大等效应为量子尺寸 (约束) 效应。量子尺寸效应会导致材料的光、电、磁学等性质的显著改变。比三维块体材料大得多的低维激子束缚能和振子强度、量子约束斯塔克效应等为新一代量子器件 (如半导体量子阱、量子点激光器, 半导体光双稳器件和光调制器等) 的研制打下了理论基础。

## 2.2 量子隧穿效应

假定具有一定能量的粒子由势垒的左方向右方运动。在经典力学中, 只有能量大于势垒的粒子才能越过势垒运动到势垒的右方, 而小于势垒能量的粒子则被反射回去, 不能透过势垒。在量子力学中, 情况则不同, 考虑到粒子具有的波动性, 不仅能量大于势垒的粒子可越过势垒, 而且能量小于势垒的粒子也有一定的概率穿透势垒运动到势垒的右边。称能量小于势垒高度的粒子仍能穿透势垒的现象为量子隧穿效应 (见图 7.1-3)。量子隧穿的概率与势垒的高度、厚度和粒子的有效质量有关; 在共振隧穿中, 还与势阱的宽度、材料的能带结构有关。共振量子隧穿现象的实验证明是在超晶格、量子阱材料研制成功后的 1974 年, 由张立纲等在 GaAlAs/

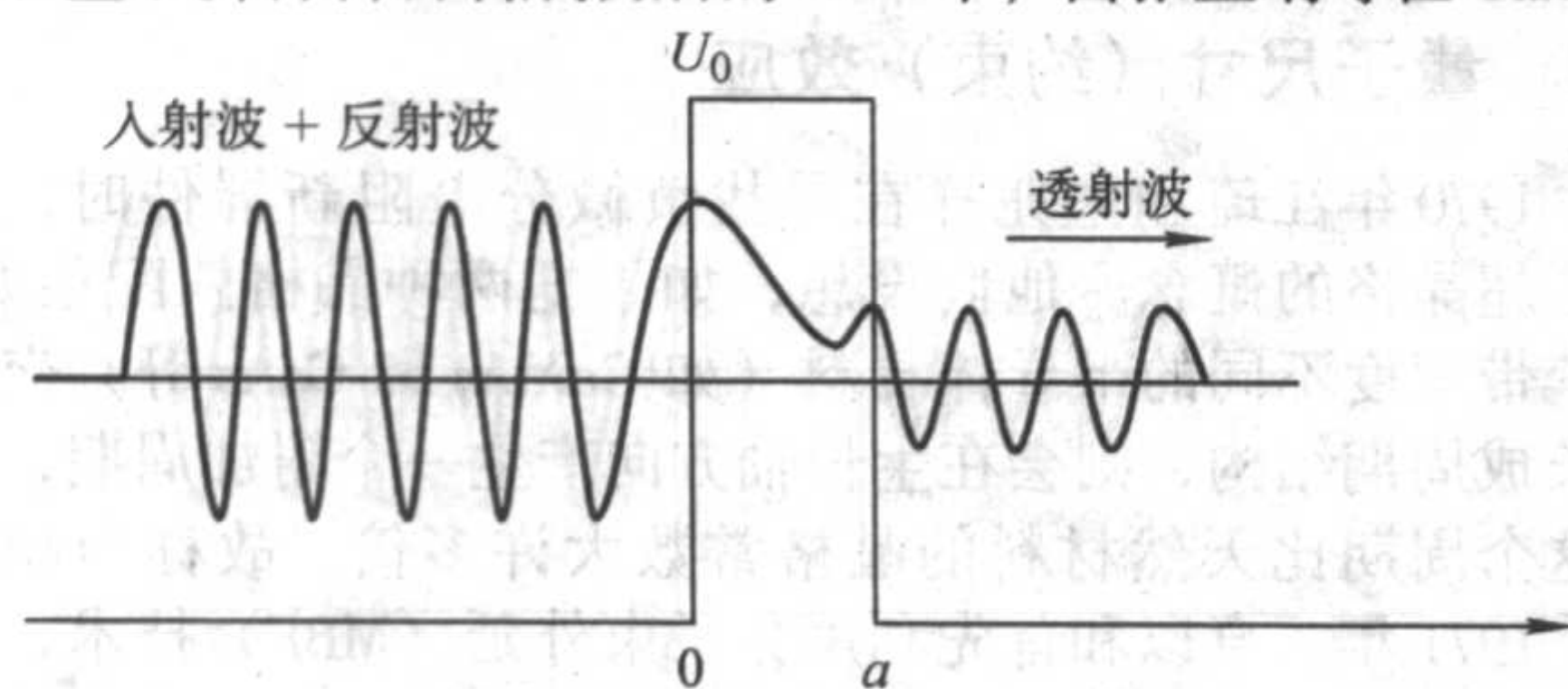


图 7.1-3 量子隧穿效应示意图

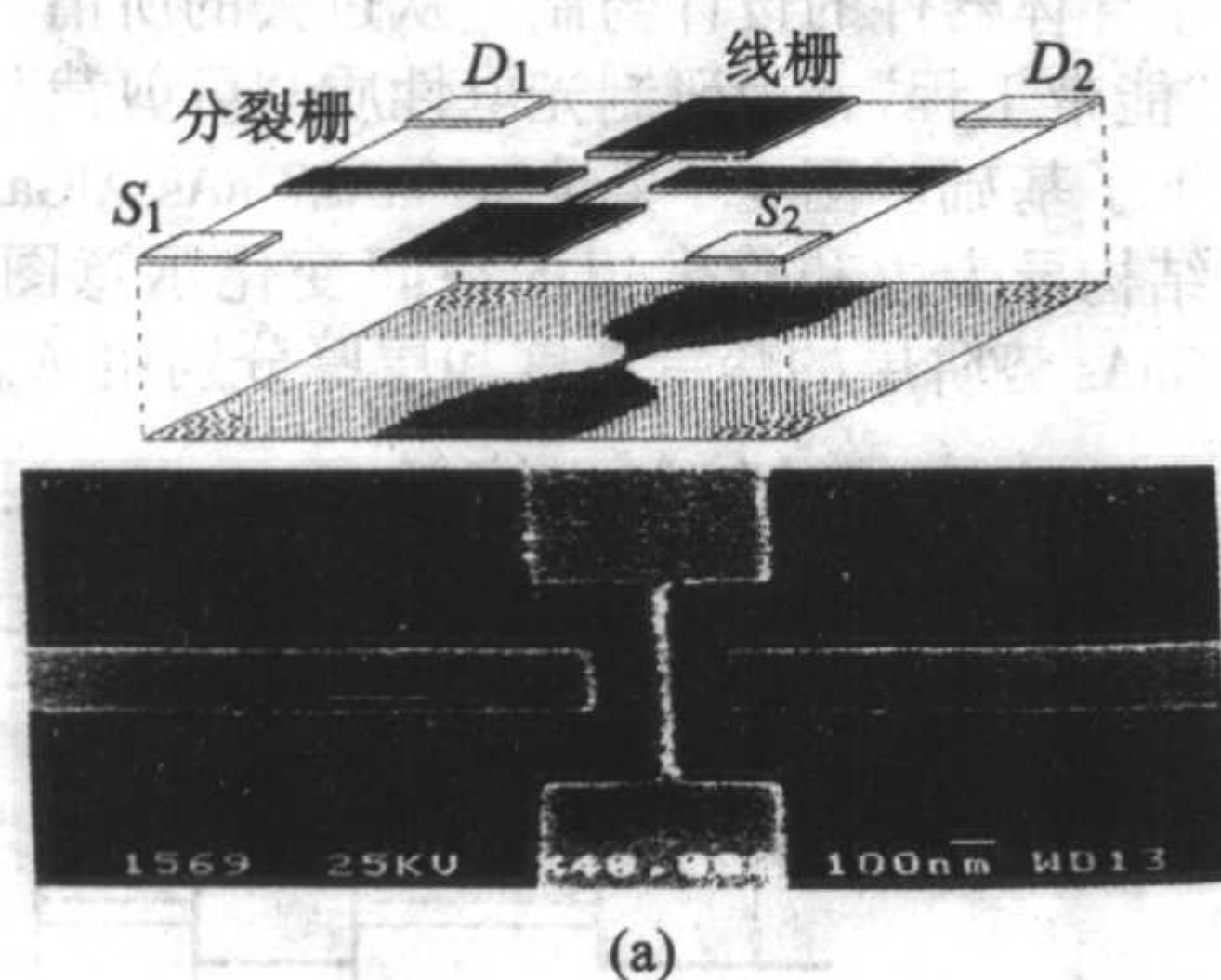


图 7.1-5 带有分裂栅的器件结构, 栅长和栅宽都比电子的平均自由程小 (a), 低温下测得的电导随门电压台阶式的变化曲线, 台阶高度为  $2e^2/h$  (b)

(由于被电子占据的子带  $N$  是整数, 且随通道的宽窄而变化, 故电导随电压成台阶式变化)

GaAs 双势垒结构中首先观察到的。基于量子隧穿效应的共振隧穿二极管、三极管及其集成在超高频振荡器和高速电路等方面有着重要的应用前景。

## 2.3 库仑阻塞效应

如果一个量子点与其所有相关电极的电容之和足够小 (如小于  $10^{-18}F$ ), 这时只要有一个电子进入这个量子点, 引起系统增加的静电能就会远大于电子热运动能量  $K_B T$ , 这个静电能将阻止随后第二个电子进入同一个量子点, 这种现象叫做库仑阻塞 (Coulomb blockade) 效应。在实验上, 可以利用电容耦合, 通过外加栅压来控制双隧道结连接的量子点体系的单个电子的进出。如果施加在双势垒结两端的电压小于某一个阈值电压, 栅电压为零时, 电子输运被禁止, 处于库仑阻塞状态; 当增加栅压直到一个电子可以隧穿到量子点上时, 即电源所做的功足以抵偿电子隧穿到量子点时导致的静电能增加, 库仑阻塞不起作用, 有电流流过器件; 继续增加栅压, 另一个电子隧穿进入量子点, 静电能的增加, 器件再次处于库仑阻塞状态, 无电流流过。如此反复, 库仑阻塞随由  $e/C_g$  ( $e$  为电子电荷,  $C_g$  为栅电容) 决定的栅压间隔周期而改变。可以期望, 双结的电导则随以  $e/C_g$  为间隔的栅压增加而振荡, 称为库仑阻塞振荡 (如图 7.1-4 所示)。在一定的栅压下, 提高源漏电压, 使量子点上对应的能态数增加, 通过量子点的电子数目随之增加, 源漏电流随源漏电压阶梯上升, 即通常所说的库仑台阶 (如图 7.1-5 所示)。基于库仑阻塞效应可以制造多种量子器件, 如单电子器件和量子点旋转门等。单电子器件不仅在超大规模集成电路制造上有着重要的应用前景, 而且还可用于研制超快、超高灵敏静电计, 其分辨率可以高达  $1.2 \times 10^{-5} e/H_e^{1/2}$ , 可用来检测小于万分之一的电子电荷的电量。

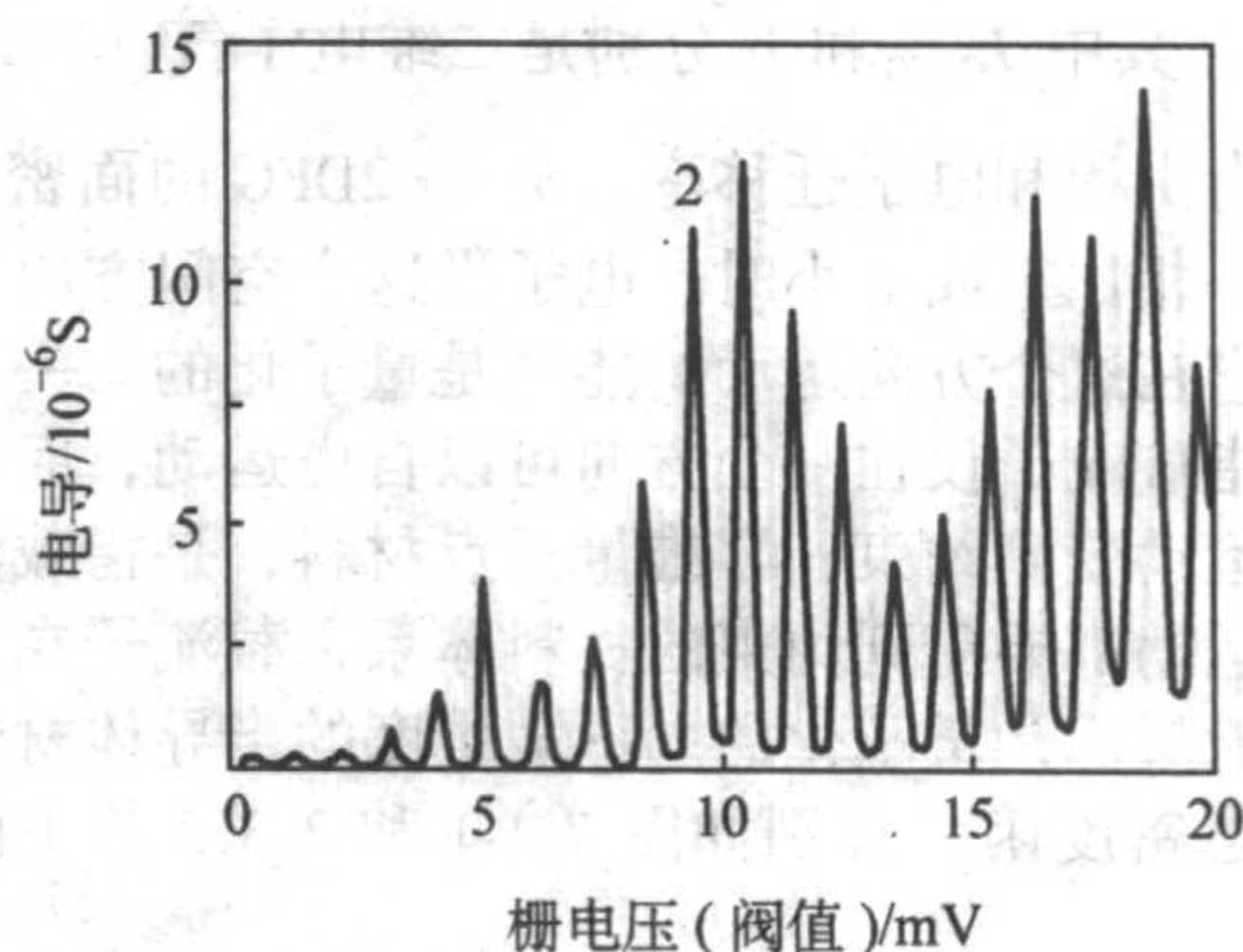
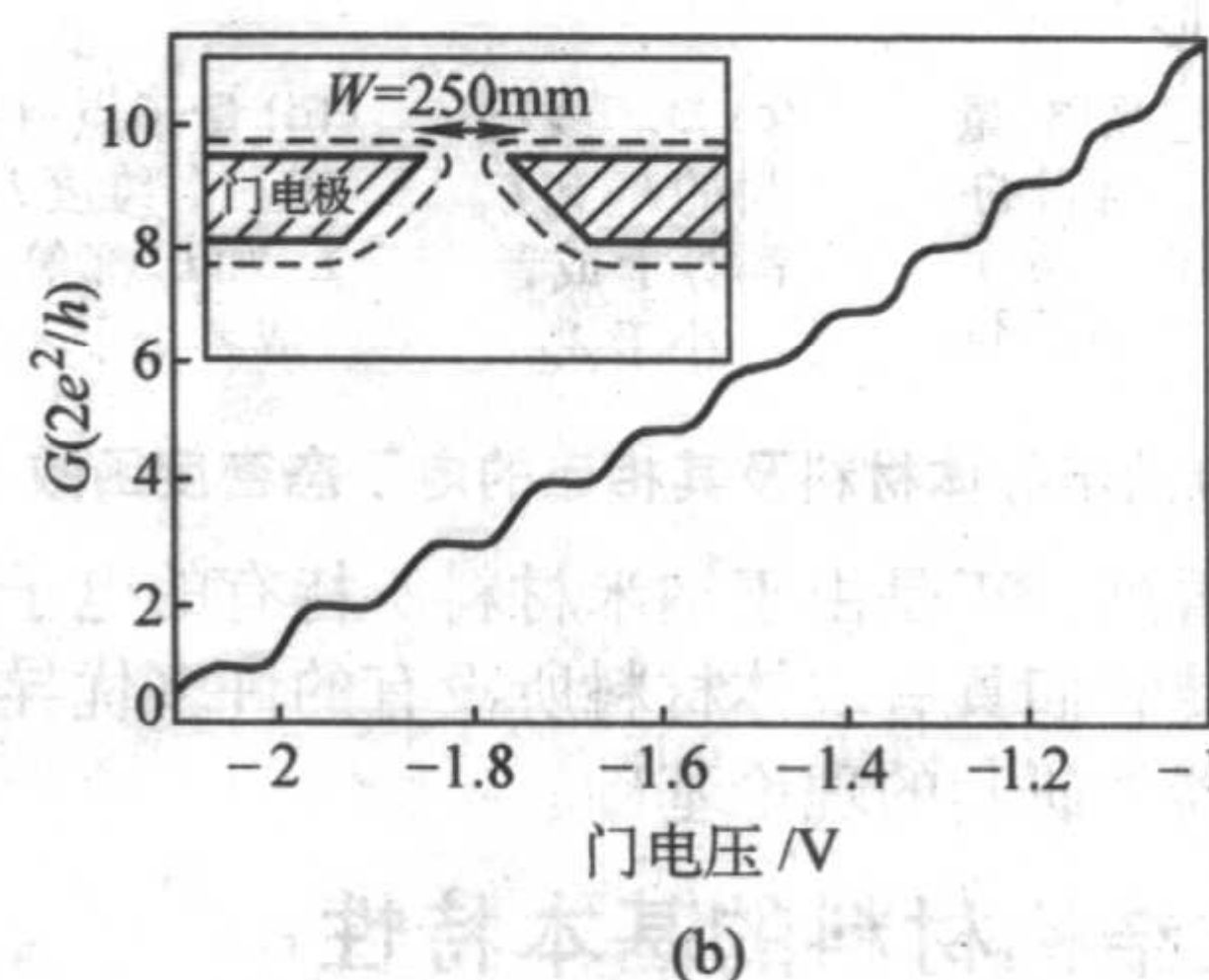


图 7.1-4 单电子晶体管 (SET) 的电导随栅压振荡示意图





## 2.4 量子干涉效应

由量子力学的基本原理得知,微观粒子具有波粒双重特性。电子波的位相是由它的相速度而建立起来的,相速度可以用电子的能量和动量之比来描述。具有相同相速度的两束波,在相遇时将总有一个固定的和可预测的相位关系,即使它们以不同的路径到达同一点时,也是如此,我们称这两束波的相位是相干的。相反,当两束中的任何一束波,在传输的过程中,它的相速度经历一个无序或不连续的改变,那么,在它们相遇时的位相也将是无序的。电子相速度的改变主要来自于电子在输运过程中受到的非弹性散射,这将导致电子的能量和动量的改变。

当样品的特征尺寸与电子的德布洛意波长相比拟或者更小时,在处理输运问题时则必须考虑电子的波动性。如果样品的特征尺寸等于或小于相位相干长度,也就是小于电子非弹性散射平均自由程,那么电子通过样品时只发生弹性散射,储存在电子波函数里面的信息不会被破坏,而只是发生一定的相移。电子从不同路径通过样品时发生弹性散射的情况不同,相位的积累也不同。实验表明,在声子的散射可以忽略的低温下(小于2 K),电子可保持相位相干的时间约为10 ps,相应的电子相位相干长度约为0.7  $\mu\text{m}$ 。显然,要保持电子的相位相干,量子器件的临界尺寸应远小于1  $\mu\text{m}$ 。利用电子相位相干效应,可制造多种量子器件,如量子干涉晶体管,它有着高速和高增益的优越性能,但在目前工艺技术条件下,要实现器件的室温工作,尚需时日。

## 2.5 二维电子气和量子霍尔(Hall)效应

在高纯 GaAs 衬底上,用分子束外延技术生长一层掺硅的 N 型  $\text{Ga}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{As}$ , 形成所谓的“II”型超晶格,其特点是两种半导体材料的带隙完全交叠,两者导带底和价带顶的能量不连续值(带阶)分别为  $\Delta E_c$  和  $\Delta E_v$ , 其中  $\Delta E_v$  反号,带阶主要在导带。对  $x=0.7$  的  $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$  体系,  $\Delta E_c$  大约为 300 meV。显然,来自 N 型  $\text{Ga}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{As}$  中电离施主的电子将流向 GaAs 一侧;由于  $\text{GaAlAs}/\text{GaAs}$  界面的不连续性,加之电离杂质的空间电荷效应,在靠近 GaAs 界面处形成三角量子阱,杂质电子在阱中形成二维电子气 2DEG (如图 7.1-6 所示)。局限在三角势阱中的电子,在平行于界面的平面内( $x, y$ )的运动是自由的,而在垂直于界面方向( $z$ )的运动则因受到约束,形成一系列分立的量子能级  $E_1, E_2, E_3, \dots$  (如图 7.1-6 所示)。处于界面三角势阱中的二维电子气,在空间上与 GaAlAs 中的电离施主隔开,有时还在 GaAs 和掺杂 GaAlAs 之间生长一薄层不掺 GaAlAs 的隔离层,这样使掺硅 GaAlAs 层中的电离施主对沟道中电子的散射进一步减弱,从而使 2DEG 的电子迁移率增高,尤其在低温下,由于晶格散射作用的减弱,低温(0.3 K)电子迁移率可以高达 2 千万  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ! P-GaAlAs/GaAs 二维空穴气 4.2 K

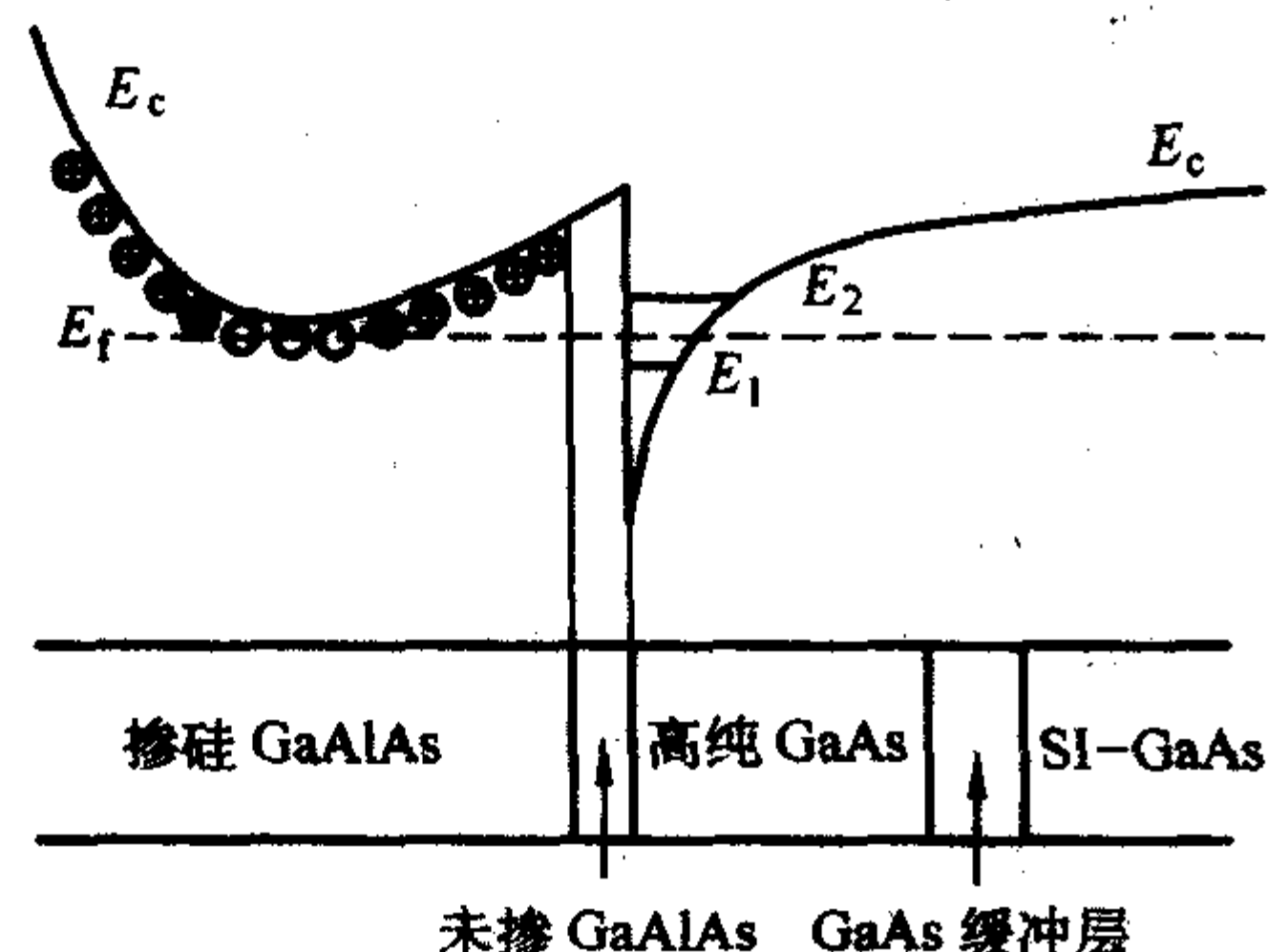


图 7.1-6 GaAlAs/GaAs 二维电子气样品结构(下)和导带结构示意图(上)

空穴迁移率也达到了  $1.0 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。基于二维电子气结构材料所具有高电子迁移率特性,已经研制出多种新型超高速、超高频微电子器件和电路,并得到了广泛应用。

二维电子气最早是在硅 MOS 场效应晶体管器件上实现的,在硅(Si)和  $\text{SiO}_2$  界面可形成 Si 反型层,这个反型层对电子来说,就像一个势阱,电子只能在层平面内运动,其(二维电子气)浓度可由栅压调控。随后,人们对二维电子气在磁场下的量子输运行为进行了大量的实验和理论研究,发现了磁阻随栅压周期地振荡,称之为舒布尼可夫-德哈斯(Shubnikov-de Haas)振荡。1980 年,克利青(von Klitzing)等在测量 MOS 器件 Si/SiO<sub>2</sub> 界面反型层中二维电子气的霍尔效应时,发现随 MOS 器件栅压改变的霍尔电阻按  $h/ne^2$  量子化(其中  $n$  为正整数),出现霍尔电阻平台,其绝对数值在  $10^{-8}$  精度内,只与普朗克常数  $h$  和电子电荷  $e$  相关,称之为量子霍尔效应。克利青也为此获得 1985 年诺贝尔物理学奖。随后在调制掺杂异质结上,改变磁场测得的霍尔电阻与上述量子霍尔效应的典型现象是一致的。至于为什么会出现平台是一个很费解的问题,目前一般公认,量子霍尔平台是由于存在界面的无序势使朗道能级展为窄带,在其上下边形成局域态而导致的。

## 3 半导体低维结构的制备技术

目前成熟的半导体低维结构材料制备技术主要包括分子束外延(MBE)和金属有机化学气相外延(MOCVE)等外延生长技术,先进的外延生长技术不但可以制备量子阱和超晶格材料,还可以通过应变自组织生长方法制备高性能的量子点和量子线结构材料。另外在半导体量子点和量子线结构制备方面,还可以采用半导体微结构材料生长和精细加工相结合的办法来制备。下面对这些制备技术进行一些简单介绍。

### 3.1 分子束外延(MBE)技术

MBE 技术本质上是在超高真空条件下,对分子或原子束源和衬底温度加以精密控制的薄膜蒸发技术。MBE 设备主要由超高真空生长系统,生长过程的控制系统和监测、分析仪器等组成。通常认为,MBE 材料生长机理与建立在热力学平衡条件下的液相外延(LPE)等技术不同,就是说分子或原子束在衬底上发生的过程是受动力学支配的。但实验研究结果表明,MBE 生长过程实际上是一个具有热力学和动力学同时并存、相互关联的过程,只有在由分子束源产生的分子(原子)束不受碰撞地直接喷射到受热的洁净衬底表面,在表面上迁移、吸附或通过反射或脱附过程离开表面,而在衬底表面与气态分子之间建立一个准平衡区,即使晶体生长过程接近于热力学平衡条件,才能生长出高质量的材料。

MBE 设备中常配置反射高能电子衍射仪(RHEED)用以提供表面再构,显微结构信息和实现单原子层控制生长等;四极质谱仪(QMS)对生长室残留气体成分进行检测和真空检漏;俄歇电子能谱仪(AES)和离子计则分别用来对衬底表面化学成分进行分析和对原子或分子束流进行校准。MBE 较低的生长速率和喷射源束流的精确控制有利于获得超薄层和单原子层界面突变的异质结构,通过对合金组分和杂质浓度的控制,可实现对其能带结构和光电性质的“人工剪裁”,从而制备出各种复杂势能轮廓和杂质分布的超薄层微结构材料。MBE 还有利于同其他微细加工技术,如超微细离子注入技术,扫描隧道电镜(STM)技术,电子束曝光技术和反应离子刻蚀及其图形化生长技术相结合,以期实现近年来很受重视的纳米半导体量子线、量子点材料的制备。

目前,除研究型的 MBE 外,每炉可生产 4 in × 6 in, 9 in × 4 in 或 45 in × 2 in 片的生产型的 MBE 设备也有商品出售。用该技术生长制备的半导体超晶格、量子阱材料,已广泛地



用于光电子、微电子器件和电路的制造。

### 3.2 金属有机物化学气相淀积 (MOCVD) 技术

MOCVD 或 MOVPE 是和 MBE 同时发展起来的另一种先进的外延生长技术。MOCVD 是用氢气将金属有机化合物蒸气和气态非金属氢化物经过开关网络送入反应室加热的衬底上,通过热分解反应而最终在其上生长出外延层的技术。它的生长过程涉及气相和固体表面反应动力学、流体动力学和质量输运及其二者相互耦合的复杂过程。MOCVD 是在常压或低压 (Torr 量级) 下生长的,氢气携带的金属有机物源 (如三甲基铝、镓和铟等) 在扩散通过衬底表面的停滞气体层时会部分或全部分解成 III 族原子,在衬底表面运动迁移到合适的晶格位置,并捕获在衬底表面已热解了的 V 族原子,从而形成 III-V 族化合物或合金。在通常温度下, MOCVD 生长速率主要是由 III 族金属有机分子通过 (边界层) 停滞层的扩散速率来决定的。一般来说,为了得到较好质量的外延层,生长条件要选在生长速度的扩散控制区进行,也就是说外延生长是在准热力学平衡条件下进行的。

MOCVD 的主要优点是适合于生长各种单质和化合物薄膜材料,特别是蒸气压高的磷化物,高  $T_c$  超导氧化物及金属薄膜等;另外, MOCVD 用于生长化合物的各组分和掺杂剂都是气态源,便于精确控制及换源无需将系统暴露大气,加之生长速率较 MBE 大以及单温区外延生长,需要控制的参数少等特点,使 MOCVD 技术有利于大面积、多片的工业规模生产。目前工业生产型 MOCVD 设备已用于生产,每炉可生长 5 in × 10 in 或 25 in × 4 in 或 95 in × 2 in 片的设备也已研制成功。MOCVD 技术的弱点除 MO 源和氢化物易燃、毒性大、化学污染需倍加防范外,较高的生长温度会使材料纯度和界面质量与 MBE 相比要差。

类似的技术还有化学束外延 (CBE)、金属有机化合物分子束外延 (MOMBE) 和气态源分子束外延 (GSMBE)。这二者与 CBE 不同,都使用部分固态源。

### 3.3 半导体微结构材料生长和精细加工相结合的制备技术

利用 MBE 或 MOCVD 等技术首先生长半导体微结构材料,如 AlGaAs/GaAs 2DEG 材料等,进而结合高空间分辨电子束曝光直写,湿法、干法刻蚀或聚焦离子束注入隔离制备半导体量子线和量子点结构。利用这种技术,原则上可产生最小特征宽度为 10 nm 的结构,并已制成具有二维和三维约束效应的纳米量子线、量子点及其阵列。这种方法的优点是图形的几何形状和密度 (在分辨率范围内) 可控;其缺点是图形实际分辨率不高 (因受电子束背散射效应等影响,一般在几十纳米),横向尺寸远比纵向尺寸大;边墙 (辐射,刻蚀) 损伤、缺陷引入和杂质沾污使器件性能变差以及曝光时间过长等。图 7.1-7 是 MBE 生长 AlGaAs/GaAs/AlAs 非对称量子阱结构结合磁限制微波等离子体反应刻蚀工艺制备的量子点阵列的 SEM 照片。

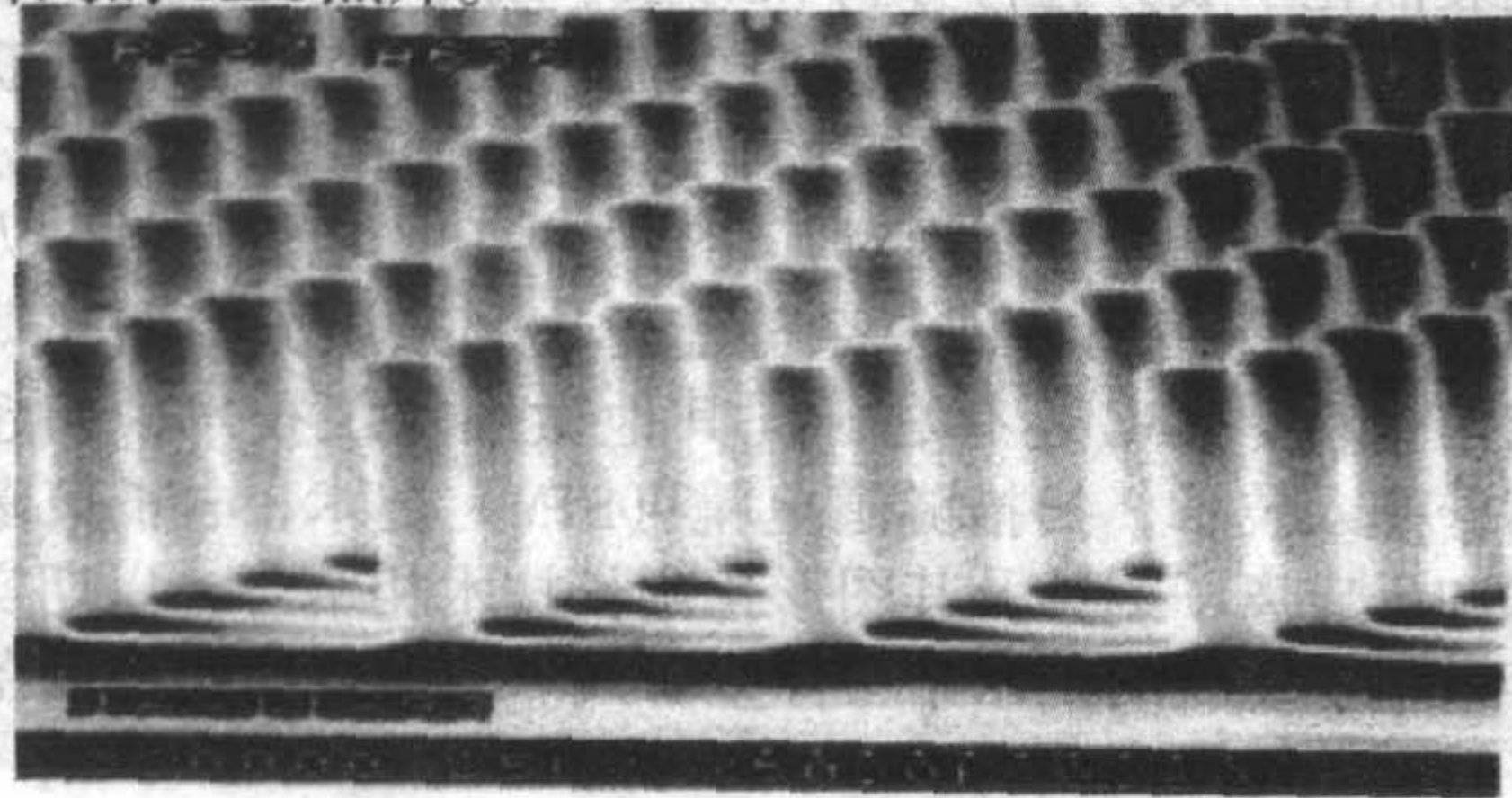


图 7.1-7 AlGaAs/GaAs/AlAs 非对称结构的 100 nm 量子点阵列扫描电镜 (SEM) 照片

### 3.4 应变自组装纳米半导体结构生长技术

异质结外延生长过程中,根据异质结材料体系的晶格失配度和表面、界面能不同,存在着三种生长模式,即晶格匹配材料体系的二维层状 (平面) 生长的 Frank-Van der Merwe 模式;大晶格失配和大外延层表面能的材料体系的三维岛状生长的 Volmer-Weber 模式;介于上述二者之间的先层状生长进而过渡到岛状生长的 Stranski-Krastanow (SK) 模式。

应变自组装量子点 (线) 结构材料的制备是利用 S-K 生长模式,它主要用于描述具有较大晶格失配,而界面能较小的异质结构材料生长行为。S-K 模式生长的初始阶段是二维平面生长,通常只有几个原子层厚,称之为浸润层 (Wetting layer)。随着浸润层厚度的增加,应变能不断积累,当浸润层厚度达到某一个临界厚度  $t_c$  时,外延生长过程则由二维平面生长向三维岛状生长过渡 (实验上,对应于反射高能电子衍射的花样由条状向点状变化)。三维岛状生长初期,形成的纳米量级尺寸小岛周围是无位错的。若用禁带宽度较大的材料将其包围起来,小岛中的载流子将受到三维限制。小岛的直径一般为几十纳米,高约几个纳米,通常称为量子点。在生长的单层量子点 (线) 基础上,重复上述的生长过程可获得量子点 (线) 超晶格结构。用 MBE 技术生长量子点时,可用反射高能电子衍射仪通过衍射斑点形状的变化 (由线状到点状) 直接控制量子点的形成。这种方法的缺点是,由于量子点在浸润层上的成核是无序的,故其形状、尺寸、分布均匀性,密度和有序性难以控制。

## 4 半导体低维结构材料的评价技术

半导体晶体材料的质量通常用晶格结构的完整性、晶体的纯度和均匀性来表征。如果是同质外延材料,还需对外延层厚的均匀性、表面形貌及缺陷密度和背景杂质浓度, N 型和 P 型杂质掺杂范围及掺杂均匀性和合金组分均匀性等进行评价。对超晶格微结构材料还必须了解其界面平整度 (合金组分涨落,原子互扩散等) 和晶格失配度等参数。上述的有关参数可用现代的测试分析手段,如扫描电子显微镜 (SEM), X-射线双晶衍射 (DXRD), Hall 系数,电子探针 (EBP), 二次离子质谱 (SIMS), 俄歇电子能谱 (AES), 电容-电压法 (C-V), 光致发光 (PL) 和透射电子显微镜 (TEM) 等来获得,同时也可用器件性能来验证。本书的第 4 章将专门阐述有关的测试和表征技术。值得指出的是,对于新发展起来的量子点和量子线结构材料,许多反映块体材料或薄层材料宏观平均性质的实验技术已经不再适合,需要发展新的具有纳米尺度空间分辨的测试分析技术。这里仅对近年来刚发展起来的近场光学显微镜 (SPM) 和显微拉曼光谱技术进行简单介绍。

### 4.1 近场光学显微镜

近场光学显微镜是在扫描探针显微镜 (扫描隧道显微镜和原子力显微镜) 技术基础上发展起来的,它与常规的显微镜不同,不受常规光学显微镜受光衍射极限 (最小光束直径  $\approx \frac{\lambda}{2}$ ) 的限制。以图 7.1-8 近场光学显微镜 (左) 为例,其结构是由激光器和光纤探针构成的局域光源,带有微动装置的样品台和由显微镜物镜等构成的光学放大系统三部分组成。采用具有纳米尺度大小的局域光源,在纳米尺寸的近场距离内按设定要求逐点扫描照射被测样品,来自样品的局域光信号由显微物镜放大并经光电倍增管接收和计算机图像处理,将来自样品各点的局域光信号复原为样品的图像。扫描光子隧道显微镜是另一类的近场光学显微镜,如图 7.1-8 (b) 所示。这里采用的照明光源与上述的近场光学显微镜不



同,而是与传统的显微镜所用光源相似,也用扩展光源在远场照明,但用暗场照明方式,传统的光学仪器的镜头被细小的光学探针所代替,其探针尖端的孔径远小于光的波长。将这样的探针放置在距样品表面一个波长以内,可以探测到仅仅存在于表面的非辐射场内的丰富的有关材料表面精细结构的信息。这种近场光学显微镜是由探针,信号采集及处理,探针样品间距  $z$  方向的反馈控制,  $x$ - $y$  扫描和图像处理组成。近场光学显微镜的探针与 STM 中的金属探针和 AFM 的悬梁探针不同,它一般采用介电材料,尖端尺寸在  $10 \sim 100 \text{ nm}$ ,可以用来发射和收集光子,尺寸小和高的光通过率是关键。近场光学显微镜的核心是光学探针,顶端开小孔的镀膜光纤探针分辨率的理论极限是  $12 \text{ nm}$ ,商用近场光学显微镜的光纤探针的分辨率已达  $20 \text{ nm}$  左右;Fischer 等建议用四面体进行导光并在其一个顶端形成局域光源的无孔导光探针,这种导光探针的试验和理论都证明其分辨率可达  $1 \sim 10 \text{ nm}$ 。通过光导纤维有可能实现具有纳米量级的光束直径光源,在低温条件下,利用这种光源结合高灵敏的光探测器,可实现对单个量子点光学性质进行研究。低温近场光谱仪已成功用于研究尺度为几十纳米的量子线发光,单个或多个量子阱发光光谱和表面发光的微区不均匀性等。可以预料,这种技术也将在研究量子点、量子线、多孔硅和表面缺陷与位置等方面发挥作用。

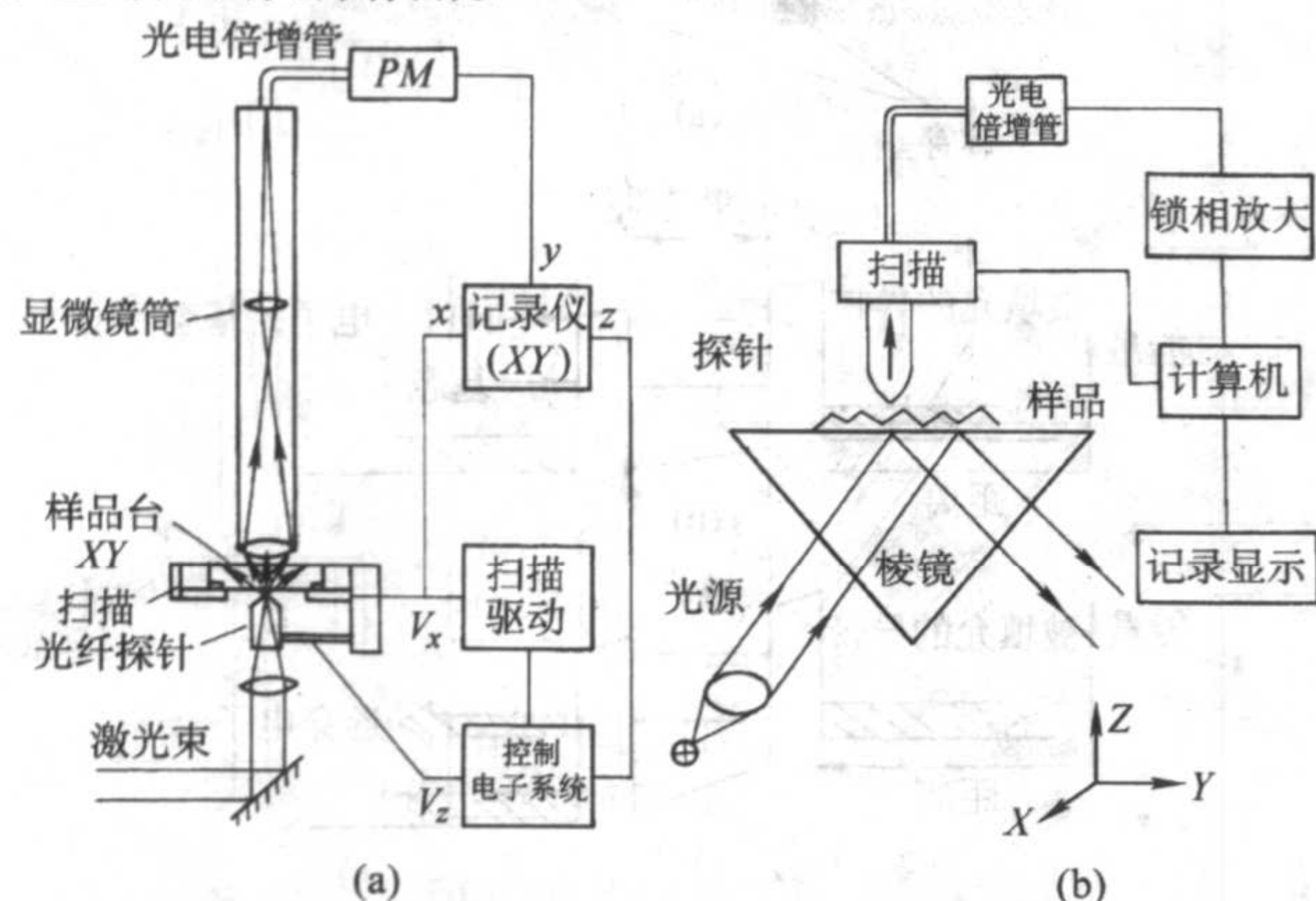


图 7.1-8 近场光学显微镜 (a) 和扫描光子隧道显微镜 (b)

## 4.2 显微拉曼光谱技术

当入射光子与物质相互作用时,会把一部分能量交给物质,或从物质得到一部分能量,交出或得到的能量就等于散射系统两定态之间的能量差,这种入射光子的能量(波长)

发生改变的散射现象是印度科学家 C.V. 拉曼 (C.V. Raman) 于 1928 年首先观察到的,故称之为拉曼散射 (Raman Scattering)。拉曼散射与瑞利弹性散射不同,它是非弹性散射,一般拉曼散射引起波数的改变大约在  $10 \sim 4000/\text{cm}$  之间。向长波方向移动的拉曼散射称为斯托克斯散射,向短波方向移动的拉曼散射则称为反斯托克斯散射。拉曼光谱的光强一般很弱,仅为入射光强的  $10^{-4} \sim 10^{-8}$ ,测量困难,发展缓慢,只是在激光技术问世之后,才得到了迅速发展,并成为材料科学研究中的一个重要手段,广泛地用于固体元激发、材料组分与结构和材料表面界面性质等。由于拉曼光谱信号很弱,目前还不能采用高空间分辨的近场光学技术,仍使用传统的光学显微镜进行测量。

图 7.1-9 为显微拉曼光谱仪的基本结构,它主要包括光学显微系统、样品台、光谱探测系统和激发光源四个部分。高质量的光学显微物镜可以实现亚微米的空间分辨率,如果加上共焦装置可以实现  $200 \sim 300 \text{ nm}$  的纵向分辨率,横向分辨率也略有提高;样品台可以在  $x$ 、 $y$  和  $z$  三个方向进行扫描,扫描步长可以达到  $100 \text{ nm}$  以下,样品台也可以配置专门为显微镜设计的变温系统;光谱探测系统一般包括一个陷波滤波器用来滤除激发光源的散射光、一台低杂散光的光栅单色仪和探测器,探测器可以是多道的电荷耦合器件 (CCD),也可以是光电倍增管等单元器件;激发光源为激光器,视需要可以选用不同的波长。为保证激发光斑质量,激光束在进入显微系统之前经过了空间滤波(由显微物镜和针孔实现)。实际的系统中还有白光光源和目镜(图中未画出)以方便观察。显微拉曼光谱仪和显微荧光光谱仪的结构基本相同,所以目前商业显微光谱仪大多既可以进行光致发光测量也可以进行拉曼测量。

图 7.1-10 是一个应用显微拉曼光谱技术研究纳米材料

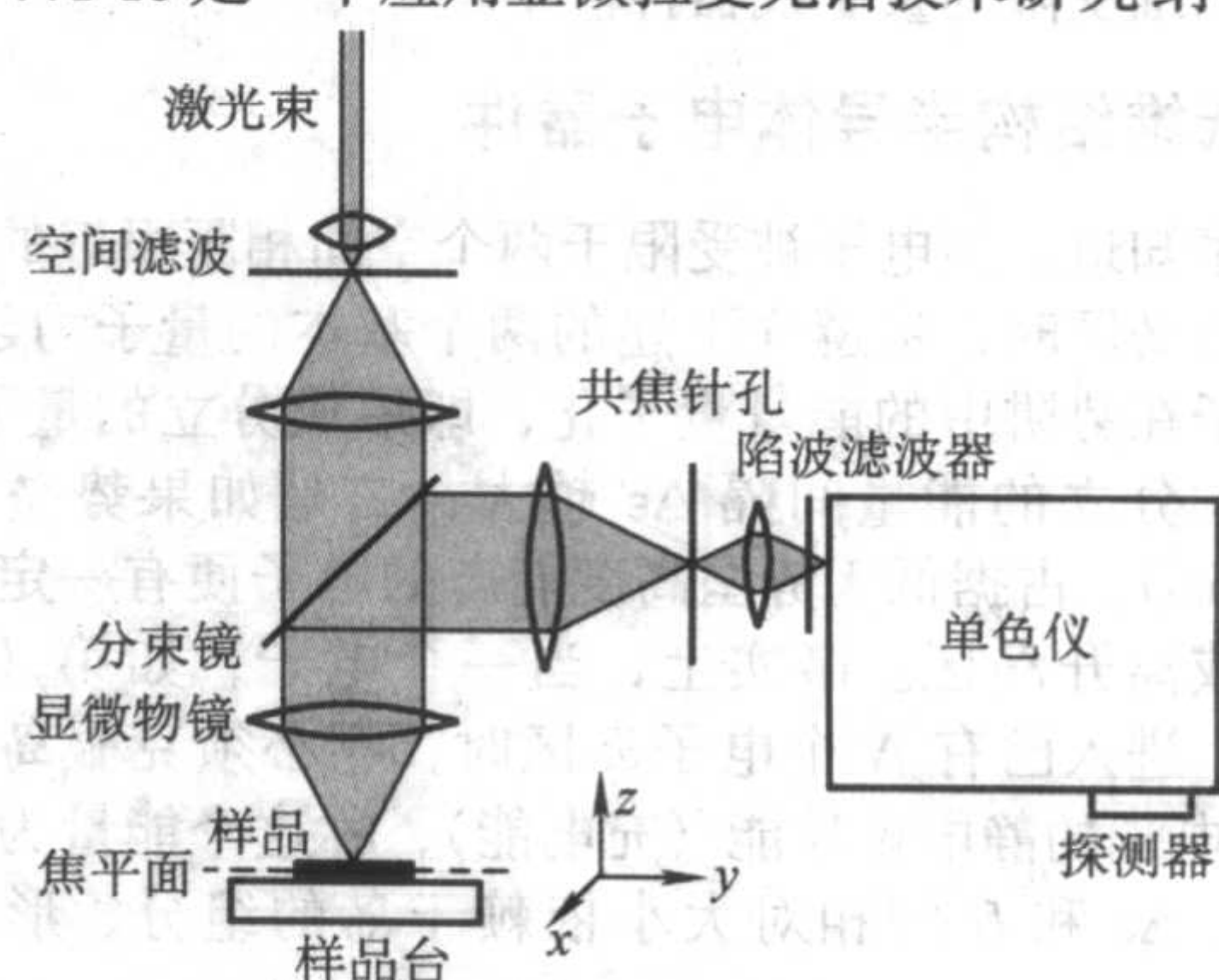
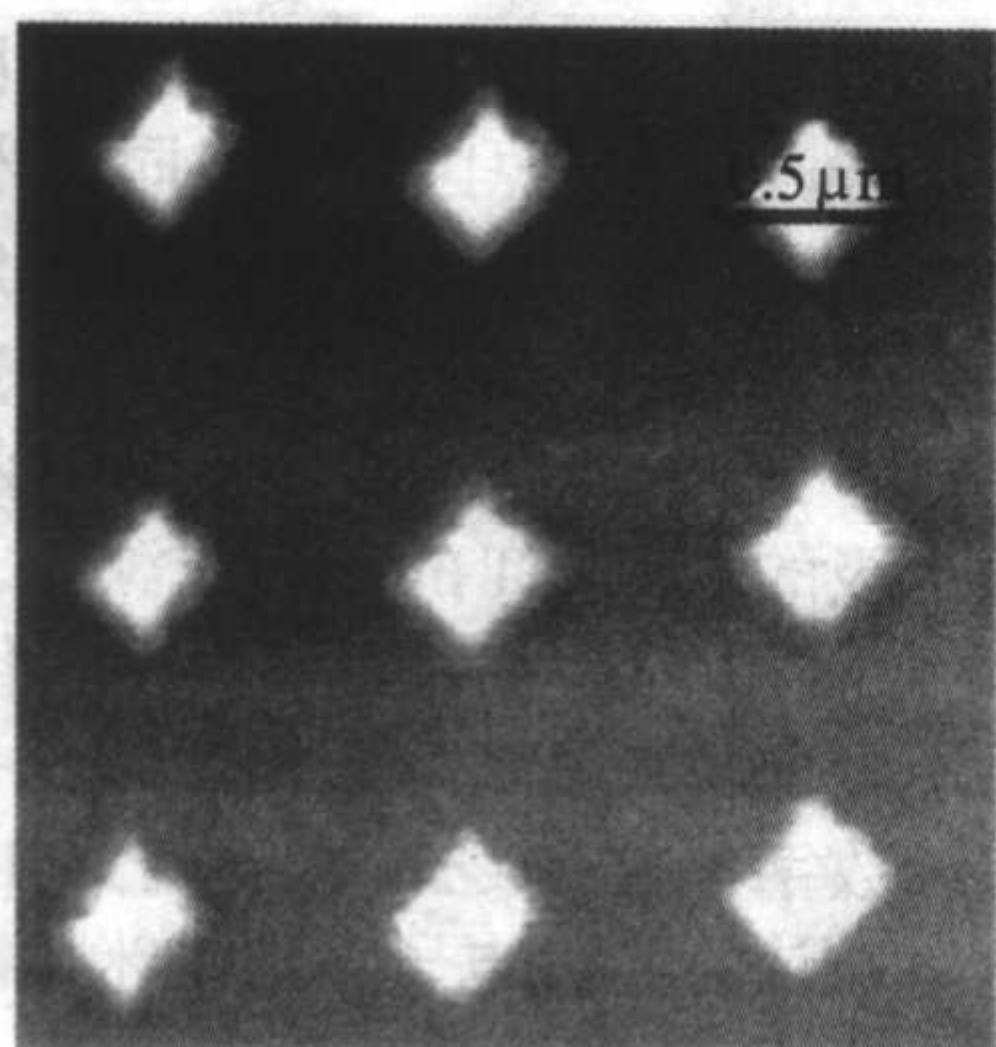
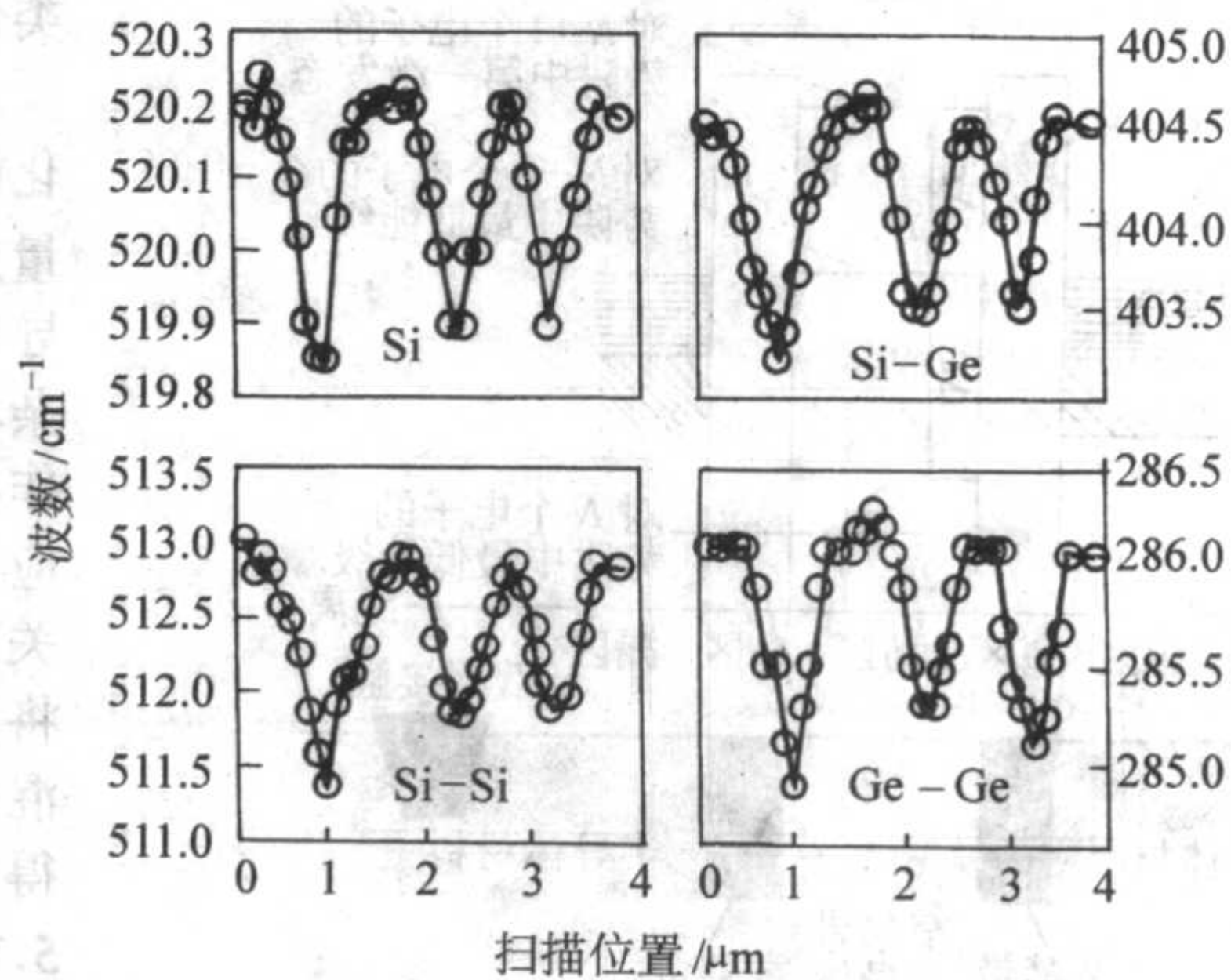


图 7.1-9 共焦显微拉曼光谱仪示意图



(a)



(b)

图 7.1-10 Si 衬底上液相外延 Ge 岛的 AFM 像 (a) 和来自 Si 衬底以及岛内 Si-Ge 键、Si-Si 键和 Ge-Ge 键的光学声子振动频率随扫描位置的变化关系 (b)



的结构性质的例子,其中图 7.1-10a 是在 Si 衬底上用液相外延方法生长 Ge 岛的 AFM 像。Ge 岛为平顶的金字塔形,其底边沿  $[110]$  和  $[1\bar{1}0]$  方向,平均底边宽度和平均高度分别为 700 nm 和 300 nm。使用共焦显微拉曼光谱仪在样品表面做一维横向扫描,扫描长度 4.5  $\mu\text{m}$ ,经过三个 Ge 岛,扫描步长为 100 nm,光斑直径约为 700 nm。图 7.1-10b 是 Si 衬底,岛内 Si-Ge 键和 Si-Si 键以及 Ge-Ge 键的光学声子振动频率随扫描位置的变化关系。通过测量 Ge 岛中某一位置三种化学键 Si-Si、Si-Ge 和 Ge-Ge 的拉曼频率,再结合这三个频率与 Ge 组分  $X_{\text{Ge}}$  以及应变  $\epsilon_{xx}$  ( $=\epsilon_{yy}$ )、 $\epsilon_{zz}$  的对应关系,就可以计算出这一位置的组分和应变了。另外,通过测量纳米晶峰位相对它的晶体材料峰位的偏移量,拉曼散射法还可用来测量纳米晶粒的粒径。

## 5 半导体量子器件

半导体量子器件包括电子和光电子器件,按照载流子在低维结构中受限的程度分为三类:一维受限的超晶格、量子阱器件,如 HEMT、量子阱激光器 (QWLD)、量子阱红外探测器和共振隧穿二极管 (RTD) 以及共振隧穿晶体管 (RTT) 等;二维受限的量子线器件;三维受限的量子点器件 (量子点激光器和单光子光源等) 和基于库仑阻塞效应的单电子器件,如单电子晶体管 (SET) 和单电子存储器 (SEM) 等。半导体量子器件的一个共同特征是它们至少有一个维度的尺寸在 100 nm 以下,由于量子尺寸约束效应,电子连续分布能级变成量子化的能级,由此引发一系列奇特的光电特性。目前得到应用的半导体量子器件主要是一维受限的超晶格、量子阱器件。有关超晶格和量子阱器件内容是本篇的重点,在第 5 章、第 6 章和第 7 章有详细介绍,下面简单介绍二维受限和三维受限的量子线器件。

### 5.1 低维结构半导体电子器件

大家知道,当电子被受限于两个空间相距很近的势垒之间的纳米岛区时,将遵守下述的两个基本的量子力学效应:一是电子在势阱中的能量量子化,即形成分立的量子能态,岛越小,分立的能量间隔  $\Delta\epsilon$  越大;二是如果势垒足够薄 (5~10 nm),占据低于势垒高度能态的电子便有一定隧穿概率进入或离开岛区。事实上,当一个电子,如第  $(N+1)$  个电子,进入已有  $N$  个电子岛区时,它必须克服岛上原有的  $N$  个电子的静电排斥能 (充电能),称这个能量为  $U$  (图 7.1-11)。 $\Delta\epsilon$  和  $U$  的相对大小依赖于岛的组分、形状和尺寸。量子力学计算表明: $\Delta\epsilon \propto \frac{1}{R_{\min}^2}$ ,  $R_{\min}$  为岛的最小尺寸;

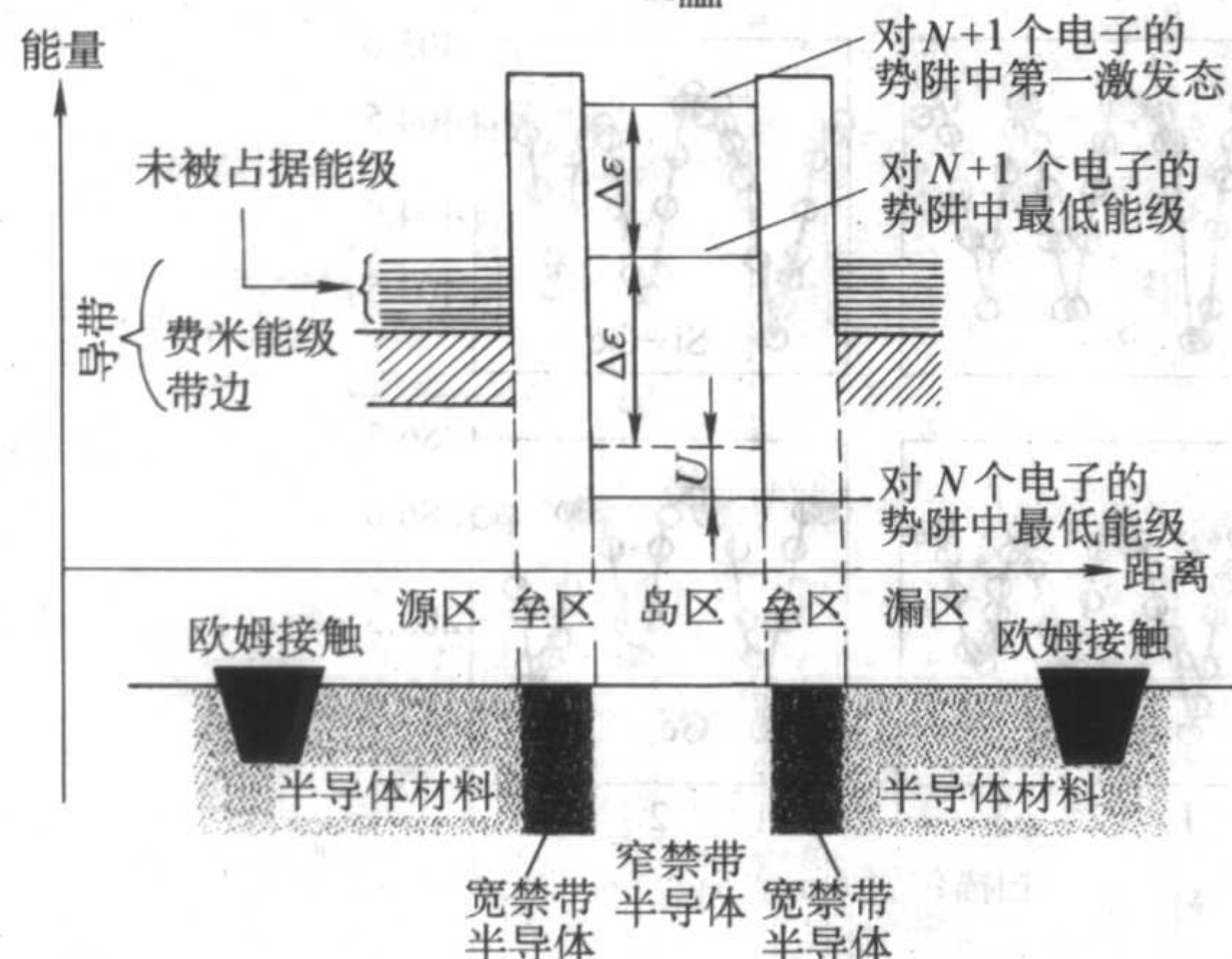


图 7.1-11 量子阱共振隧穿二极管 (RTD) 能带示意图 (上) 和量子阱 RTD 的结构 (下)

RTD 的结构由①半导体和金属接触组成的源和漏区;  
②窄带隙 GaAs 岛区;③宽带隙的 AlAs 势垒区组成

$U$  也随岛的尺寸减小而增加,但服从  $U \propto \frac{1}{R_{\text{eff}}}$  关系,  $R_{\text{eff}}$  是岛的有效半径,等效于岛的最长边。换句话说,若岛在一个方向有较长的尺寸,那么电子则沿该方向分布开来,使  $U$  变小;相反,若岛的尺寸只有一个方向很小,那么  $\Delta\epsilon$  就会很大。显然  $U$  和  $\Delta\epsilon$  的相对大小决定了不同类型量子器件的行为。

#### 5.1.1 共振隧穿器件

RTD 结构是由宽禁带半导体材料 (如 AlAs 等) 垒区和长而极窄的 (5~10 nm) 窄禁带半导体 (如 GaAs 等) “量子线”岛区以及带有金属接触电极的半导体 (如 GaAs 等) 源和漏区组成,满足  $\Delta\epsilon \gg U$  要求。其工作原理 (见图 7.1-12) 是,在零偏或一个小偏置电压加在器件两端时,势垒将阻止电荷通过器件流动,随着偏置电压增加,阱中的能态相对源区中电子的能量不断降低,当偏置电压使阱中一个未占据态的能量处于源区导带占据态的能量范围内时,器件处于共振态或开态,电流通过岛区并流出漏区。否则器件将处于非共振态或关态,在电流 ( $I$ ) 和电压 ( $V$ ) 特性曲线中将出现负

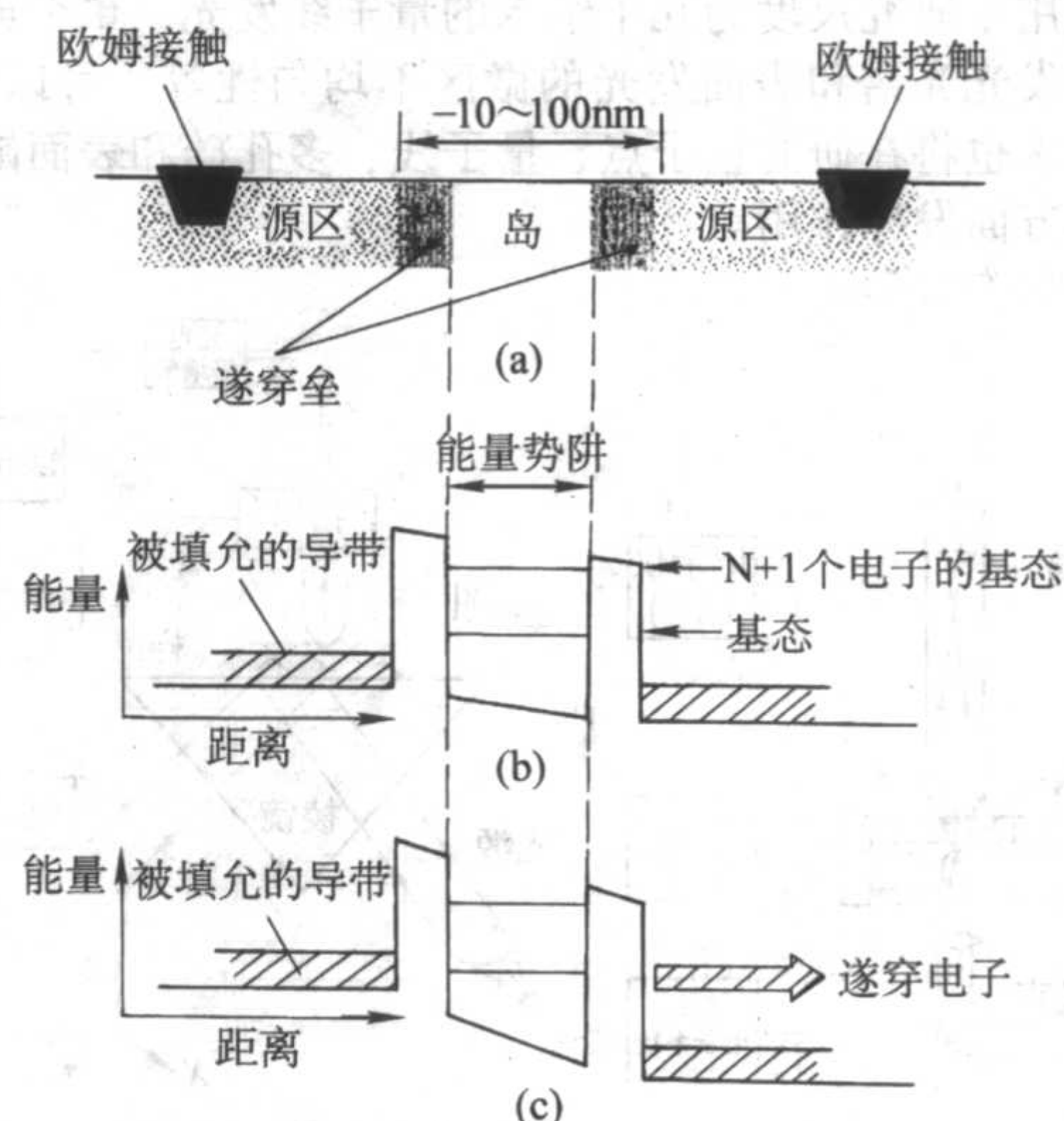


图 7.1-12 共振隧穿二极管的结构示意图和工作原理

阻效应区,利用共振隧穿二极管的负阻效应,可以制成微波振荡器,振荡频率可高达近千吉赫兹。RTT 与 RTD 不同,它是一个三端器件,如在双势垒结构的中间势垒层上加以调制电极 (栅电极),用来调制势垒高度,就可实现三极管的放大或控制三极管的开关作用,但其基本的工作原理与 RTD 类似。

RTD 和 RTT 可有多重开关态,这同势阱内 (岛区) 量子化能态相关。若  $\Delta\epsilon$  大于源区导带边同费米能级 ( $E_F$ ) 之能量差,则势阱中不同能级在偏 (栅) 压作用下将依次同源区导带电子占据态共振,形成多重开关态,这与通常的调制掺杂场效应晶体管 (MOSFET) 不同。若将纳米尺度的 RTD 制作在一个微米级的 MOSFET 的漏区或源区,构成所谓量子效应-体效应混合器件,便可实现随偏压变化漏电流的多重开关态,即在不增加功耗和进一步减小器件尺寸的情况下,可将目前的二维数字电路的逻辑密度增加 100 倍以上,因此,混合逻辑电路被认为是微电子学向纳米电子学过渡中一个值得重视的方向。

#### 5.1.2 量子点器件

量子点 (QD) 是由三个维度都很小的“岛”构成,电子在“岛”区运动的自由度为零,即电子的能量在三个方向都是量子化的。量子化能量  $\Delta\epsilon$  ( $\Delta\epsilon_x$ ,  $\Delta\epsilon_y$  和  $\Delta\epsilon_z$ ) 和电子库仑排斥能  $U$  都很大,且满足  $U \geq \Delta\epsilon$  关系。QD “岛”可由



半导体或金属材料通过精细工艺加工、自组织生长和沉积等方法制备。

QD 包括单量子点、耦合量子点和由它们构成的量子点单元。最近 C.S. Lent 和 P. Tongaw 提出一个基于 QD 单元列阵实现快速计算的设想, 其基本单元是由四个或五个量子点构成的二进制 0 或 1 逻辑单元, 它们之间无需引线连接, 也没有电流流过, 而是通过量子点间库仑排斥作用而实现上述二进制编码的。这种设想中的计算机因具有潜在的高运算速度、低功耗和高的集成度等受到人们的重视, 有关量子点原胞自动机的详细内容见本书第 8 章有关内容。

### 5.1.3 单电子器件

单电子器件 (如单电子晶体管 SET, 单电子存储器 SEM 等) 的工作原理是基于库仑阻塞效应, 服从  $U \gg \Delta\epsilon$  关系。它要满足的工作条件是量子点的充电能  $U(\frac{e^2}{2C}) \gg KT$ , 其中  $C$  是势垒和栅极电容之和。显然, 要使 SET 在室温工作,  $C$  应在  $10^{-18}$  F 以下, 这就要求量子点的尺寸足够小 (对硅材料  $\leq 5$  nm), SET 隧穿势垒的隧穿电阻足够大,  $R \gg \frac{h}{e^2} \approx 26$  k $\Omega$ , 以保证电子能在量子点上停留足够长时间, 以阻塞下个电子通过。SET 的研究已取得很大进展。早在 1994 年, 日本 NTT 的一个研究组就研制成功沟道长为 30 nm 的 SET, 在 150 K 清楚地观察到栅控源-漏电流振荡; 1997 年, Zhuang 等又报道了可在室温工作的单电子量子点开关, 12 nm 的量子点位于窄沟道中间, 通过两个缩颈细线与沟道连接, 量子点用来控制源-漏电流开关。按照目前的技术水平, 制备室温工作的单个 SET 已无可克服的困难, 但是我們所需要的不是单个器件, 而是每个芯片可集成数量为  $10^9 \sim 10^{10}$  功能完全相同的 SET, 以满足超高速、低功耗的运算要求, 这就给 SET 集成电路设计和制造带来了极大困难。与 SET 不同, 继室温工作的 SEM 于 1993 年研制成功后, 1998 年 Yano 等采用 0.25  $\mu\text{m}$  技术实现了 128 兆比特 SEM 原型样机制造。每个元胞 (Cell) 尺寸仅为 0.145  $\mu\text{m}^2/\text{bit}$ , 非常接近 4 GbitDRAM 有效元胞尺寸, 这无疑是单电子器件在超高密度存储电路应用方向迈出的重要一步。

## 5.2 低维结构半导体光电子器件

20 世纪 60 年代半导体激光器的出现和发展, 给半导体光电子器件带来了深刻的变革, 同时也为光通信发展奠定了基础。随后的 20 多年中, 半导体激光器经历了同质结、单异质结和双异质结三个发展阶段, 特别是通过优化设计激光器能带结构, 加强了激光器有源区内的电子和光子的相互作用, 使其性能明显提高, 并在光通信等高技术领域得到了实际应用。然而, 上述三种器件有源区材料 (GaAs) 的能带结构都是相同的, 即导带和价带的态密度与能量关系 ( $K$  空间) 呈抛物线型, 且价带顶重空穴和轻空穴带是简并的。一方面价带顶为空穴占有概率很小, 使允许参与激光跃迁的能态减小, 另外上述的结构也不利于将注入载流子更有效地限制在有源区, 从而限制了激光器特性的进一步提高和它的应用。量子阱激光器的研制成功, 才真正使半导体激光器得到了广泛的应用。

半导体量子阱激光器是利用 MBE、MOCVD 等先进技术, 将双异质结激光器的有源区的厚度由原来的约 0.1  $\mu\text{m}$  减小至德布罗意波长量级 (几纳米到几十纳米), 这时量子尺寸效应导致量子阱激光器有源区材料的导带和价带电子和空穴的态密度函数由原来的抛物线型变为阶梯状分布, 这意味着原来的抛物线能带变为量子化的子带, 在每一个子带内有着相同的态密度, 这使参与由跃迁选择定则决定的子能带之间的激光跃迁的电子和空穴增多; 加之量子阱很薄和势阱较深

等能有效地将注入载流子限制在阱中, 从而减小了包括俄歇复合、载流子漏泄和自由载流子吸收等在内的非辐射复合损失, 提高了有源区微分增益系数, 从而使激光器性能得到大幅度改善。目前 InP 基 InGaAsP 量子阱激光器已广泛地应用于光通信, 发射波长 800 nm 左右的 GaAs 基 GaAlAs 和 GaAs-InP 大功率量子阱激光器单管和线阵连续输出功率分别可高达近 10 瓦和百瓦以上, 连续功率输出万瓦以上和准连续兆瓦的 808 nm 迭阵也已研制成功。可见光 GaInP 和 AlGaInP 半导体量子阱激光器波长已能覆盖 670 ~ 570 nm 波段, 工作寿命可达 25 万小时, 远高于寿命约 2 万小时的 632.8 nm 的 He-Ne 激光器。紫、蓝、绿光 (430 ~ 560 nm) III 族氮化物 (Al-GaN/InGaN/GaN) 和 II-VI 族 (ZnMgSeS/ZnSeS/ZnCdSe) 量子阱激光器的研制也取得了突破性的进展, 日亚研制的 GaN 基蓝、紫光激光器连续工作寿命已超过 1 万小时。一维受限量子阱激光器取得的巨大成功, 这就自然地激发了人们研制更高维度 (二维量子线和三维量子点) 受限光电子器件的热情, 从 20 世纪 90 年代中后期开始, 基于三维受限的量子点光电子器件研究受到了广泛重视。量子点激光器、量子点红外探测器、量子点单光子光源和量子点传感器等是目前研发的重点, 有关内容将在第 8 章专门介绍, 下面仅对量子点和量子线激光器的发展现状加以简单叙述。

### 5.2.1 量子点激光器

具有类原子的态密度函数的量子点激光器, 期望有着比量子阱、量子线激光器更加优异的性能。如超低阈值电流密度 ( $J_{th} \leq 2$  A/cm<sup>2</sup>, 目前最好的 QWLD 的  $J_{th} = 50$  A/cm<sup>2</sup>!), 超高阈值电流温度稳定性 (理论上  $T_0 = \infty$ ), 超高的微分增益 (至少为 QWLD 的一个量级以上), 并且如果量子点的最低两个分立量子能级能量差大于几倍的  $KT$  (室温约 25 meV), 那么就不会出现增益函数的热依赖或激发依赖的展宽, 因而具有极高的调制带宽和在直流电流调制下无啁啾工作等特点。量子点激光器已显示出从大功率, 光纤数字传输用高速光源到光计算以及红外探测器等方面的极重要的应用前景, 是目前国际前沿研究的热点。

量子点激光器简单地说是由一个激光母体材料和组装在其中的量子点以及一个激发并使量子点中粒子数反转的泵源所构成。一个理想的量子点激光器, 首先要求量子点的尺寸、形状相同, 其变化范围应小于 10%。即量子点应只有单一电子能级和一个空穴能级, 以利于 QDLD 的基态激射。第二, 要求有尽量高的量子点面密度和体密度, 以保证 QD 材料有尽可能大的增益和防止增益饱和, 这将有利于 QDLD 的低阈值基态工作。第三, 要正确选择量子点的尺寸, 因为量子点的临界尺寸同选用材料体系导带带阶 ( $\Delta E_c$ ) 紧密相关。若选用 QD 的尺寸不适当, 如太小, 量子点中第一电子能级 (基态) 与势垒层连续能量差很小, 那么在有限的温度下, 量子点中的载流子的热逃逸将使量子点中载流子耗尽, 无法实现基态激射。若量子点中能级差与  $KT$  相比拟时, 高能级的热填充难以避免。简单的估算表明, InAs/GaAs 球形量子点的尺寸下限大约为 20 nm。第四, 量子点激光器工作波长可通过选择材料体系, 控制量子点组分、尺寸等实现。此外, 激光腔面制作与镀膜质量, 腔长选择等对 QDLD 的工作模式也产生重要影响。

1992 年, Ueno 等报道了单层 InGaAs/AlGaAs 量子点激光器结构的室温激射, 阈值电流密度 ( $J_{th}$ ) 为 950 A/cm<sup>2</sup>; 1994 年俄德联合小组首先研制成功 InAs/GaAs 量子点材料, 1996 年 Alferov 等研制成功有源区为三层结构 (垂直对准) 的量子点激光器,  $J_{th}$  为 680 A/cm<sup>2</sup>; 同年 Ledentsov 等又报道了 10 层垂直对准 InGaAs/GaAs 量子点的结构激光器, 室温  $J_{th}$  为 90 A/cm<sup>2</sup>; 1997 年 Ustinov 等进一步将量子点激光器的  $J_{th}$  降



低到  $60 \text{ A/cm}^2$ , 其结果已接近当前最好的量子阱激光器的性能。1996 年量子点激光器室温连续输出功率达  $1 \text{ W}$ , 阈值电流密度为  $290 \text{ A/cm}^2$ , 1998 年达  $1.5 \text{ W}$ , 1999 年 InAlAs/InAs 量子点激光器 283 K 温度下最大连续输出功率 (双面) 高达  $3.5 \text{ W}$ 。中国科学院半导体研究所半导体材料科学重点实验室在继 1996 年研制成功量子点材料, 1997 年研制成功量子点激光器后, 1999 年底, 三层垂直对准 InAs/InGaAs 复合量子点有源区的量子点激光器室温双面连续输出功率超过  $3.6 \text{ W}$ , 阈值电流密度仅为  $218 \text{ A/cm}^2$ ,  $1 \text{ W}$  器件室温连续工作寿命可高达  $5000 \text{ h}$  以上。2002 年在大功率亚单层量子点激光器研制方面又取得重大进展, 俄罗斯约飞技术物理所和德国柏林技术大学联合实验组研制的亚单层量子点激光器 ( $200 \mu\text{m}$  条宽、腔长  $1040 \mu\text{m}$ ) 的有源区是由被  $12 \text{ nm}$  的 GaAs 空间隔离层隔开的两组亚单层 InAs 量子点层组成, 每一个亚单层量子点由 12 个周期的  $0.3 \text{ ML InAs}/2.4 \text{ ML GaAs}$  组成, 置于激光器结构的两个波导层中心。量子点激光器的工作波长为  $0.94 \mu\text{m}$ , 阈值电流密度为  $290 \text{ A/cm}^2$ , 单管室温连续输出功率高达  $6 \text{ W}$ , 特征温度  $150 \text{ K}$ ; 器件输出功率在  $0.8 \text{ W}$  到  $6 \text{ W}$  范围内, 总转换效率高于  $50\%$ 。

控制 In(Ga)As 量子点的尺寸和 In 的组分, GaAs 基量子点激光器的工作波长可满足  $1.30 \mu\text{m}$  光纤通信的要求。1999 年美国德克萨斯大学和日本富士通的实验小组就分别报道了试制成功波长为  $1.30 \mu\text{m}$  室温单模连续工作的量子点激光器的信息, 2000 年 Grundmann 等用 MBE 技术制备的以三个叠层 InAs 量子点 (带有  $5 \text{ nm In}_{0.13}\text{Ga}_{0.87}\text{As}$  过渡层) 为有源区的  $1.3 \mu\text{m}$  量子点激光器, 具有  $0.2 \times 1.9 \text{ mm}^2$  的未镀膜腔,  $17^\circ\text{C}$  工作输出功率高达  $2.7 \text{ W}$ , 阈值电流密度为  $92 \text{ A/cm}^2$ , 特征温度为  $160 \text{ K}$ 。由于 InP 与 InAs 的晶格失配较 InAs/GaAs 小, 故 InP 基 InAs 量子点的发光波长比较容易扩展到光纤通信的另一个窗口  $1.55 \mu\text{m}$ ; 目前报道的 InAs/InP 量子点的光致发光谱峰值已达到  $1.9 \mu\text{m}$ , 显示了它作为光纤通信光源的重要应用前景。2001 年 Hideaki 等利用 InAs/InAlGaAs/InP (311) B 量子点首先实现了波长为  $1.6 \mu\text{m}$  的室温基态激射, 阈值电流密度为  $380 \text{ A/cm}^2$ 。2003 年 R. Schwerberger 等人采用 InAs/InGaAlAs/InP (100) 量子线制作了激光器, 实现了  $1.55 \mu\text{m}$  的室温激射, 阈值电流密度为  $330 \text{ A/cm}^2$ , 并展示了可与量子阱激光器相比的低阈值电流密度和高内微分效率。

1996 年 S. Fafar 研制成功 InAlAs/GaAlAs 量子点红光激光器原型器件, 有源区为  $4.5 \text{ ML In}_{0.64}\text{Al}_{0.36}\text{As}$  的 QD, 两边各为  $16 \text{ nm}$  的  $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$  垒层。器件在  $77 \text{ K}$ , 脉冲工作,  $\lambda = 707 \text{ nm}$ ,  $J_{th} = 700 \text{ A/cm}^2$ 。2002 年 Liu 等以  $\text{In}_{0.65}\text{Al}_{0.35}\text{As}/\text{Al}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{As}$  量子点为有源区制备出了  $220 \text{ K}$  连续激射、室温脉冲工作, 波长为  $700 \sim 750 \text{ nm}$  的红光量子点激光器。

垂直腔面发射激光器 (VCSEL) 由于光束质量好, 低电流工作和面发射便于器件平面集成和光耦合应用等特点, 是半导体激光器研制的另一个热点。若将 VCSEL 的量子阱有源区用单层或多层量子点代替, 就可制成量子点 VCSEL, 人们预料, 它会有更优越的性能。VCSEL 的关键是微腔的设计与制造。微腔实际上是由一个带宽为几十毫电子伏 (meV) 的抑制频带和在抑制频带中另加一个约  $1 \text{ meV}$  的通频带组成, 若使尺寸均匀量子点的基态能量与微腔的通频带 (pass band) 匹配, 则可实现对光子和电子的优化控制。由于 Fabry-Perot 腔模式间距离很大, 微腔又很短, 故量子点 VCSEL 的单模运转可自动满足。量子点 VCSEL 激光器的输出波长只受通频带的限制, 而不受量子点尺寸不均匀性的影响, 若量子点最大增益与通频带不匹配, 则仅导致  $J_{th}$  增加。

第一个室温电注入工作的量子点 VCSEL 是 1996 年 Saito 等人研制成功的, 量子点有源区是由面密度为  $2 \times 10^{10}/\text{cm}^2$  的

10 层垂直对准量子点超晶格组成, 发射面为  $25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$ , 激射波长为  $960.4 \text{ nm}$ , 处于基态和激发态之间, 显然是两者共同的贡献。Lott 等于 1997 年又实现了电注入室温基态激射的量子点 VCSEL, 当台面直径为  $8 \mu\text{m}$  时, 阈值电流为  $200 \mu\text{A}$  ( $J_{th} = 400 \text{ A/cm}^2$ )。当台面直径缩小到  $1 \mu\text{m}$  时, 阈值电流低到  $68 \mu\text{A}$ , 这与目前报道最好的量子阱 VCSEL 的结果相当。2002 年,  $1300 \text{ nm}$  VCSELs 材料与器件研制方面取得了长足的进步。为降低成本, GaAs 基材料体系是研制的主流。俄罗斯圣彼得堡的约飞技术物理所的 MBE 小组, 应用三层自组织 InAs 基量子点为有源区, 全氧化 AlAs/GaAs 分布布拉格反射器 (DBR), 研制成功  $8 \mu\text{m} \times 8 \mu\text{m}$  电流孔径的  $1300 \text{ nm}$  量子点 VCSELs。室温连续工作最小的阈值电流为  $1.3 \text{ mA}$ , 输出功率为  $0.65 \text{ mW}$ 。

量子点激光器的困难是量子点尺寸的离散和密度的控制。目前量子点激光器的研制虽已取得突破性的进展, 许多指标已经超过了传统量子阱激光器, 但离实际应用仍有一段距离。

### 5.2.2 半导体量子线和量子线激光器

紫外激光器在信息存储和微分析等芯片实验室器件 (Lab on a Chip device) 应用等方面具有广阔的应用前景。2001 年美国加州大学和劳伦兹伯克利国家实验室的科学家杨培东等成功研制出 ZnO 纳米线紫外激光器。单晶 ZnO 纳米线结构是在镀金的蓝宝石衬底上, 以金作为催化剂, 沿垂直于衬底方向生长出来的。纳米线长  $2 \sim 10 \mu\text{m}$ , 直径为  $20 \sim 150 \text{ nm}$ 。ZnO 纳米线和衬底之间的界面形成激光共振腔的一个镜面, 纳米线的另一端的六方理想解理面为另一个镜面。在  $266 \text{ nm}$  光的激发下, 由纳米线阵列发出波长在  $370 \sim 400 \text{ nm}$  的激光。单个纳米线激射也曾观察到。

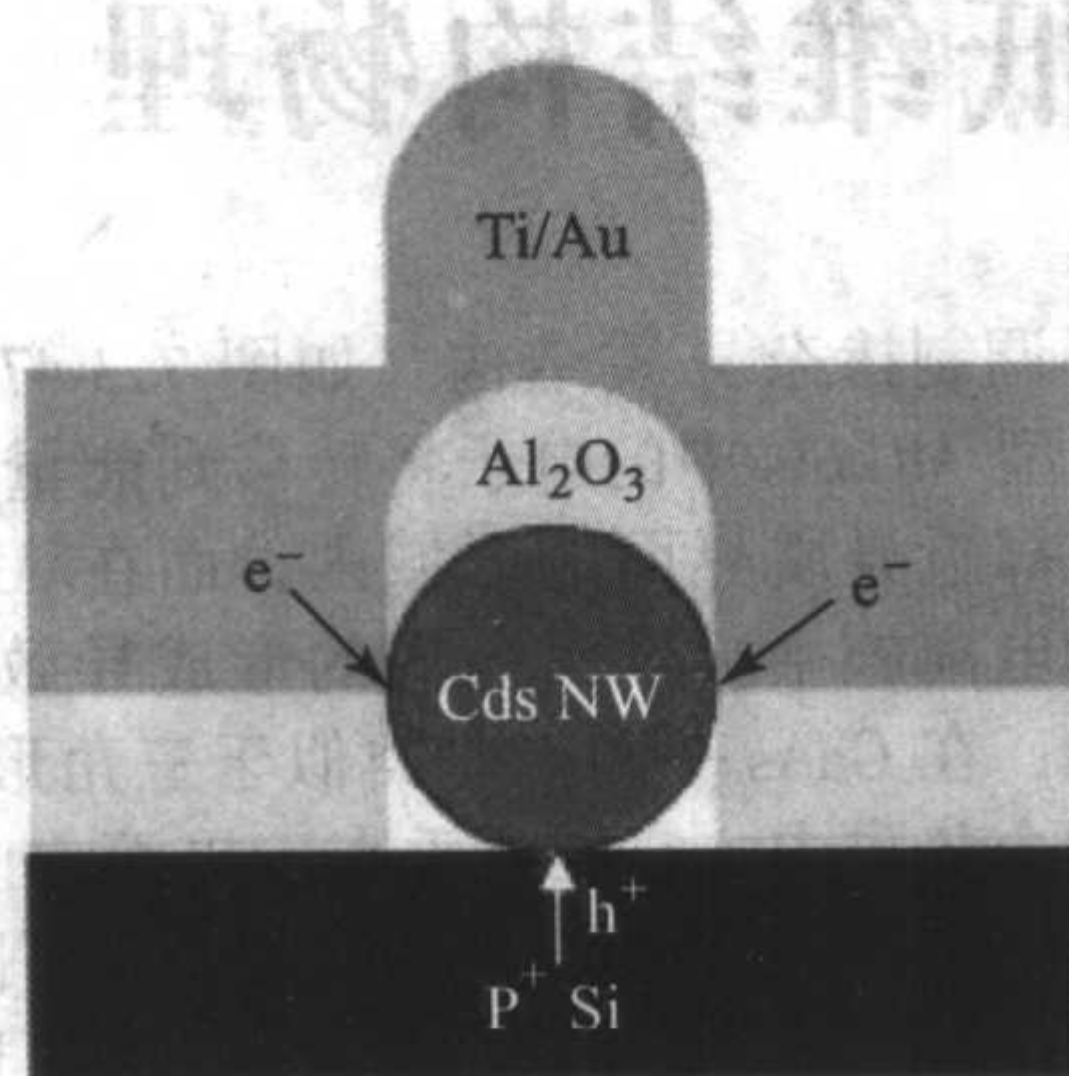
2002 年采用气-液-固相反应 (V-L-S) 生长制备纳米线和纳米线超晶格的工作又取得重要进展, 美国哈佛大学的 Gudiksen 等人分别利用激光协助催化方法和应用金纳米团簇催化剂结合化学气相沉积技术, 生长成功  $2 \sim 21$  层的组分调制纳米线超晶格结构 GaAs/GaP 和 P-Si/N-Si, P-InP/N-InP 调制掺杂纳米线超晶格结构。纳米线的直径和异质结或 pn 结界面组分与掺杂的陡度, 依赖于催化剂金等纳米团簇的大小, 纳米线超晶格的直径从几个纳米到数十纳米不等, 长度可达几十微米。发光和输运性质测量表明, 这种纳米超晶格结构具有优异的光电性质, 其潜在应用可覆盖从纳米条形码到纳米尺度偏振发光二极管的很宽范围。加州大学伯克利的 Johnson 等利用镍催化剂和 V-L-S 方法, 通过金属钾和氨在  $900^\circ\text{C}$  蓝宝石衬底上直接反应, 合成了直径在几十到几百纳米之间, 长达数十微米的 GaN 纳米量子线, X-射线衍射证实纳米线具有纤锌矿晶体结构。四倍频光参量放大器 (波长  $290 \sim 400 \text{ nm}$ , 平均功率  $5 \sim 10 \text{ mW}$ ) 用做泵浦激光器, 在被泵的单晶 GaN 单晶纳米线 (直径约  $300 \text{ nm}$ , 长约  $40 \mu\text{m}$ ) 的两端观察到了蓝、紫激光发射。激射波长随泵浦功率增加的红移, 支持高温下电子-空穴等离子体是 GaN 主要的激射机制观点。上述研究结果将有力地促进实现基于纳米线的电注入蓝-紫相干光源的研制步伐。

2003 年哈佛大学的 Xiangfen Duan 等人研制成功硅基 N-CdS/P-Si 纳米线电注入激光器 (图 7.1-13), 引起关注。N 型硫化镉 (N-CdS) 纳米线 (NW) 平放在重掺杂的 P 型硅 (P-Si) 导电衬底上, 形成 N-CdS/P-Si 异质结。在 CdS 纳米线上蒸  $\text{Al}_2\text{O}_3$  绝缘保护层, 而后利用电子束刻蚀和蒸发技术, 在 N-CdS 纳米线上有选择地制成 Ti/Au 欧姆接触, 电子和空穴分别从 Ti/Au 电极和沿着整个 NW 的长度的 P 型硅注入到 CdS 纳米线内, 两维受限的电子和空穴在 CdS 纳米线内复合发光, 并经由 CdS 纳米线的两个平行的自然解理端面形成的光腔放大后, 从纳米线的端面射出激光。硅基异质结电注入

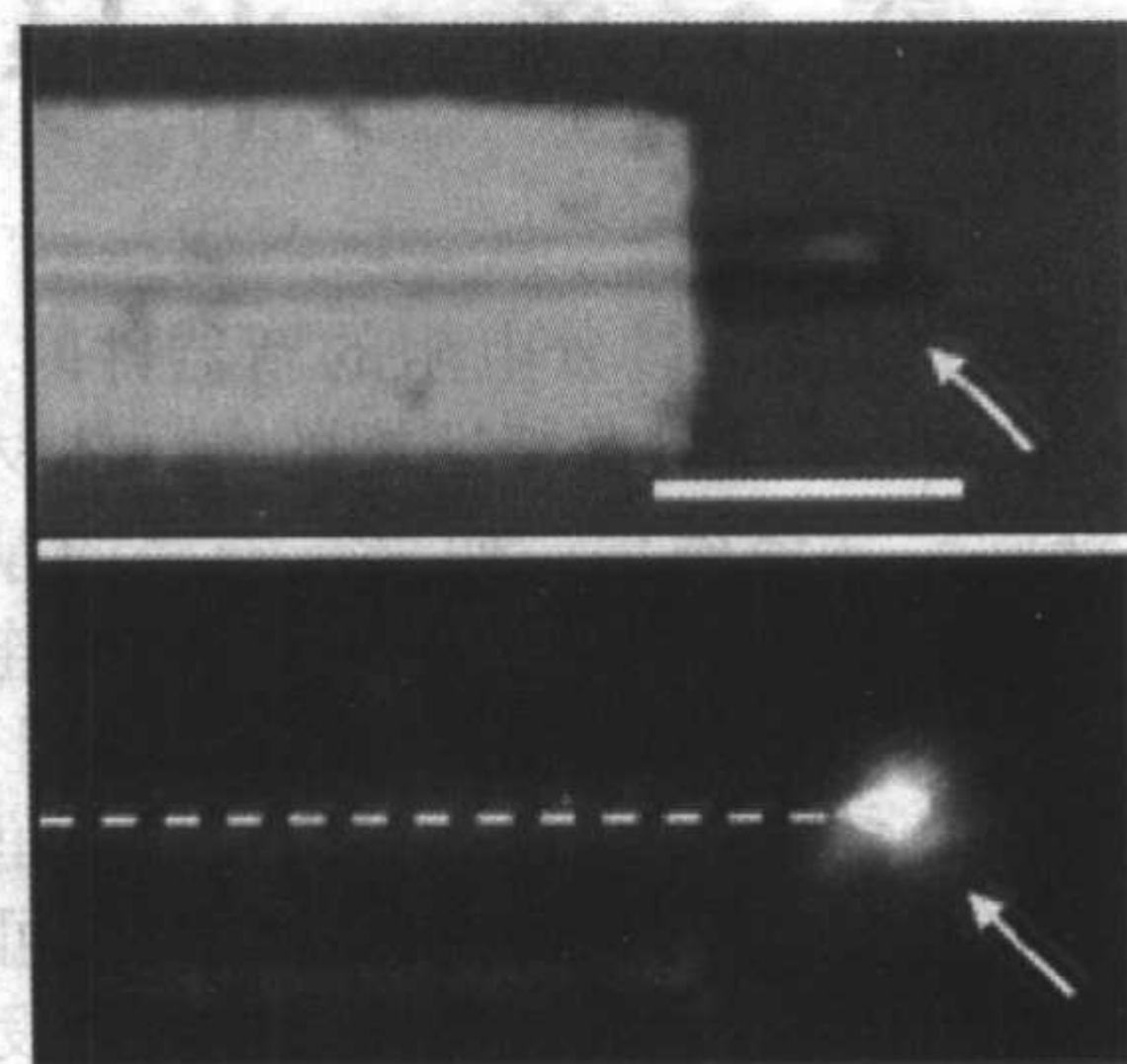


高效发光和电注入激光方面的研究获得的突破性进展,使人

们看到了硅基光电集成的曙光。



(a) 激光器结构示意图



(b) 激光器原型(上)与激光输出(下)

图 7.1-13 硅基硫化镉纳米线激光器

## 6 半导体低维结构材料和量子器件的发展趋势

基于一维受限的半导体超晶格、量子阱材料,如 GaAs、InP 和 GaN 基等微结构材料的生长制备技术已发展得比较成熟,广泛地用来制备新一代微电子和光电子器件,如高电子迁移率晶体管,异质结双极晶体管,共振隧穿器件和量子阱激光器以及紫、蓝、绿发光器件等,并得到了实际应用。为进一步提高和扩展此类器件的性能,多功能集成芯片的研制将成为今后发展的主攻方向之一。

另一方面,建立在量子力学基础上的单电子器件(SET 和 SEM)虽已在实验室研制成功多年,但离实现大规模集成( $10^9 \sim 10^{10}/\text{cm}^2$ )为时尚远,甚至连集成的原理和方法还有待发展。我们知道固态量子器件(1D 和 0D)工作的必要条件是电子的平均自由程要大于或等于器件的特征尺寸。按照目前的工艺水平,只能实现大约 100 nm 线宽制作,即使对 GaAs、InP 基 III-V 族器件,也要求工作在液氮温度(4.2 K)以下;若希望能在 77 K 下工作,器件特征尺寸也要小于 50 nm;因而发展纳米级空间分辨、快速( $10^7 \sim 10^8$  像素/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ )和无损的加工工艺和相应的装置是实现纳米制造首先要解决的难题之一。第二个困难来自对材料的苛刻要求,

GaAs、InP 等 III-V 族化合物半导体材料及其微结构,虽有着较高的电子迁移率(大的电子平均自由程),但它的完整性、纯度,特别是高的表面态密度和没有良好的介质隔离材料,因而不是理想的制作纳米电子学器件的材料。硅单晶虽具有高纯、高完整性以及天然  $\text{SiO}_2$  介质膜的优势,但  $\text{SiO}_2$  为非晶,它的无序分布和杂质会对纳米量子器件,特别是对用于量子计算的器件带来致命的影响;有些学者认为碳基材料,如纳米碳管是很有潜力的纳米电子学材料,然而如何控制它的尺寸和空间有序分布以及互连等难题,尚无良策;硅基半导体材料如 GeSi/Si 合金,有可能兼备硅材料和低界面态的优点,如能解决良好的介质隔离问题,有希望作为纳米电子学器件和电路的候选材料体系之一。

近年来,采用物理和化学等多种“自下而上”的方法,在半导体量子点、量子线和量子带结构材料制备方面取得了显著进展,特别是利用晶格失配材料体系的应变自组装生长技术,制备以无缺陷量子点为有源区的量子点激光器等研究方面获得了突破。利用半导体量子点所特有的性质,实现固态量子比特的构筑和研制单光子光源,是量子计算和量子通信的基础,目前虽处于探索阶段,但很重要,是半导体技术发展的另一个诱人方向。

编写:王占国(中国科学院半导体研究所)



## 第2章 半导体低维结构物理

1970年,江崎和朱兆祥在寻找负微分电阻的新器件时,提出了半导体超晶格的设想:选择两种晶格匹配的半导体材料A和B交替生长周期性的半导体结构,如果每一层的厚度达到电子德布罗意波长的量级,那么电子沿生长方向的连续能带将分裂成几个微带,原体材料的布里渊区也会折叠形成小的布里渊区,这样就有可能使电子在被散射前到达布里渊区的边缘附近而出现布洛赫(Bloch)振荡,这个效应可以极大地增强微波器件的能力。得益于分子束外延技术的发展,GaAs/AlGaAs超晶格被首先制备出来,使超晶格在基础和应用研究两方面给半导体科学注入了新的活力,标志着半导体材料的发展开始进入人工设计的新时代。随着半导体超薄层生长技术的日益完善以及应变异质外延技术的发展,量子线、量子点和量子环等结构陆续被制备出来,把半导体超晶格的概念扩展成更广义的半导体低维结构。它们共同的特点是电子或空穴在某一个或某几个方向上的运动被限制在德布罗意波长尺度的空间内,其运动状态必须采用量子力学来描述,呈现出许多物理内涵丰富、原来三维固体不具备的新效应;并且因为电子作为电子波的量子属性随着维度的降低表现得越来越明显,导致在实验上观察到了普适电导涨落、弹道输运、非局域性电导、库仑阻塞等量子干涉效应,使得物理学研究进入了介观领域。以这些新效应为基础,人们以全新的概念改变了半导体器件的设计思想,制备出了一系列比传统半导体器件性能更优越的新型量子器件。

### 1 GaAs/AlGaAs 调制掺杂异质结构中的二维电子气

#### 1.1 二维电子气(2DEG)的形成

半导体异质结是由两种不同的半导体单晶材料构成的结。由于组成异质结的两种材料的禁带宽度不同,它们的导带边和价带边的能量也不同,造成能带边在异质界面处发生陡变。能带的这种不连续性通常被称为带阶(Band offset)。图7.2-1所示为晶格匹配的GaAs/AlGaAs异质结的能带图, $\Delta E_c$ 和 $\Delta E_v$ 分别称为导带带阶、价带带阶。它们对在GaAs层中自由运动的电子和空穴来说是一个能量势垒,只有能量(以GaAs导带边为能量零点)高于 $\Delta E_c$ 的电子或能量(以GaAs价带边为能量零点)大于 $\Delta E_v$ 的空穴才能自由地通过异质界面到达AlGaAs层。在室温下,GaAs的禁带宽度 $E_g(\text{GaAs}) = 1.42 \text{ eV}$ , $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的禁带宽度为 $E_g(\text{AlGaAs}) = 1.42 + 1.155x + 0.37x^2$ , $\Delta E_c$ 和 $\Delta E_v$ 可以从以下关系中求出

$$\begin{cases} \Delta E_c + \Delta E_v = \Delta E_g = 1.155x + 0.37x^2 \\ \Delta E_c / \Delta E_v = 60/40 \end{cases} \quad (7.2-1)$$

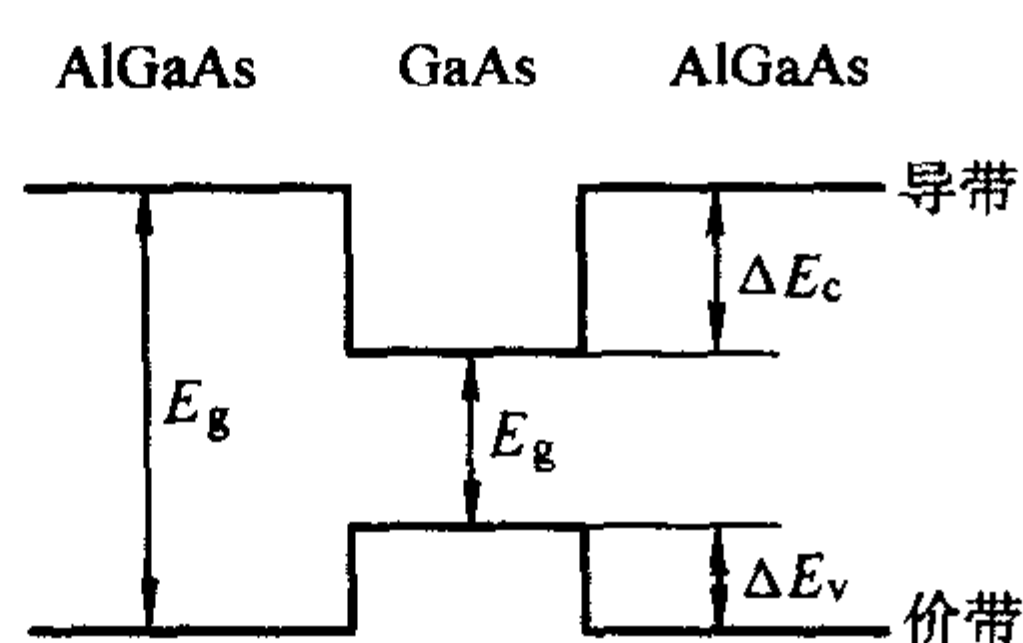


图 7.2-1 GaAs、AlGaAs 能带边的相对位置

如果在GaAs/AlGaAs异质结的宽禁带AlGaAs一侧掺入施主杂质(通常为Si),而窄禁带的GaAs层则不掺杂,就形成

了调制掺杂异质结构(如图7.3-47所示)。在这种结构中,N型AlGaAs中的电子将转移到能量较低的GaAs层中,聚集在靠近异质界面的区域内,而在AlGaAs一侧留下带正电荷的电离施主。界面电场的形成导致界面附近的能带发生弯曲,在GaAs一侧产生类似于三角形的势阱。电子被限制在这个势阱中,它们沿垂直于界面方向( $z$ 方向)的运动受到约束,而在平行于界面方向( $xy$ 平面)仍可以自由运动,具有准二维运动的特征,所以称它们为二维电子气(2DEG)。

#### 1.2 2DEG 的能级结构

为简单起见,我们假设势垒的高度为 $\infty$ ,势阱中电子的浓度较低,电子电荷对势阱的形状不产生影响。以异质界面为 $z$ 轴的坐标原点,GaAs外延层位于 $z$ 轴的正向,则界面势阱中电子的波函数和能量应满足如下有效质量方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \Psi(\vec{r}) + eF_z z \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (7.2-2)$$

其中 $m^*$ 是电子的有效质量, $F_z$ 为界面电场强度。因为可以将 $x$ 、 $y$ 方向与 $z$ 方向的运动分离开来,电子波函数 $\Psi(\vec{r})$ 可以写成 $\Psi(\vec{r}) = e^{ik_x x + ik_y y} f(z)$ ,代入式(7.2-2)中,得到

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \times \frac{d^2}{dz^2} f(z) + eF_z z f(z) = E_z f(z) \quad (7.2-3)$$

$$E = E_z + \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2) \quad (7.2-4)$$

令 $u = \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} eF_z \right)^{1/3} \left( z - \frac{E_z}{eF_z} \right)$ ,则式(7.2-3)变成

$$\frac{d^2 f}{du^2} = u f \quad (7.2-5)$$

式(7.2-5)的解是Airy函数 $Ai(u)$ 或 $Bi(u)$ 。因为 $Bi(u)$ 在无穷远处是发散的,不能满足 $f(\infty) = 0$ 的边界条件,所以本征波函数为 $f(u) = N Ai(u)$ , $N$ 是归一化常数,

$$Ai(u) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \cos\left(\frac{1}{3}t^3 + tu\right) dt \quad (7.2-6)$$

由边界条件 $f(z=0) = 0$ ,要求 $Ai\left(-\left[\frac{2m^*}{\hbar^2} eF_z\right]^{1/3} \frac{E_z}{eF_z}\right) = 0$ ,即要求 $x_n = -\left[\frac{2m^*}{\hbar^2} eF_z\right]^{1/3} \frac{E_z}{eF_z}$ 处于Airy函数的节点位置上。Airy函数的前几个节点依次为 $x_1 = -2.338$ , $x_2 = -4.088$ , $x_3 = -5.521$ , $x_4 = -6.787$

当 $x_n \gg 1$ 时, $x_n \approx -\left[\frac{3\pi}{2}\left(n + \frac{3}{4}\right)\right]^{2/3}$  ( $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ )

因此能量本征值为

$$E_n = E_z - eF_z \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} eF_z \right)^{1/3} x_n \approx \left( \frac{\hbar^2}{2m^*} \right)^{1/3} \times \left[ \frac{3\pi}{2} eF_z \left( n + \frac{3}{4} \right) \right]^{2/3} \quad (7.2-7)$$

总能量 $E$ 为

$$E = \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2) + \left( \frac{\hbar^2}{2m^*} \right)^{1/3} \left[ \frac{3\pi}{2} eF_z \left( n + \frac{3}{4} \right) \right]^{2/3} \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (7.2-8)$$

式(7.2-7)说明2DEG中的电子沿 $z$ 方向上的运动是量子化的,能量为一系列分立的值,界面电场 $F_z$ 越强,量子化效







我们还可以估算出电子填充到第一激发态时  $N_s$  的大小。在三角形势阱近似下，基态能级  $E_0$  由式 (7.2-18) 给出，波函数  $f_0(z)$  为

$$f_0(z) = \begin{cases} z \sqrt{b_0^3/2} \exp(-b_0 z/2) & z > 0 \\ \left[ \frac{4\pi e^2}{\epsilon_0 \epsilon_1 V_b} \left( \frac{1}{2} N_s + N_{\text{depl}} \right) \right]^{1/2} \exp(b'_0 z) & z < 0 \end{cases} \quad (7.2-20)$$

$$\text{其中} \quad \begin{cases} b_0 = \left[ \frac{12m^* e^2}{\epsilon_0 \epsilon_1 \hbar^2} \left( N_{\text{depl}} + \frac{11}{32} N_s \right) \right]^{1/3} \\ b'_0 = \sqrt{2m^* V_b / \hbar^2} \end{cases} \quad (7.2-21)$$

基态  $E_0$  与第一激发态  $E_1$  的能量间距  $\Delta_{10}$  可以用  $b_0$  表示成

$$\Delta_{10} = E_1 - E_0 = 1.23 \times 10^{-11} b_0^{1.93} \text{ meV} \quad (7.2-22)$$

式中  $b_0$  的单位是  $\text{cm}^{-1}$ 。设  $N_s^c$  是费米能级到达第一激发态时的临界电子浓度，就有

$$\Delta_{10} = \frac{\pi \hbar^2}{m^*} N_s^c \quad (7.2-23)$$

假设 GaAs 层的本底受主浓度  $N_b$  约为  $1 \times 10^{14} / \text{cm}^3$ ，则  $N_{\text{depl}} \approx 5 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ ，得到  $N_s^c \approx 7.6 \times 10^{11} / \text{cm}^2$ 。

#### 1.4 2DEG 的散射机制

影响 2DEG 电子迁移率的散射机制主要有以下八种：①声学形变势散射；②声学压电势散射；③极性光学声子散射；④远程电离杂质散射；⑤本底电离杂质散射；⑥合金散射；⑦界面粗糙散射；⑧带间散射。在弛豫时间近似下，散射过程的作用集中反映在动量弛豫时间  $\tau$  中，而  $\tau$  则与各种具体的散射机构有关。当同时存在多种散射机制时，如果各种散射互不影响，那么总的散射概率等于各种散射概率之和，即

$$\frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i} \quad (7.2-24)$$

总的迁移率  $\mu$  则为

$$\frac{1}{\mu} = \sum_i \frac{1}{\mu_i} \quad (7.2-25)$$

##### (1) 电离杂质散射

电离杂质散射是半导体材料在低温下的主要散射机制，它引起的迁移率为  $\mu_i \propto N_i^{-1} T^{3/2}$ ，意味着电离杂质浓度越高，载流子受到的散射概率越大，迁移率越小。在调制掺杂异质结构中，电离杂质包括 N-AlGaAs 层的远程电离施主（浓度设为  $N_s$ ）、AlGaAs 隔离层中的本底电离杂质（浓度为  $N_2$ ）和 GaAs 层中的本底电离杂质（浓度为  $N_b$ ）。对于利用分子束外延技术生长的样品， $N_2$ 、 $N_b$  通常在  $10^{14} / \text{cm}^3$  的量级，而  $N_s$  则是  $10^{17} \sim 10^{18} / \text{cm}^3$  的量级，即  $N_s \gg N_2$ 、 $N_b$ ，所以  $N_s$  对电子的散射作用最强，另一方面，由于电子被限制在 GaAs 层中，因此不能忽略  $N_b$  对电子的散射作用。利用玻恩近似，可以求出远程电离杂质  $N_s$  决定的电子动量弛豫时间为

$$\frac{1}{\tau_{\infty}} = \frac{4\pi m^* e^4 N_s}{\hbar^3 \epsilon_0^3 \epsilon_1^2 k_F} \int_0^{\pi/2} \frac{\sin \theta}{(2k_F \sin \theta + q_s)^2} \times \frac{e^{-4k_F \sin \theta} - e^{-4Lk_F \sin \theta}}{\left(1 + \frac{2k_F}{b_0} \sin \theta\right)^6} d\theta \quad (7.2-26)$$

其中

$$q_s = \frac{2\pi e^2}{\epsilon_0 \epsilon_1} \times \frac{N_s}{k_B T} \left\{ \left[ 1 + \exp\left(-\frac{E_F}{k_B T}\right) \right] \ln \left[ 1 + \exp\left(\frac{E_F}{k_B T}\right) \right] \right\}^{-1} \quad (7.2-27)$$

在式 (7.2-26) 中， $b_0$  由式 (7.2-21) 决定， $d$  为隔离层的厚度， $L = z + d$ ， $z$  是电子到异质界面的距离， $k_F$  是二维电子的波矢。本底杂质  $N_b$  决定的电子动量弛豫时间为

$$\frac{1}{\tau_{ba}} = \frac{3\pi m^* e^4 b_0 N_b}{\hbar^3 \epsilon_0^2 \epsilon_1^2 k_F^2} \int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{(2k_F \sin \theta + q_s)^2} \quad (7.2-28)$$

从式 (7.2-26) 和式 (7.2-28) 可以看出，电离施主对 2DEG 的散射不仅与掺杂浓度和温度有关，而且与样品的结构、电离杂质分布以及 2DEG 的面密度都有关系。计算结果表明，为获得高的电子迁移率，必须采用较宽的隔离层来减弱远程电离杂质的散射，但是当隔离层厚度太大时，由于电子转移效率的降低使得  $N_s$  减小而导致迁移率变小。图 7.2-5 所示是电子迁移率随本底杂质浓度变化的计算结果，可以看到，当  $N_b$  较小时，远程电离杂质散射占主导地位，但是当  $N_b$  较大，例如大于  $4 \times 10^{14} / \text{cm}^3$  时，GaAs 层中的本底电离杂质散射成为最主要的散射过程。图是电子迁移率随  $N_s$  变化的计算结果。因为  $N_s$  主要由 N-AlGaAs 的掺杂浓度  $N_D$  决定， $N_s$  增加意味着电离杂质浓度的增多。当  $N_s$  较小时， $N_D$  稍有增加就能使  $N_s$  增加很多，这时 2DEG 对电离杂质的屏蔽作用也增强了，因此迁移率随  $N_s$  增加而增大。当  $N_s$  大于某个  $N_{s0}$  值时，为了使  $N_s$  增加， $N_D$  必须增大很多，库仑散射作用显著增强，使得迁移率开始下降。适当地选择各种参数，可以使电离杂质对 2DEG 的散射作用达到最小。

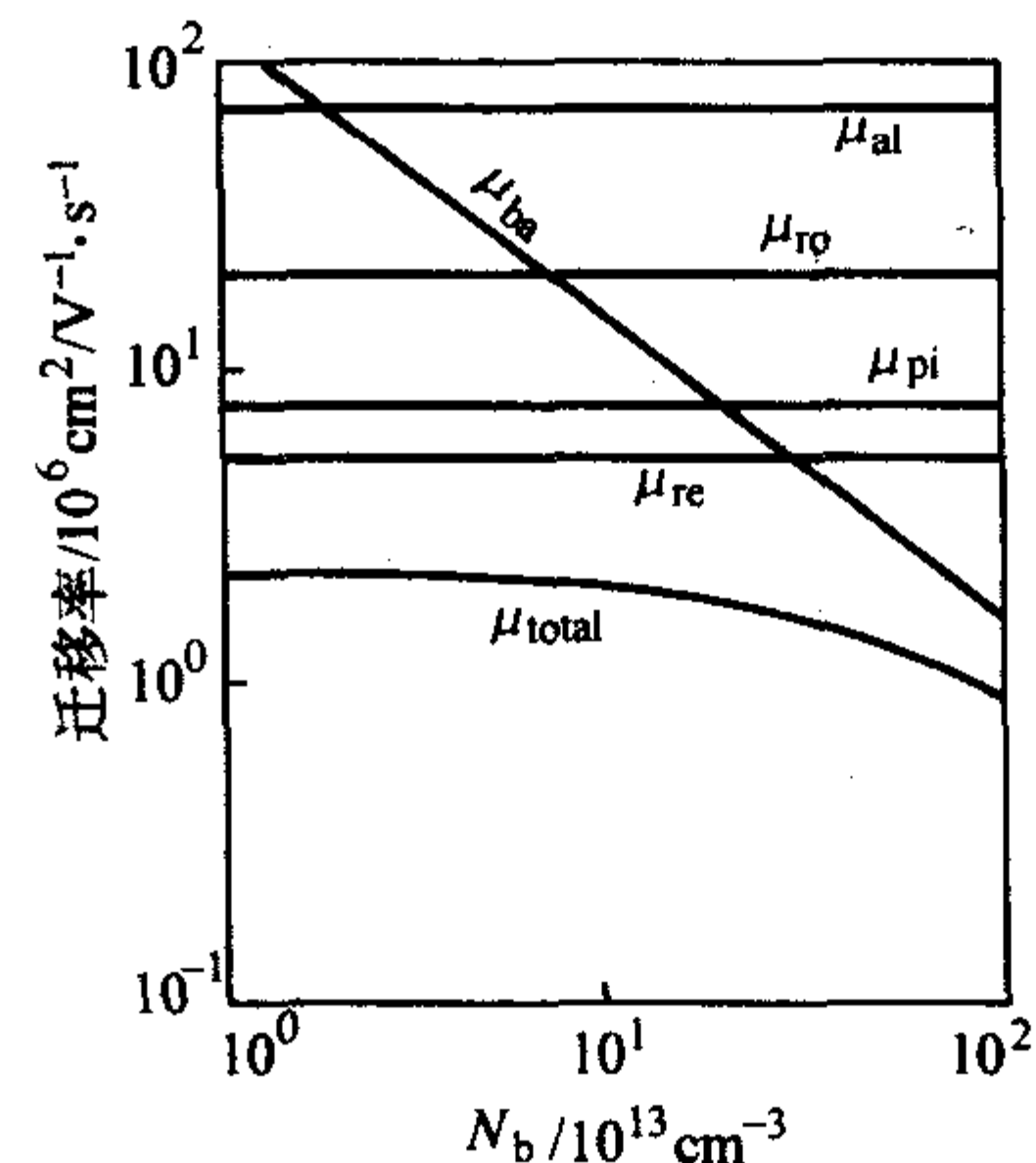


图 7.2-5 2DEG 迁移率与本底电离杂质浓度的关系

##### (2) 声子散射

最主要的身子散射过程有：(I) 声学形变势散射、(II) 声学压电势散射和 (III) 极性光学声子散射，对应的电子动量弛豫时间分别为  $\tau_{ds}$ 、 $\tau_{ps}$  和  $\tau_{\text{op}}$

$$\frac{1}{\tau_{ds}} = \frac{3\pi m^* D^2 k_B T b_0}{16 \hbar^3 C_1} \propto T \quad (7.2-29)$$

$$\frac{1}{\tau_{ps}} = \frac{e^2 k_B T b_0 m^* p^2}{2\pi \epsilon_0 \epsilon_1 \hbar^3 k_F^2} \int_0^{\infty} \frac{d(q_z/b_0)}{[1 + (q_z/b_0)^2]^3} \times \left[ 1 - \frac{q_z/b_0}{2 \sqrt{(2k_F/b_0)^2 + (q_z/b_0)^2}} \right] \quad (7.2-30)$$

$$\frac{1}{\tau_{\text{op}}} = \alpha \omega_1 \left( \frac{\hbar \omega_1}{E_F} \right)^{1/2} \frac{1}{e^{\hbar \omega_1 / k_B T} - 1} \left[ \ln \frac{\sqrt{1 + \hbar \omega_1 / E_F} + 1}{\sqrt{1 + \hbar \omega_1 / E_F} - 1} + \exp\left(-\frac{\hbar \omega_1}{k_B T}\right) \ln \frac{1 + \text{Re} \sqrt{1 - \hbar \omega_1 / E_F}}{1 - \text{Re} \sqrt{1 - \hbar \omega_1 / E_F}} \right] \quad (7.2-31)$$

其中， $D$  为形变势常数， $p$  为压电系数， $C_1$  为纵弹性常数， $\hbar \omega_1$  是光学声子的能量， $\alpha$  为 GaAs 的极性常数， $\text{Re}$  表示取实部。

可以采用一个经验公式来简单描述由极性光学声子散射所限定的迁移率与温度的关系

$$\mu_{\text{op}} = AT^{-2} + BT^{-6} \quad (7.2-32)$$

式中， $A$ 、 $B$  是常数，在低温 77 K 附近，有  $\mu_{\text{op}} \propto T^{-6}$ ，而在高温 300 K 附近，则有  $\mu_{\text{op}} \propto T^{-2}$ 。



### (3) 合金散射

由于势垒层是三元合金化合物 AlGaAs, 而且势垒高度是有限的, 有一部分电子波函数将穿透到势垒层中, 因此电子的迁移率将受到合金无序分布引起的附加势能的散射, 相应的动量弛豫时间为

$$\frac{1}{\tau_{al}} = \frac{2\pi e^4 \alpha^3 \sqrt{2m^*}}{\epsilon_0^2 \epsilon_1^2 \hbar^2 V_b^{5/2}} V_0^2 x(1-x) \times [N_s/2 + N_{depl}]^2 \times \int_0^{\pi/2} \frac{\cos^6 \theta}{\left( \sin^2 \theta + \frac{3m^* e^2 b_0^2}{16\epsilon_1 \epsilon_0 \hbar^2 k_F^2} \right)^2} d\theta \quad (7.2-33)$$

式中,  $V_0 = E_{AlAs}^c - E_{GaAs}^c$ 。当 2DEG 面密度增加时, 电子波函数更靠近界面, 受到的合金散射也会增强。

### (4) 界面粗糙散射

因为 2DEG 在异质界面附近运动, 界面在几何上的不平整也会使 2DEG 发生散射。界面粗糙度通常用两个参数来表征: 一个是界面二维岛的平均高度  $\Delta$ , 另一个是沿界面起伏的平均周期  $\lambda$ 。界面粗糙度决定的动量弛豫时间为

$$\frac{1}{\tau_{ir}} = \frac{64m^* (\lambda\Delta)^2 \pi^2 e^4}{\epsilon_0^2 \epsilon_1^2 \hbar^3} \left( \frac{1}{2} N_s + N_{depl} \right)^2 \times \int_0^{\pi/2} \frac{\sin^6 \theta \exp(-k_F^2 \lambda^2 \sin^2 \theta)}{\left( \sin^2 \theta + \frac{3m^* e^2 b_0^2}{16\epsilon_0 \epsilon_1 \hbar^2 k_F^2} \right)^2} d\theta \quad (7.2-34)$$

计算结果表明, 当 2DEG 面密度较高时, 因为电子波函数更靠近界面, 界面粗糙散射对 2DEG 迁移率的影响不可忽略。

### (5) 子带间散射

当 2DEG 面密度大于某一个临界值  $N_s^c$  (例如在 1.3 节中估算的  $N_s^c \approx 7.6 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ ) 时, 电子填充到第一激发态, 不同子带间的电子将发生散射, 散射的强弱与第一激发态上电子的占有率成正比。

图 7.2-6 所示是各种散射机制分别对应的迁移率及总的迁移率随温度变化的计算结果。在高温极限下, 极性光学声子是最主要的散射机制, 而在低温极限下, 电子迁移率则主要由电离杂质散射决定。与体材料不同, 2DEG 的迁移率随温度的下将而持续增加, 这主要是因为声子散射随温度下降而减弱, 而隔离层和 2DEG 对电离杂质的屏蔽作用使电离杂质在  $T < 30 \text{ K}$  时对电子的散射几乎不随温度而发生改变。与均匀掺杂的情形相比, 由于电子和其母体——电离施主在空间上的分离, 使其沿界面方向的电子输运性质获得了极大的改善, 目前已经报道 GaAs/AlGaAs 调制掺杂异质结构的最高迁移率在 1.5 K 下已经达到  $1.1 \times 10^7 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。

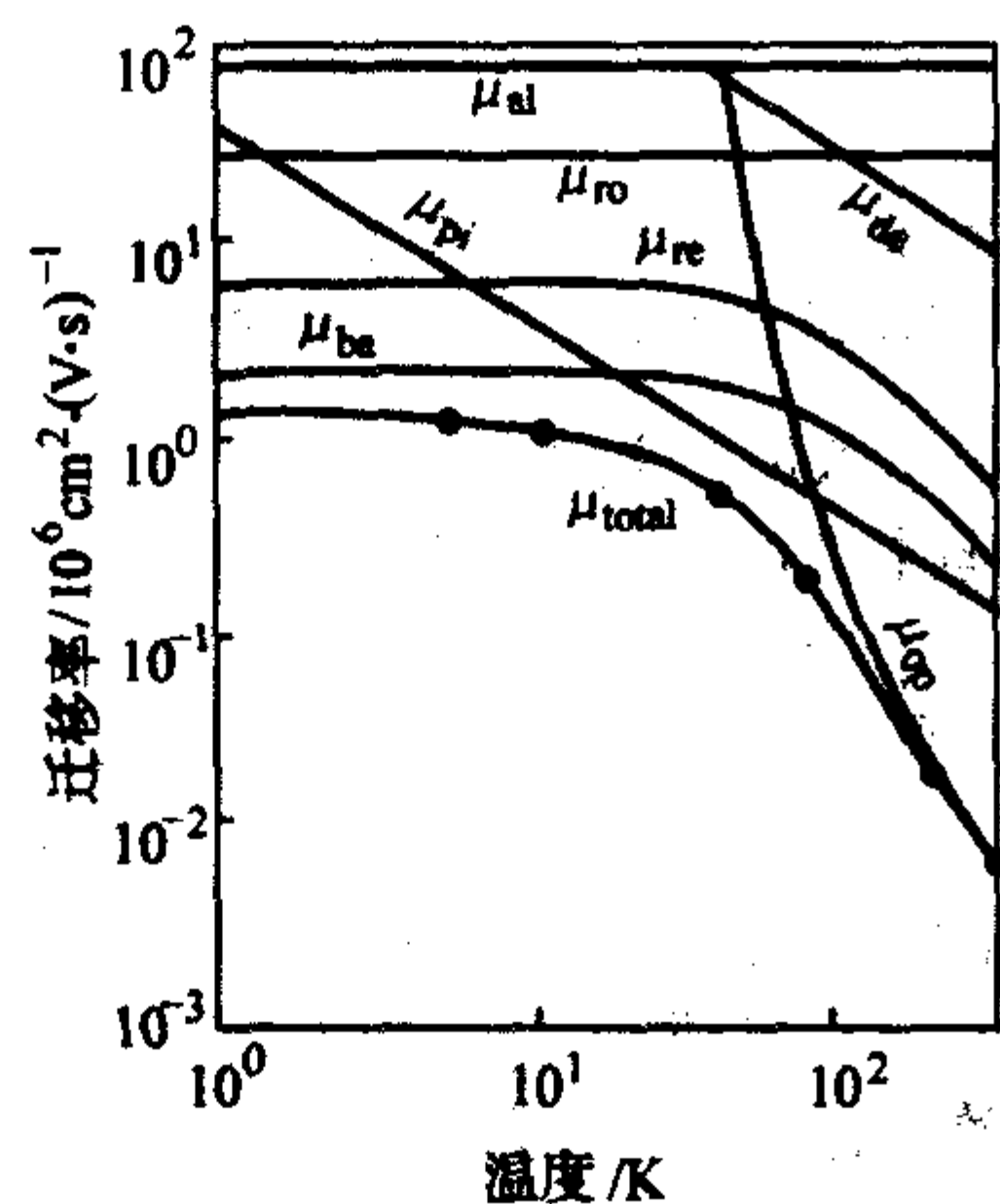


图 7.2-6 2DEG 迁移率与温度的关系

## 1.5 强磁场中的 2DEG

当外加磁场与调制掺杂异质结构的异质界面垂直时, 2DEG 的有效质量方程为

$$\frac{1}{2m^*} [(\hat{p} + e\vec{A})^2 + V(z)] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (7.2-35)$$

磁场的矢势  $\vec{A} = (0, Bx, 0)$ , 因此上式变成

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m^*} \left[ -\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \left( \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{eB}{\hbar} x \right)^2 - \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] + V(z) \right\} \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (7.2-36)$$

它的解具有如下形式

$$\Psi(\vec{r}) = e^{ik_y y} X(x) Z(z) \quad (7.2-37)$$

代入式 (7.2-36) 中经分离变数后得到

$$\frac{d^2 Z(z)}{dz^2} + \frac{2m^*}{\hbar^2} [E_z - V(z)] Z(z) = 0 \quad (7.2-38)$$

$$\frac{d^2 X(x)}{dx^2} + \frac{2m^*}{\hbar^2} \left[ E - E_z - \frac{1}{2} m^* \omega_c^2 (x - x_0)^2 \right] X(x) = 0 \quad (7.2-39)$$

式中,  $x_0 = -\frac{\hbar^2}{eB} k_y = -l_c^2 k_y$ ,  $l_c$  称为回旋半径,  $\omega_c = \frac{eB}{m^*}$ 。

方程 (7.2-38) 的解已经在 1.2 节中进行了详细讨论, 能量  $E_z$  是量子化的, 式 (7.2-39) 是一维谐振子方程, 其本征能量  $E_n$  也是量子化的

$$E_n = E - E_z = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (7.2-40)$$

可以清楚地看到, 当 2DEG 系统处于强磁场中时, 不仅在垂直于界面方向上电子的运动是量子化的, 而且在平行于界面方向也发生了量子化, 原来的每一个子带都变成了一系列等间距的分立能级, 也称为朗道 (Landau) 能级。朗道能级的间距正比于磁场强度。式 (7.2-39) 的本征波函数是  $X_n(x) =$

$N_n e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2l_c^2}} H_n(x-x_0)$ , 其中  $N_n$  是归一化常数。因为  $k_y$  可以连续取值, 因此电子的运动可以用一系列覆盖平面的、回旋半径为  $l_c$  的圆来描述。

对于单位面积的 2DEG, 每个朗道能级的态密度  $D = \frac{eB}{h}$ , 与能量无关, 只正比于磁场强度。注意到单位面积内的总磁通量  $\Phi = B$ , 磁通量子  $\phi_0 = h/e$ , 所以有  $D = \Phi/\phi_0$ , 说明朗道能级的状态数正好等于磁通量子的数目。

## 1.6 量子霍尔效应

在经典的霍尔 (Hall) 效应实验 (图 7.2-7) 中, 磁场  $B$  与样品表面垂直, 沿着  $z$  方向, 电流  $I$  沿着  $x$  方向通过样品, 霍尔电压  $V_H = R_H \frac{I_z B_z}{d}$ ,  $d$  是样品的厚度。当样品中只有电子时, 霍尔系数  $R_H = -\frac{1}{ne}$ ,  $n$  是电子浓度。当外加磁场时, 电导率  $\sigma$  和电阻率  $\rho$  都变成了张量, 它们具有如下关系

$$\rho_{xx} = \frac{\sigma_{xx}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2} \quad (7.2-41)$$

$$\rho_{xy} = -\frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2} = -BR_H = \frac{B}{ne} \quad (7.2-42)$$



$\rho_{xx}$  被称为纵向电阻率,  $\rho_{xy}$  则是霍尔电阻率。①当  $\rho_{xy} \neq 0$  时, 如果  $\rho_{xx} = 0$ , 那么就有  $\sigma_{xx} = 0$ ; ②当  $\rho_{xy} \neq 0$ , 且  $\rho_{xx} = 0$  时, 有  $\sigma_{xy} = -1/\rho_{xy}$ ; ③当磁场恒定时, 霍尔电阻  $\rho_{xy}$  与电子浓度  $n$  成反比; 当电子浓度  $n$  恒定时,  $\rho_{xy}$  则与磁场强度  $B$  成正比。

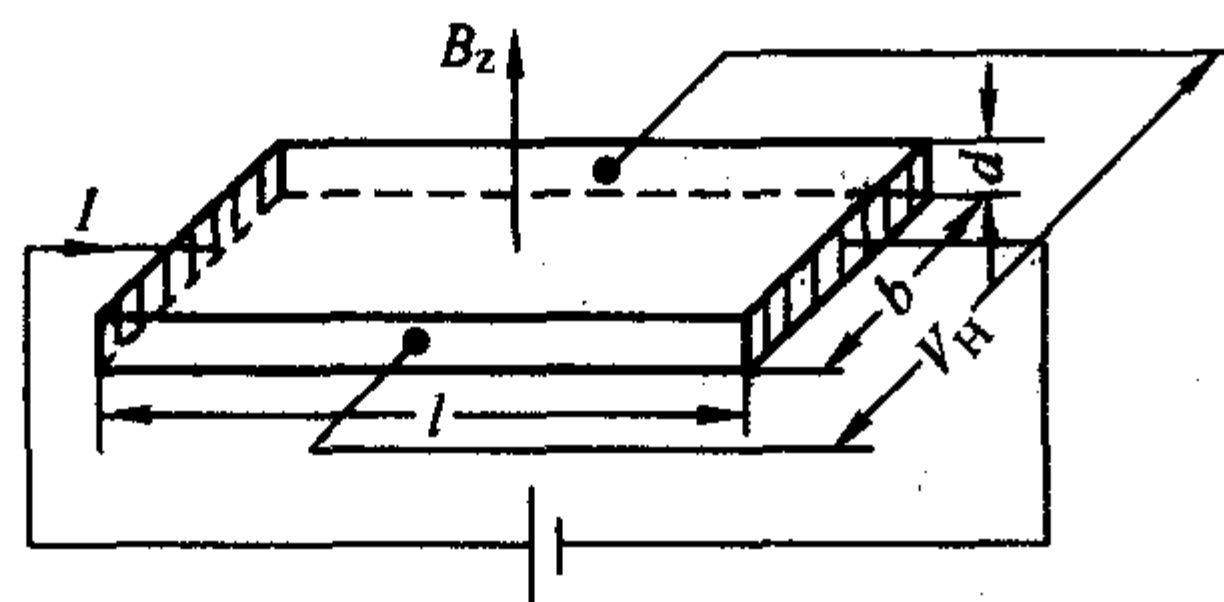


图 7.2-7 霍尔效应实验原理图

### (1) 量子霍尔效应的实验现象

1980 年, Von Klitzing 等人首先在实验上观察到 2DEG 的霍尔效应表现出明显的量子化性质。他们测量了 Si MOSFET 反型层中 2DEG 的电子在强磁场 (15 T) 和低于液氮温度 (1.5 K) 下的霍尔电压  $V_H$ 、沿电流方向电势差  $V_p$  与栅压  $V_G$  的关系。当垂直于反型层的磁场强度  $B$  与沿着反型层流动的电流强度保持不变时, 改变栅压  $V_G$  可以改变反型层中载流子的密度  $n_s$ ,  $n_s \propto V_G$ , 根据经典的霍尔效应应有  $V_H \propto V_G^{-1}$ , 但是他们却观察到  $V_H$  与  $V_G$  的关系在反比规律上出现了一系列具有一定宽度的平台 (称为霍尔平台), 平台处对应的霍尔电阻严格地符合

$$\rho_{xy} = \frac{h}{ie^2} \quad (i = 1, 2, 3, \dots) \quad (7.2-43)$$

即霍尔电阻是量子化的 (见图 7.2-8)。根据式 (7.2-42), 有  $n_s = \frac{ieB}{h}$  ( $i = 1, 2, 3, \dots$ ), 而每一个朗道能级的态密度是  $eB/h$ , 意味着霍尔平台正好相当于第  $i$  个朗道能级被完全填满的情形。与此同时, 霍尔平台处的  $V_p$  则趋于 0, 即纵向电阻  $\rho_{xx} = 0$ 。这种现象被称为整数量子霍尔效应 (IQHE)。随后, Bell 实验室的崔奇等人在调制掺杂的 AlGaAs/GaAs 异质结构中也观察到了类似现象。他们保持沟道电流恒定 (即保持 2DEG 的面密度  $n_s$  不变), 测量  $V_H$  和  $V_p$  随磁场强度  $B$  的变化, 观察到在  $V_H - B$  曲线上也出现了平台 (图 7.2-9), 平台处的  $\rho_{xy}$  值同样具有式 (7.2-43) 的关系, 并且  $V_p$  也趋于 0。

IQHE 最使人惊奇之处在于  $\rho_{xy}$  在霍尔平台处的数值与  $h/ie^2$  ( $i = 1, 2, 3, \dots$ ) 的相对误差可以小于  $10^{-7} \sim 10^{-8}$  量级, 而且与材料体系、载流子的导电类型等无关, 是一种普适现象。因此, 现在已将量子霍尔电阻  $h/ie^2$  正式定为电阻的计量标准。值得指出的是, 对二维体系, 当  $\sigma_{xx} = 0$  时, 霍尔电阻等于霍尔电阻率, 所以在进行实验时, 没有必要精确地测量样品的尺寸。一般认为载流子体系的二维特性是观察 IQHE 的必要条件, 1986 年美国物理学家 Störmer 等人发现 GaAs/AlGaAs 超晶格体系的霍尔电阻也是量子化的,  $\rho_{xy} = \frac{h}{je^2}$  ( $i$  是大于 0 的整数,  $j$  是超晶格中二维体系的个数), 这说明严格的二维性不是观察 IQHE 的必要条件。

1982 年美国 Bell 实验室的三位科学家崔奇、Horst Störmer 和 Arthur Gossard 利用更强的磁场和更低的实验温度, 在具有高迁移率的 GaAs/AlGaAs 异质结构中观察到了分数量子霍尔效应 (FQHE), 图 7.2-9 是他们的实验结果。定义填充因子  $\nu$  为 2DEG 浓度  $n_s$  除以自旋极化朗道能级的简并度  $eB/h$ , 当  $\nu > 1$  时, 随着磁场强度  $B$  的增加, 在  $i = 4, 3, 2, 1$  处都出现了整数量子霍尔平台, 平台的宽度明显变窄 (与低迁移率样

品相比)。继续增加磁场,  $\nu$  开始小于 1, 当温度等于 4.15 K 时,  $\rho_{xx}$  与  $\rho_{xy}$  对磁场  $B$  的依赖呈线性关系, 与自由电子模型预言的结果一致; 但是当温度降至 0.48 K 时, 在  $\rho_{xy} - B$  曲线上出现了填充因子为  $1/3$  和  $2/3$  的霍尔平台,  $\rho_{xx} - B$  曲线相同位置上则出现极小值。后来更多的实验证实, 当  $\nu$  取某些特殊的分数值  $p/q$  ( $p$  为整数,  $q$  为奇数) 时, 同样观察到出现霍尔平台,  $\rho_{xy} = \frac{h}{\nu e^2}$ , 在出现霍尔平台的磁场范围内  $\rho_{xx}$  出现极小值, 并且有

$$\begin{cases} \rho_{xx} = 0 & T = 0 \\ \rho_{xx} \propto e^{-\Delta/k_B T} & T \neq 0 \end{cases}$$

$\Delta$  是基态与激发态之间的能隙。这就是典型的分数量子霍尔效应实验现象。与 IQHE 不同, 为了能够观察到 FQHE, 要求样品中的缺陷尽可能少, 迁移率尽可能高。

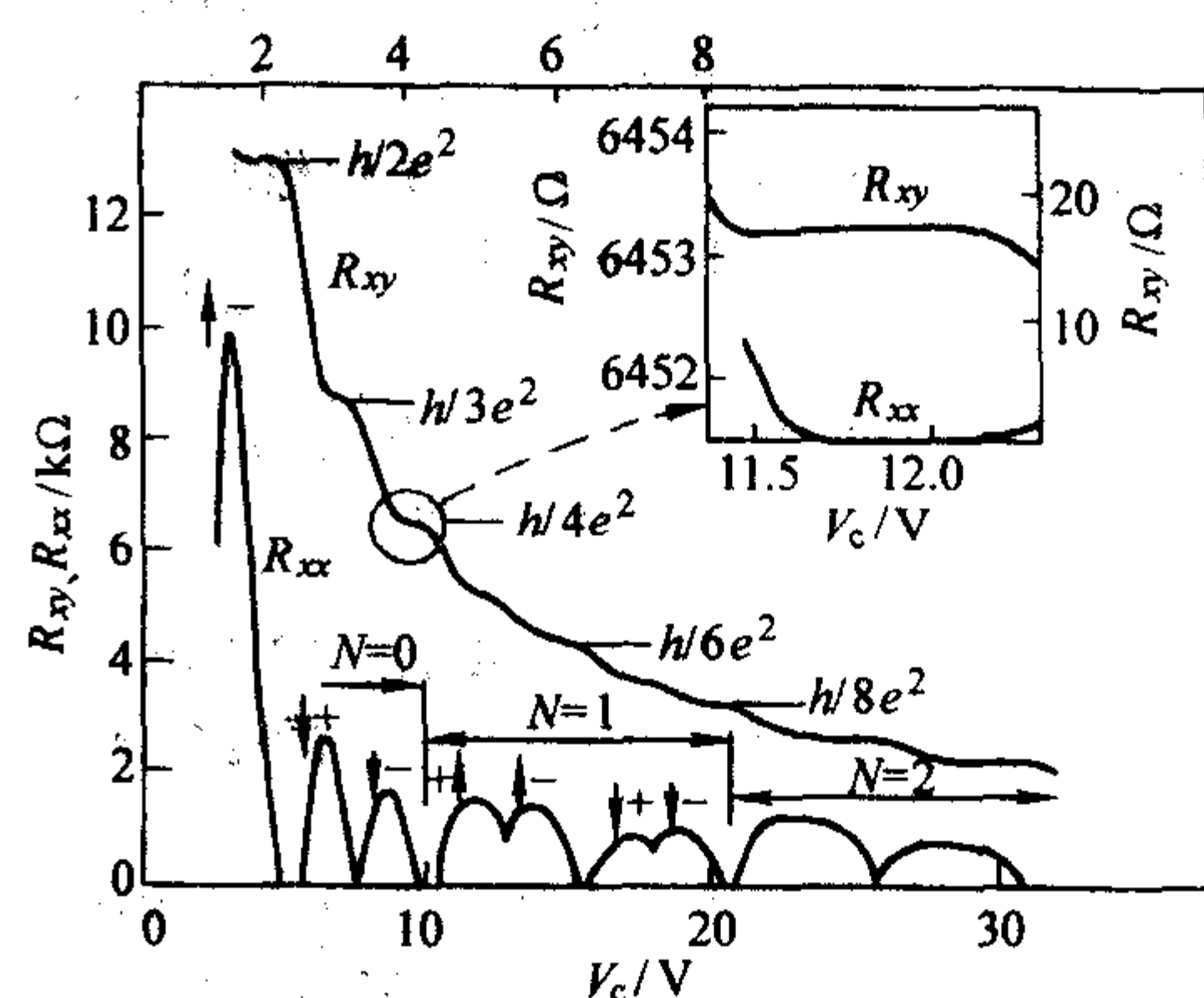


图 7.2-8 SI MOSFET 霍尔效应的实验结果

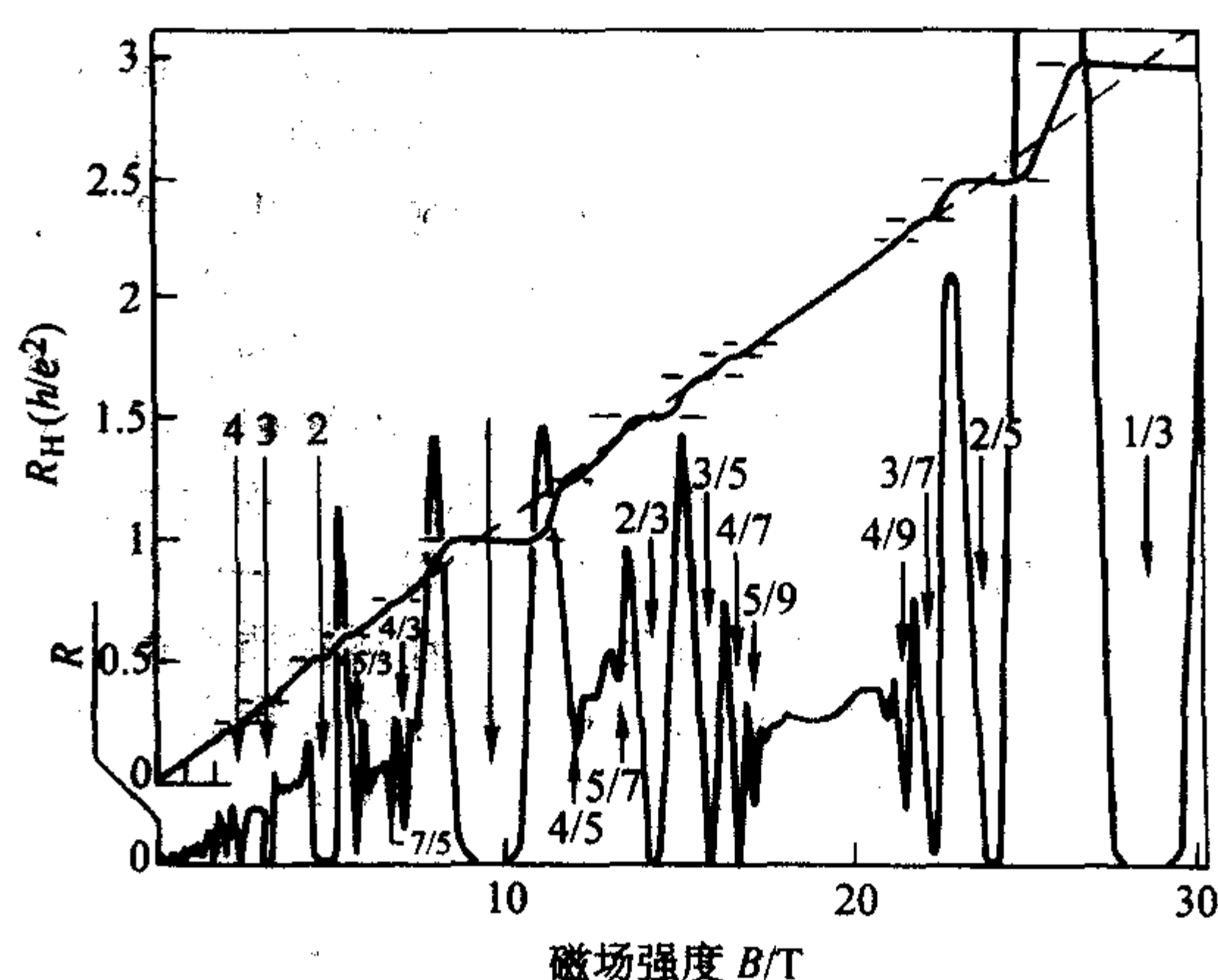


图 7.2-9 GaAs/AlGaAs 调制掺杂异质结构中的整数量子霍尔效应和分数量子霍尔效应的实验结果

### (2) 量子霍尔效应的物理解释

IQHE 的物理机制与朗道能级两侧尾翼部分电子态的局域化直接相关。在垂直磁场作用下, 理想 2DEG 的电子态凝聚到一系列能量间距为  $\omega_c$ 、态密度呈  $\delta$  函数的朗道能级上, 每个朗道能级能够容纳  $2eB/h$  个状态 (自旋简并)。而一个处于 Si MOSFET 反型层或 GaAs/AlGaAs 异质界面处的实际二维电子系统, 由于不可避免地存在无规分布的无序或杂质, 它们对电子的散射作用使朗道能级发生均匀或非均匀展宽, 并使朗道能级两侧带尾态的波函数不再能扩展到整个样品, 只能局域在有限的区域内, 形成局域态 (图 7.2-10)。这些局域态对霍尔电流没有贡献, 只有处于朗道能级中央附近的扩展态才对霍尔电流有贡献, 因此在朗道能级中出现了迁移率能隙。



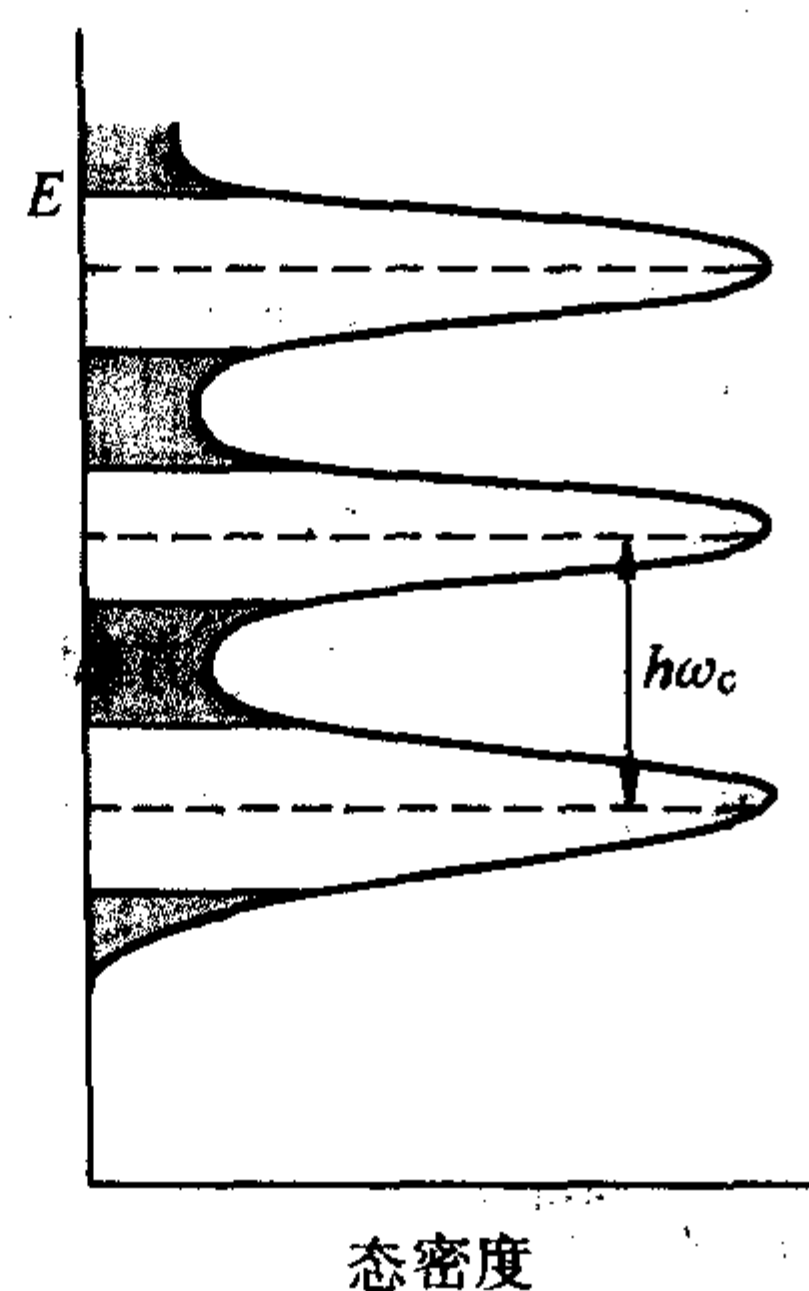


图 7.2-10 处于强磁场中的 2DEG 的态密度分布示意图  
图中的阴影部分为局域态

用改变 2DEG 浓度  $n_s$  或扫描磁场的方法可以连续调节费米能级  $E_F$  相对于朗道能级的位置。考虑磁场恒定而  $n_s$  可以连续改变的情况 (例如 Si MOSFET 结构), 设最初的电子数刚好把第  $(i-1)$  个朗道能级填满, 再增加  $n_s$  时, 电子由低至高填充第  $i$  个能级。先填充的是低能量一侧的局域态, 这时对  $\rho_{xy}$  没有贡献,  $\rho_{xy}$  仍保持填满第  $(i-1)$  个能级时的数值。当填满局域态达到迁移率边时, 开始填充扩展态,  $\rho_{xy}$  开始下降。当  $n_s$  继续增加而填充至高迁移率边时  $\rho_{xy}$  又保持不变, 直到把第  $i$  个能级的高能边局域态以及第  $(i+1)$  个能级低能边的局域态都填满后,  $\rho_{xy}$  再开始下降。这样就出现了一系列平台, 当  $n_s$  增加时,  $\rho_{xy}$  所经历的朗道能级指数依次增加。对于电子数恒定而磁场改变的情形 (如 GaAs/AlGaAs 调制掺杂异质结构), 设磁场为  $B_i$  时电子正好填满第  $(i+1)$  个朗道能级。随着磁场  $B$  的增加, 朗道能级的态密度也增大, 同时相邻能级的间距也增加。由于恒定的电子数  $n_s$  已不能把  $(i+1)$  朗道能级填满, 费米能级  $E_F$  开始下降。磁场不断增加,  $E_F$  逐渐扫过第  $(i+1)$  个能级的扩展态, 进入低能边的局域态, 再进入第  $i$  个能级高能边的局域态, 这样就出现了一个个平台。磁场增加所扫过的朗道能级的指数由大变到小, 最后达到  $i=1$  的平台, 即所谓的量子极限。由实验曲线可以定出朗道能级局域态所占比例  $f_0$ 。设平台处的磁场为  $B_i$ , 平台结束处的磁场为  $B_{i+1}$ , 有

$$n_s = (i + f_0/2) \frac{eB_i}{h} = (i - f_0/2) \frac{eB_{i+1}}{h} \quad (7.2-44)$$

$$\text{所以} \quad f_0 = 2i \frac{B_{i+1} - B_i}{B_i + B_{i+1}} = i \frac{\Delta B}{B} \quad (7.2-45)$$

实际测到 GaAs/AlGaAs 异质结量子霍尔效应中的  $f_0$  大约是 97%, 说明朗道能级主要是局域态, 扩展态所占比例很少。当出现霍尔平台时, 由于  $E_F$  附近的态都是局域态, 它们对纵向电导  $\sigma_{xx}$  的贡献为 0, 所以纵向电阻率  $\rho_{xx}$  也为 0。

从上面的讨论可知二维系统中存在的无序性是能够观察到 IQHE 的先决条件, 这多少有违人们的直观认识。然而这还不是 IQHE 的核心。根据简单的量子理论, 每个电子对霍尔电流的平均贡献等于  $eE_y/B$  ( $E_y$  是霍尔电场强度), 当第  $i$  个自旋极化的理想朗道能级被填满时, 总的霍尔电流  $I = \frac{ieB}{h} \frac{E_y}{B} = \frac{ie^2}{h} V_H$ , 霍尔电阻  $R_H = V_H/I = \frac{h}{ie^2}$ 。既然有相当的状态发生局域化, 对  $I$  没有贡献, 剩下的扩展态数目大大少于  $ieB/h$ , 为什么  $R_H$  仍十分精确地保持  $h/ie^2$  的数值呢? 这是探索 IQHE 物理机制的关键。Ando 用强磁场下的输运理论证明了: 如果朗道能级不重叠,  $E_F$  在局域态范围内移动时

将不影响霍尔电阻的数值。从物理上可以这样理解: 无序势使局域态中的电子对电流没有贡献, 但它使扩展态电子对电流的贡献增加, 并恰好补偿了局域态电子电流的减少。

Laughlin 指出, IQHE 存在的关键是系统所隐含的对称性, 它要求处于强磁场作用下的 2DEG 在通过传导电子后, 电子气的波函数必须回复到通过电子前的状态。这个条件只有当 2DEG 的霍尔电阻精确地等于  $h/ie^2$  时才得以保持, 而  $i$  之所以为整数, 与通过的电荷数总是整数有直接的关联。FQHE 与 IQHE 的微观机制并不一样, 从物理机制而言, FQHE 的物理内涵比 IQHE 更为深刻, 它反映的是电子间的强关联相互作用使近乎理想的二维电子体系在低温和强磁场条件下形成了新的、不可压缩的量子液体态, 而 IQHE 的解释并不需要引入电子-电子的相互作用。Laughlin 用物理推理直接猜出了几乎是正确的量子霍尔液体的电子波函数, 并由这个波函数出发推出了两个重要结果: ①量子霍尔液体需要用有限的能量才能被激发, 当温度足够低时, 因为热能不足, 所有的电子都凝聚在基态; ②量子霍尔液体的激发态是带有分数电荷的准粒子, 这是量子霍尔电阻出现分数平台的原因, 这个准粒子服从的是分数统计。

Laughlin 构造出的量子霍尔液体的基态波函数 (也称为 Laughlin 函数) 具有如下形式

$$\Psi_m = \prod_{i < j}^N (z_i - z_j)^m \exp \left[ -\frac{1}{4l^2} \sum_i |z_i|^2 \right] \quad (7.2-46)$$

因为泡利不相容原理要求电子的波函数必须是反对称的, 所以式 (7.2-46) 中的  $m$  是奇数。可以证明  $m$  等于两个电子相对距离的平方, 所以电子密度也由  $m$  决定。式 (7.2-46) 的平方对应于经典的二维单成分等离子体, 即  $|\Psi_m|^2 = \exp(-\beta\Phi)$ , 式中  $\beta = 1/m$  具有统计力学中  $\beta = 1/k_B T$  的作用, 有效经典势能  $\Phi$  为

$$\Phi = -2m^2 \sum_{i < j}^N \ln |z_i - z_j| + \frac{m}{2l^2} \sum_i^N |z_i|^2 \quad (7.2-47)$$

形式上  $\Phi$  所表示的是在均匀分布的、正电荷密度为  $\sigma = \frac{1}{2\pi l^2}$  的背景上运动的“电荷”为  $m$  的  $N$  个全同粒子的二维单成分等离子体的能量, 式 (7.2-47) 的第一项表示“电荷” $m$  通过对数势 (即二维体系的库仑相互作用) 发生相互作用, 第二项则表示“电荷” $m$  与均匀正电背景的相互作用。

下面我们通过单电子在磁场中的波函数来帮助理解 Laughlin 函数的形貌。按照我们在 1.5 节中的讨论, 处于强磁场中的电子按照量子化的轨道作回旋运动, 因为回旋轨道中心是不确定的, 它以相同的概率出现在整个二维平面, 而每个磁通量子在电子的空间概率分布上产生旋涡状的极小, 即电子在旋涡中心出现的概率是 0。假想在某一瞬间有  $N-1$  个电子在空间中的位置是确定的, 只有一个被称为是“背景”的电子的位置不确定, 其位置可以用上述带有许多旋涡的概率分布来描述。受泡利不相容原理限制, 所有  $N-1$  个电子只有分别填充到背景电子概率分布的所有旋涡处, 体系的能量才有可能最低。如果  $N = \phi/\phi_0$  个旋涡完全填满, 即相当于填充因子  $\nu = 1$  的情形 (图 7.2-11a)。如果  $\nu < 1$ , 就会出现旋涡数比电子数多的情况。例如当  $\nu = 1/3$  时, 每三个旋涡才能分到一个电子 (图 7.2-11b), 从能量最低原理来考虑, 最有利的分布是三个小旋涡结合成一个大旋涡并填充一个电子, 即每个电子伴有三个磁通量子 (图 7.2-11c)。



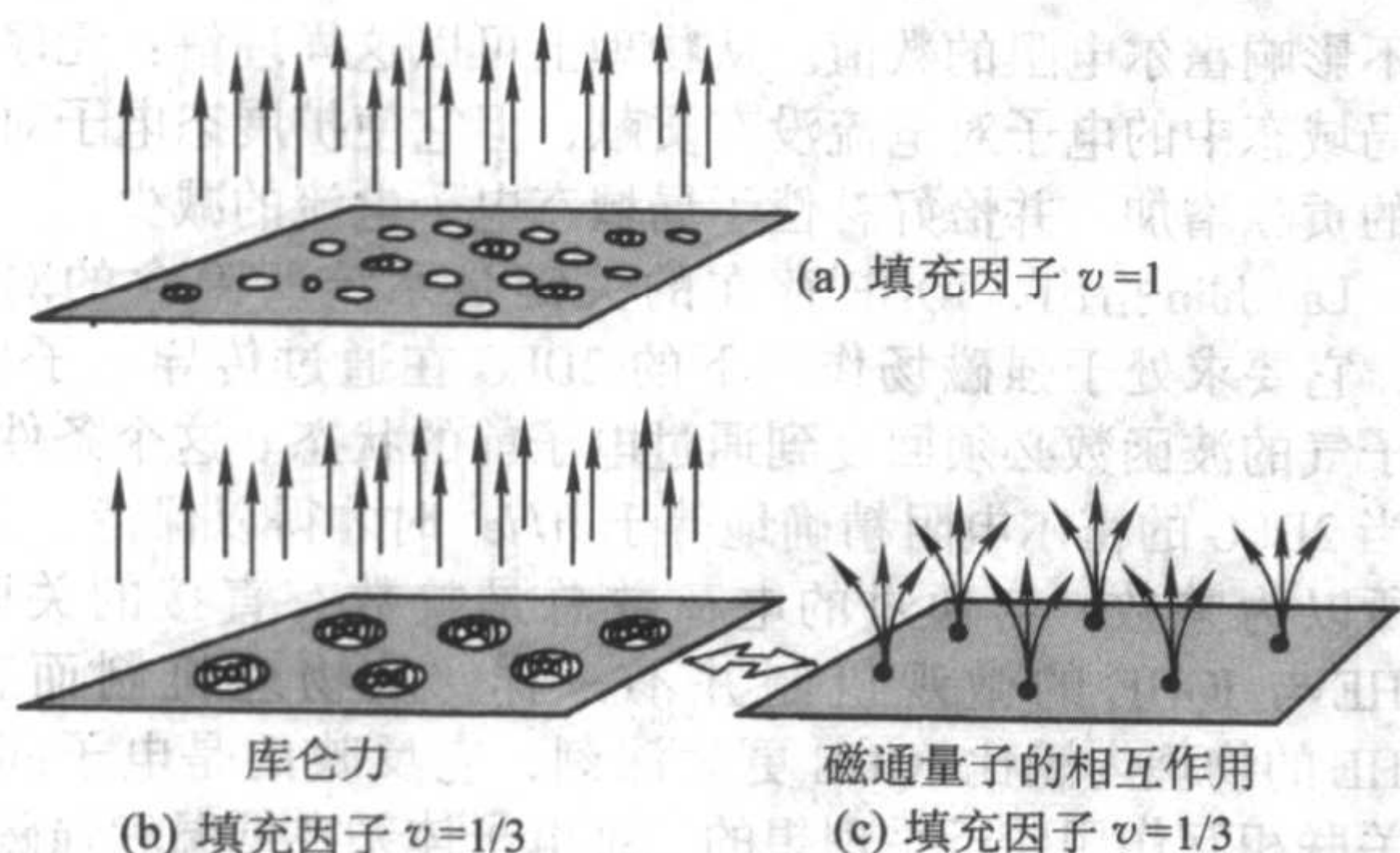


图 7.2-11 电子与磁通量子的相互作用

当填充因子稍稍偏离  $\nu = 1/3$  时,并不会立刻破坏上述高度关联的液体态,只是在其中形成若干缺陷。例如移走一个电子就会留下一个空穴并附有 3 个  $\varphi_0$  的旋涡,这时原来束缚在一起的 3 个  $\varphi_0$  将分解成 3 个独立的  $\varphi_0$ , 每个旋涡带有  $\frac{1}{3}e$  电荷,称为准空穴。同样的,如果缺少的是一个旋涡,就会出现  $-\frac{1}{3}e$  准电子。由于准粒子的出现,干扰了量子液体中载流子的关联运动,导致体系的能量抬高了一个数值  $\Delta$ , 所以具有分数电荷的准粒子与基态之间存在着一定的激发能隙。实际上自然界中并不存在分数电荷的真实的粒子,  $-e$  仍然是电荷的基本单元,这里的分数电荷只是 FQHE 理论引出的一种等效概念:一旦高度关联的量子液体出现缺陷,这些缺陷就如同具有分数电荷一样。所以当  $\nu$  稍稍偏离  $1/m$  时,准电子或准空穴的浓度很低,由于系统中存在无序,借用 IQHE 中由于局域化形成迁移率能隙的相同概念,准粒子也同样形成迁移率能隙,因此出现分数霍尔平台。当  $\nu$  偏离  $1/m$  较大时,准电子或准空穴的数目增加到一定程度后将形成新的 Laughlin 态,在  $\nu = p/q$  ( $p$  为整数,  $q$  为奇数)处出现霍尔平台。

在实验现象上, IQHE 与 FQHE 是极为相似的。除了磁场强度和温度等外加条件外,在实际样品中观测到的是 IQHE 还是 FQHE,取决于样品中无序势的变化幅度(与朗道能级的展宽相当)与电子间平均库仑势的相对大小。因为库仑势由电子间的平均距离决定,因此它依赖于填充因子。当无序势大于库仑势时,实验上观察到的是 IQHE,相反则能观察到 FQHE。

## 2 量子阱和超晶格

### 2.1 计算电子能级结构的包络函数模型

在研究半导体材料的电学和光学性质时,起主要作用的电子和空穴通常分布在导带底和价带顶附近  $k_B T$  范围内,因此我们可以采用有效质量近似来计算导带底或价带顶附近的能带结构。

当晶体中存在微扰势  $V_p(r)$  时,电子运动的薛定谔(Schrödinger)方程为

$$(H_0 + V_p(\vec{r}))\Phi(\vec{r}) = E\Phi(\vec{r}) \quad (7.2-48)$$

$H_0$  是晶体未受到微扰时的哈密顿量。如果微扰势是一个随空间位置缓慢变化的量,并且其强度小到不足以引起不同能带之间的耦合,根据有效质量理论,电子波函数  $\Phi(\vec{r})$  可以表示成空间缓变波函数  $\Psi_n(r)$  与带边波函数  $U_n(r)$  的乘积,即

$$\Phi(\vec{r}) = \Psi_n(\vec{r}) U_n(r) \quad (7.2-49)$$

式中,  $\Psi_n(r)$  称为包络函数。如果能带是非简并的,例如

导带,那么  $\Psi_n(r)$  满足以下的有效质量方程

$$\left[ \frac{p^2}{2m^*} + V_p(\vec{r}) \right] \Psi_n(\vec{r}) = (E - E_c) \Psi_n(\vec{r}) \quad (7.2-50)$$

其中  $m^*$  是电子的有效质量。如果能带是简并的,例如价带,波函数  $\Phi(r)$  则写成

$$\Phi(\vec{r}) = \sum_j \Psi_j(\vec{r}) U_j(\vec{r}) \quad (7.2-51)$$

$\Psi_j(r)$  满足的是一组联立的有效质量方程

$$\sum_j D_{ij}^{ab} \frac{\partial}{\partial x_a} \times \frac{\partial}{\partial x_b} \Psi_j(\vec{r}) + V_p(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) = (E - E_v) \Psi_i(\vec{r}) \quad (7.2-52)$$

式中的  $D_{ij}^{ab}$  称为有效质量参数。

### 2.2 量子阱的能级结构

在量子力学中,能够对电子的运动产生某种约束并使其能量量子化的势场通常被称为势阱。类似于调制掺杂异质结构,用两种禁带宽度不同的材料 A 和 B 沿  $z$  方向组成两个距离很近的、背靠背的异质结 B/A/B, 如果材料 A 的禁带宽度相对较小,并且它的导带边低于材料 B 的导带边,当材料 A 的厚度可以与电子的德布罗意波长或平均自由程相比拟时,电子沿  $z$  方向的运动将呈现出量子化的特征,这样的结构被称为量子阱,它是一个准二维的材料体系。材料 B 成为电子的势垒,而材料 A 则是电子的势阱,势阱的深度等于导带带阶  $\Delta E_c$ 。如果材料 A 的价带顶高于材料 B 的价带顶,那么材料 B 同时也是空穴的势垒,即电子和空穴都被约束在材料 A 中。这样的量子阱称为 I 型量子阱(例如 GaAs/AlGaAs 量子阱,如图 7.2-12a 所示)。如果电子和空穴分别被约束在材料 A 和材料 B 中,则称为 II 型量子阱(例如 GaSb/InAs 量子阱,如图 7.2-12b 所示)。实际生长出来的量子阱样品,由于异质界面不可避免地会偏离理想情况,加上材料掺杂的影响,导带边和价带边不会在异质界面处正好形成垂直台阶,但是随着外延技术的日益完善,大量的实验研究和理论计算结果表明,如图 7.2-13 所示的一维方势阱在大多数场合对非掺杂量子阱来说都是一个很好的近似。因此,本节对电子能级结构的讨论都采用这种近似。

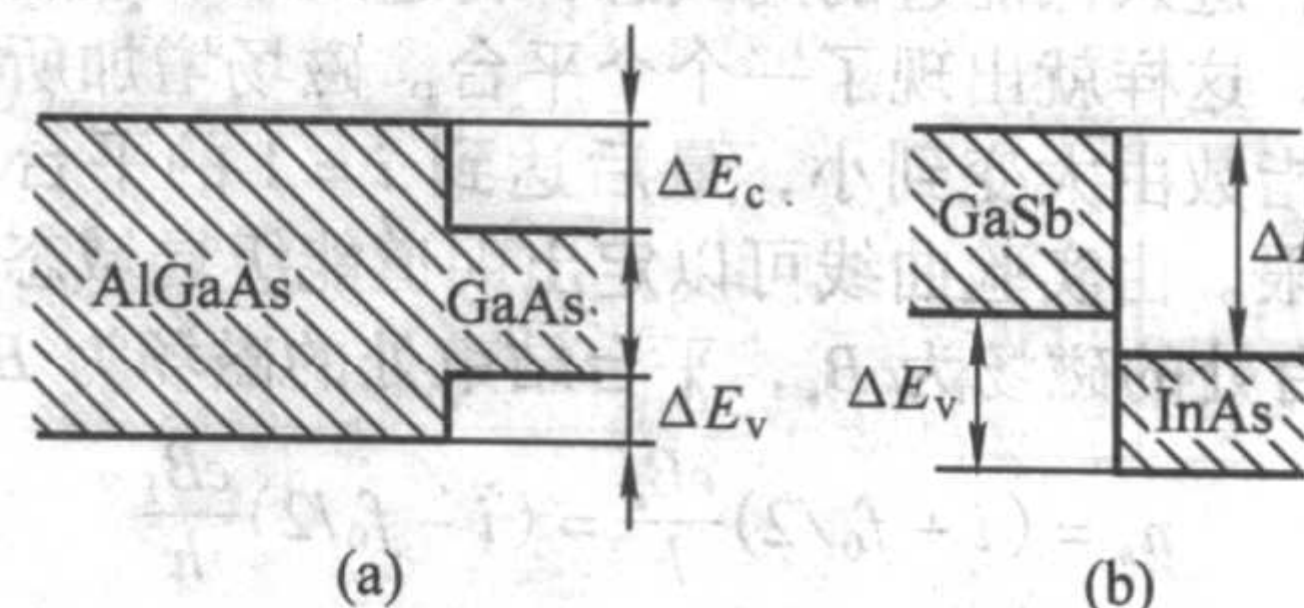
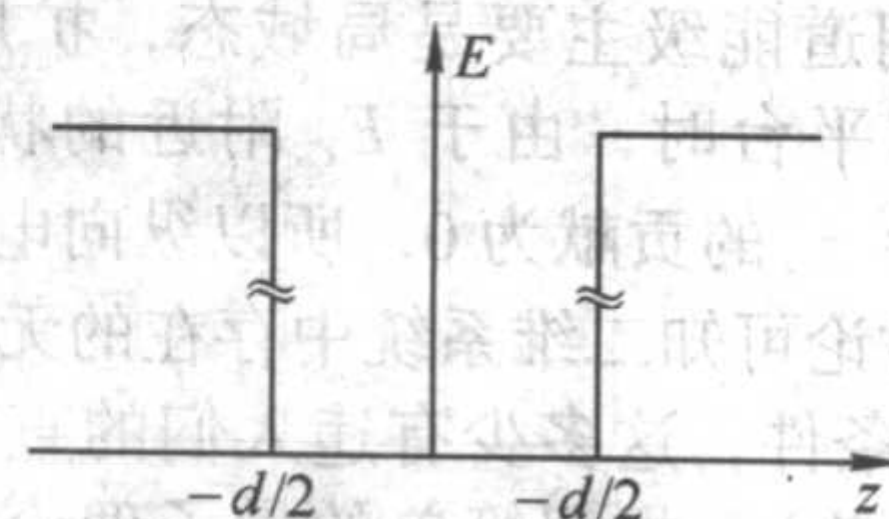


图 7.2-12 I 型 (a) 和 II 型 (b) 量子阱导带边、价带边的相对位置示意图

图 7.2-13 量子阱结构沿  $z$  方向的势能分布示意图

#### (1) 导带电子的子能带

设量子阱层的厚度为  $d$ , 以势阱中心为坐标原点, 材料 A 的导带边取为能量零点, 则势能函数可以表示成

$$V(r) = \begin{cases} 0 & |z| \leq d/2 \\ \Delta E_c & |z| > d/2 \end{cases} \quad (7.2-53)$$

电子运动的有效质量方程是



$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2} \times \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{1}{m^*(z)} \right) \frac{\partial}{\partial z} - \frac{\hbar^2}{2m^*(z)} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (7.2-54)$$

$$\text{式中 } m^*(z) = \begin{cases} m_A^* & |z| \leq d/2 \\ m_B^* & |z| > d/2 \end{cases}$$

在进行求解时，可以先在每种材料内部求解，然后将求得的波函数通过边界条件衔接起来，从而获得本征能量和波函数。如果材料 A 和 B 的性质比较接近，有效质量参数相差不大（例如 GaAs/AlGaAs 量子阱），可以近似认为两种材料的有效质量相等，都等于势阱材料的数值，这是因为波函数主要集中在势阱中。这时，边界条件要求波函数及其微分在边界  $z_0 = \pm d/2$  处连续，即要求

$$\begin{cases} \Psi_A(z_0) = \Psi_B(z_0) \\ \frac{\partial}{\partial z} \Psi_A(z_0) = \frac{\partial}{\partial z} \Psi_B(z_0) \end{cases} \quad (7.2-55)$$

如果两种材料的性质差异较大，这时波函数微分连续性条件将由粒子流守恒条件替代，即

$$\frac{1}{m_A^*} \times \frac{\partial}{\partial z} \Psi_A(z_0) = \frac{1}{m_B^*} \times \frac{\partial}{\partial z} \Psi_B(z_0) \quad (7.2-56)$$

式 (7.2-54) 的解具有以下形式  $\Psi(\vec{r}) = e^{i k_x x + i k_y y} f(z)$ ，代入方程中得到

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m^*} \times \frac{d^2}{dz^2} f(z) + V(z) f(z) = E f(z) \\ E = \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2) + E_z \end{cases} \quad (7.2-57)$$

式中，我们假设了  $m_A^* = m_B^* = m^*$ 。

当  $\Delta E_c = \infty$ ，即在无限深势阱近似下，很容易得到  $f(z)$  的解析解为  $f(z) = A \sin(k_z z + \delta)$ ，根据波函数的连续性条件，得到

$$f(z) = \begin{cases} \sqrt{\frac{d}{2}} \cos\left(\frac{n\pi}{d} z\right) & n = 1, 3, 5, \dots \\ \sqrt{\frac{d}{2}} \sin\left(\frac{n\pi}{d} z\right) & n = 2, 4, 6, \dots \end{cases} \quad (7.2-58)$$

电子沿  $z$  方向运动的本征能量为  $E_n = \frac{\hbar^2}{2m^*} \times \frac{n^2 \pi^2}{d^2}$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ )，说明电子的能量在运动受限方向上是量子化的，并且量子化的能量与量子数  $n$  的平方成正比，两个相邻量子能级之间的能量间隔为

$$\Delta E_{n,n+1} = E_{n+1} - E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{m^* d^2} \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (7.2-59)$$

能量间距和量子数  $n$  成正比，因而能级由势阱底算起越往上越稀疏，同时可以看到  $\Delta E_n$  与量子阱尺寸  $d$  的平方成反比，只有当  $d$  足够小时，量子化才比较显著。

当  $\Delta E_c$  的数值为有限大小时，需要先在每一种材料中求解。在势垒区， $f(z)$  可以写成

$$f(z) = \begin{cases} B \exp\left[ k' \left( z + \frac{d}{2} \right) \right] & z < -\frac{d}{2} \\ C \exp\left[ -k' \left( z - \frac{d}{2} \right) \right] & z > \frac{d}{2} \end{cases} \quad (7.2-60)$$

在势阱区

$$f(z) = \begin{cases} A \cos(kz) & (\text{偶宇称}) \\ A \sin(kz) & (\text{奇宇称}) \end{cases} \quad (7.2-61)$$

其中  $k = \sqrt{2m_A^* E_z / \hbar^2}$ ， $k' = \sqrt{2m_B^* (\Delta E_c - E_z) / \hbar^2}$ 。利用边界条件，得到隐含本征值  $E_z$  的方程为

$$\begin{cases} \frac{k'}{m_B^*} = \frac{k}{m_A^*} \tan \frac{kd}{2} & (\text{偶宇称解}) \\ -\frac{k'}{m_B^*} = \frac{k}{m_A^*} \cot \frac{kd}{2} & (\text{偶宇称解}) \end{cases} \quad (7.2-62)$$

这是一个超越方程组，需要采用数值方法或图像法来求解。这样的一维有限深势阱至少存在一个束缚态，它的波函数具有偶宇称对称性，总的束缚态的数目为  $1 +$

$\text{Int} \left[ \sqrt{\frac{2m_A^* \Delta E_c d^2}{\pi^2 \hbar^2}} \right]$ ，其中  $\text{Int}[x]$  表示取  $x$  的整数部分，

可以看到当阱宽  $d$  较小或势垒较低时，量子阱中的分立能级数也较少。图 7.2-14 示意地画出了无限深和有限深方势阱中的能级和波函数分布，可以看到，当势阱深度为有限值时，有少量电子波函数穿透到势垒层中，随着  $|z|$  的增加而指数式地衰减。

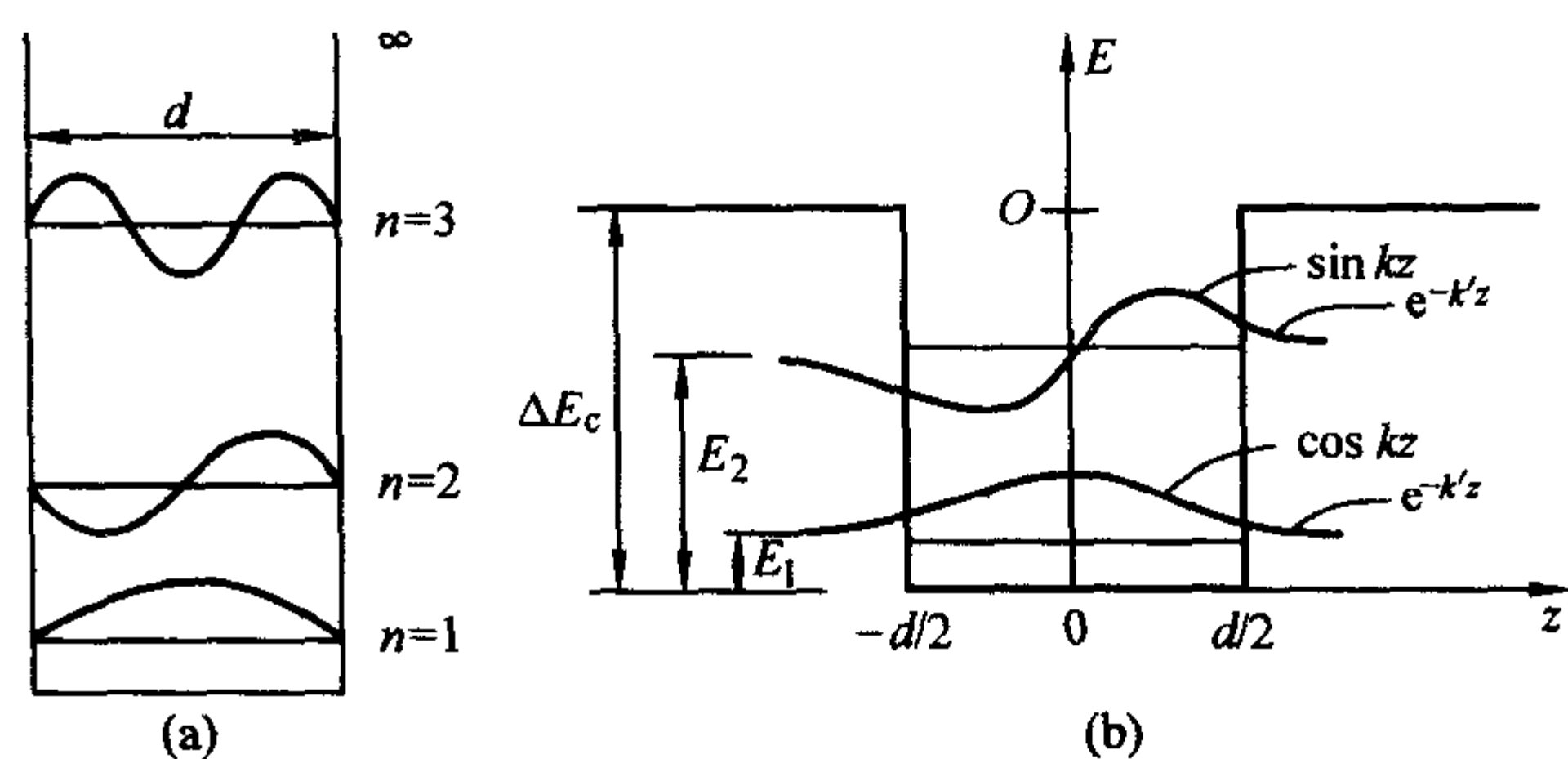


图 7.2-14 无限深 (a) 和有限深 (b) 方势阱中电子波函数分布示意图

## (2) 价带空穴的子能带

因为半导体材料价带顶附近的能带结构比较复杂，由三个能带组成，源自原子的  $p$  轨道。由于电子自旋-轨道耦合作用而分裂成总角动量为  $J = 3/2$  和  $J = 1/2$  的态， $|J, m_j\rangle = \left| \frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2} \right\rangle$  对应于重空穴带 ( $E_{hh}$ )， $\left| \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle$  为轻空穴带 ( $E_{lh}$ )， $\left| \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle$  是自旋-轨道耦合分裂带 ( $E_{so}$ )，其中轻、重空穴带在  $k = 0$  处简并。当自旋-轨道耦合分裂能量  $\Delta_{so}$  较大时，可以忽略  $\left| \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle$  带的影响。只考虑四重简并的价带顶  $k = 0$  附近的  $E-k$  关系，空穴的有效质量哈密顿量可以写成（以价带顶为能量零点）

$$H_0(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left\{ \gamma_1 k^2 - 2\gamma_2 \sum_i J_i^2 (k_i^2 - \frac{k^2}{3}) - 4\gamma_3 \sum [J_i J_j] k_i k_j \right\} \quad (7.2-63)$$

写成矩阵的形式为

$$H_0(k) = \begin{vmatrix} P_1 & R & Q & 0 \\ R^* & P_2 & 0 & -Q \\ Q^* & 0 & P_2 & R \\ 0 & -Q^* & R^* & P_1 \end{vmatrix} \quad (7.2-64)$$

式中

$$\begin{aligned} P_1 &= \frac{\hbar^2}{2m_0} (\gamma_1 + \gamma_2) (k_x^2 + k_y^2) + \frac{\hbar^2}{2m_0} (\gamma_1 - 2\gamma_2) k_z^2 \\ P_2 &= \frac{\hbar^2}{2m_0} (\gamma_1 - \gamma_2) (k_x^2 + k_y^2) + \frac{\hbar^2}{2m_0} (\gamma_1 + 2\gamma_2) k_z^2 \\ Q &= -i\sqrt{3} \frac{\hbar^2}{m_0} \gamma_3 (k_x - ik_y) k_z \\ R &= \frac{\hbar^2}{2m_0} \sqrt{3} [\gamma_2 (k_x^2 - k_y^2) - 2i\gamma_3 k_x k_y] \end{aligned} \quad (7.2-65)$$



$\gamma_1$ 、 $\gamma_2$  和  $\gamma_3$  是 Luttinger 有效质量参数, 其基函数依次为

$$\begin{aligned} & \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle, \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle \\ & \left\{ \begin{aligned} \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (X + iY) \uparrow \\ \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{-1}{\sqrt{6}} [(X - iY) \uparrow + 2Z \downarrow] \\ \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} [(X + iY) \downarrow - 2Z \uparrow] \\ \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle &= \frac{-1}{\sqrt{2}} (X - iY) \downarrow \end{aligned} \right. \end{aligned} \quad (7.2-66)$$

$\downarrow$ 、 $\uparrow$  代表自旋的方向,  $X$ 、 $Y$  和  $Z$  分别代表沿  $x$ 、 $y$  和  $z$  方向的轨道波函数。在计算量子阱空穴的子能带时, 需要将式 (7.2-64) 中的  $k_x$ 、 $k_y$  和  $k_z$  分别改写成  $-i \frac{\partial}{\partial x}$ 、 $-i \frac{\partial}{\partial y}$  和  $-i \frac{\partial}{\partial z}$ 。空穴波函数为

$$\begin{aligned} \Phi(\vec{r}) &= e^{i k_x x + i k_y y} \left( f_1(z) \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle + f_2(z) \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \right. \\ &\quad \left. + f_3(z) \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + f_4(z) \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle \right) \end{aligned} \quad (7.2-67)$$

所满足的有效质量方程为

$$H_0 \Phi(\vec{r}) + V(z) \Phi(\vec{r}) = E \Phi(\vec{r}) \quad (7.2-68)$$

式中,  $V(z) = \begin{cases} 0 & |z| \leq d/2 \\ \Delta E_v & |z| > d/2 \end{cases}$ 。可见, 空穴的有效质量方程将是一个四分量的微分方程组, 可以采用平面波展开法进行求解。图 7.2-15 是 GaAs/AlGaAs 量子阱的空穴子能带色散关系的典型结果。很明显, 由于量子限制效应, 轻、重空穴在  $k=0$  处的简并被解除了, 子能带的色散曲线呈现明显的非抛物线型, 说明当  $k_{\parallel} (k_x, k_y) \neq 0$  时, 轻、重空穴之间有很强的混合效应。只有当  $k_x = k_y = 0$  时, 式 (7.2-68) 才退化成四个独立的、类似于式 (7.2-57) 的方程, 对于重、轻空穴子能级, 有效质量分别为  $m_{hh}^* = \frac{m_0}{\gamma_1 - 2\gamma_2}$  和  $m_{lh}^* = \frac{m_0}{\gamma_1 + 2\gamma_2}$ 。

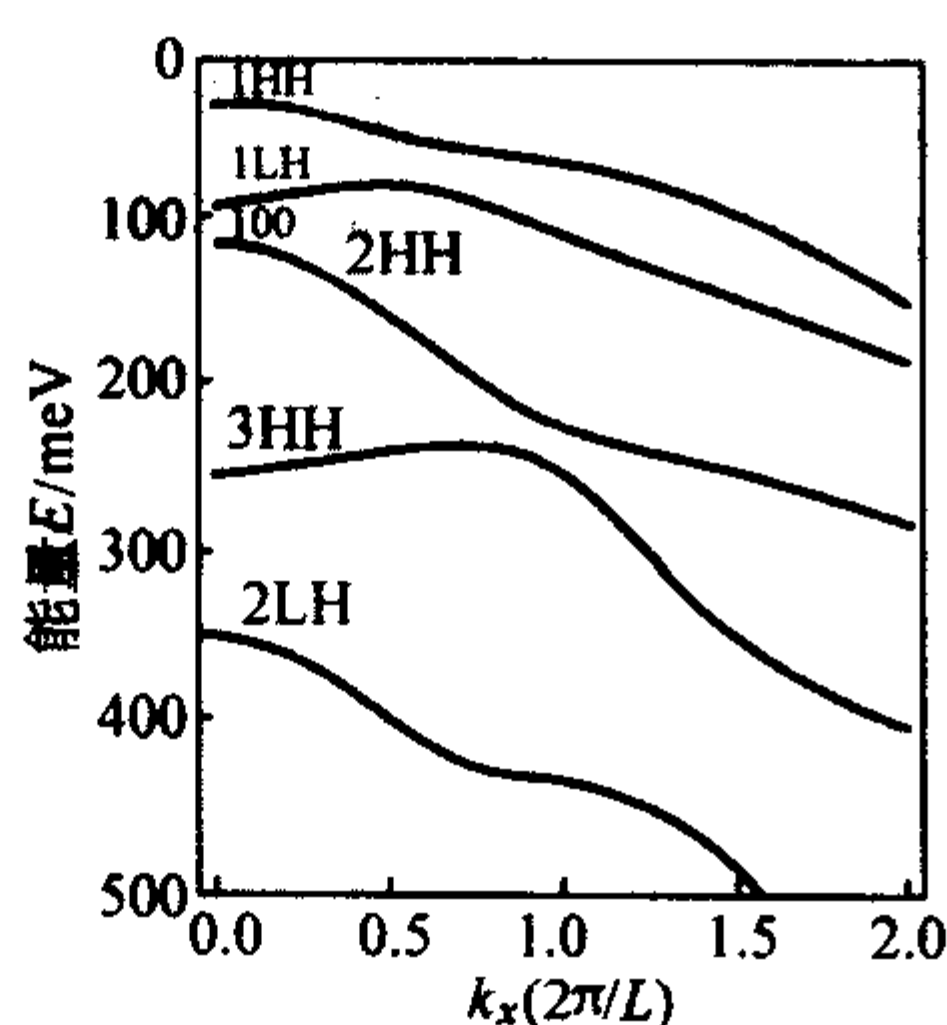


图 7.2-15 GaAs/AlGaAs 量子阱的空穴能级在  $k_x$  方向的色散曲线

### (3) 电子态密度

因为量子阱中的电子和空穴的能量是  $E = E_n + \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2)$  ( $n=1, 2, 3, \dots$ ), 当量子数  $n$  取定后, 电子能量还可以因  $k_x$  和  $k_y$  取值不同而不同。这些  $E_n$  相同、( $k_x, k_y$ ) 不同的电子态组成一个子带。很容易得到子带的态密度

$g_n(E) = \frac{m^*}{\pi \hbar^2}$  是一个与能量  $E$  无关的常数。将所有子带的态密度相加以后, 就可以得到量子阱的电子态密度  $g_{QW}(E)$  为

$$g_{QW}(E) = \sum_n g_n(E) = \frac{m^*}{\pi \hbar^2} \sum_n H(E - E_n) \quad (7.2-69)$$

式中,  $H(E - E_n)$  是台阶函数。从图 7.2-16 可以看到, 量子阱的电子态密度随能量呈台阶状增长, 在最低能量  $E_1$  处, 态密度不等于 0, 这一点与体材料不同。台阶之间的距离随势阱层厚度  $d$  的减小或势垒高度的增加而增宽,

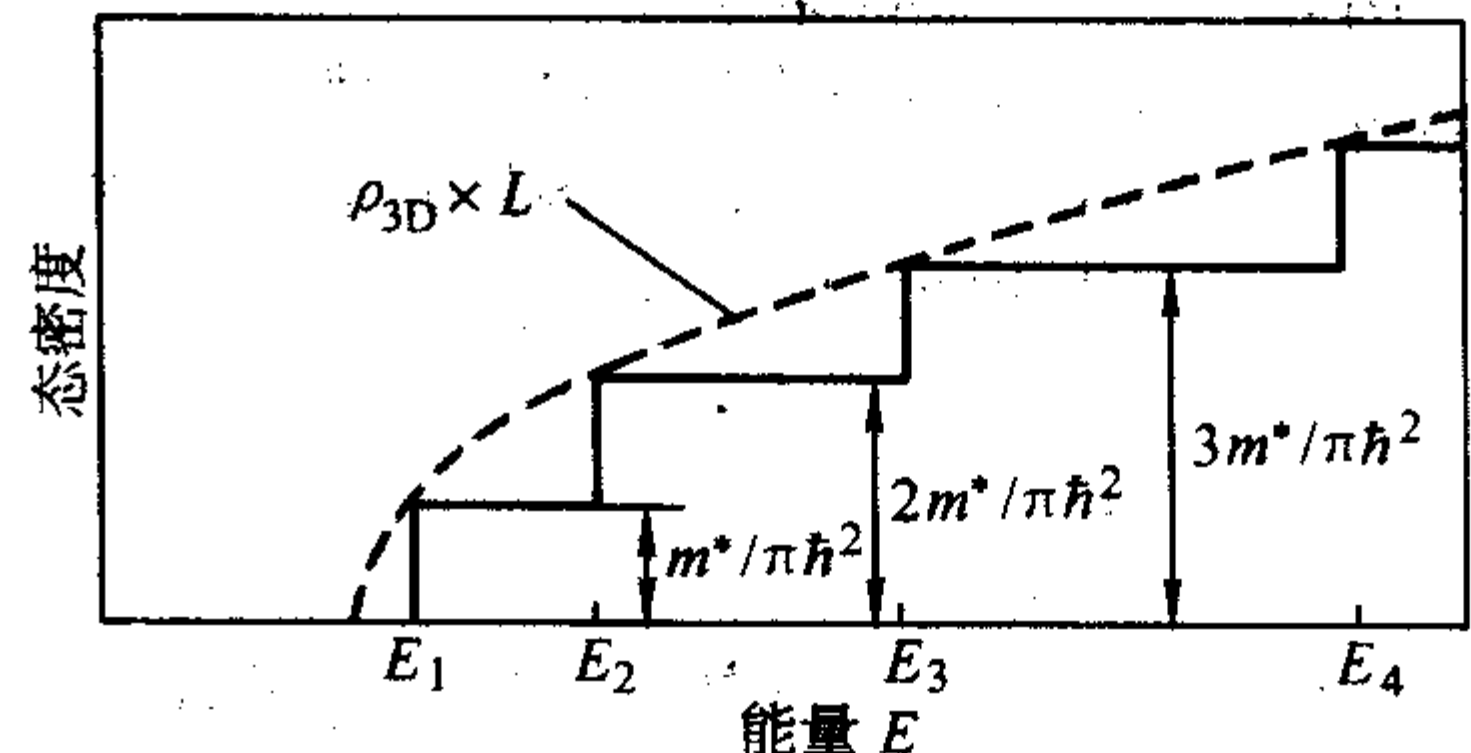


图 7.2-16 量子阱的电子态密度

## 2.3 超晶格的能级结构

如果以各自不变的厚度交替生长势阱材料  $A$  和势垒材料  $B$ , 形成  $B/A/B/A/B/\dots/A/B$  结构, 当  $B$  层的厚度足以阻止相邻两个势阱的电子波函数发生互相耦合时, 它的电子能级结构以及态密度分布都与单量子阱的相同, 通常称这种结构为多量子阱。当减小势垒层的厚度, 使得相邻势阱中的电子波函数能够相互交叠, 这是沿  $z$  方向运动的电子将受到一个人工周期性势场的影响, 势场的周期  $L = d_A + d_B$  ( $d_A$  和  $d_B$  分别是势阱、势垒层的厚度), 这时原来在多量子阱中分立的能级  $E_n$  将展宽成为能带, 这样的结构就是超晶格。

假设电子在势阱和势垒中的有效质量都是  $m^*$ , 电子在超晶格结构中沿  $z$  方向的运动满足以下方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \times \frac{d^2}{dz^2} f(z) + V(z) f(z) = E_i f(z) \quad (7.2-70)$$

式中,  $V(z) = \begin{cases} 0 & 0 \leq z \leq d_A \\ \Delta E_c & -d_B \leq z \leq 0 \end{cases}$ , 并且有  $V(z) = V(z + nL)$ ,  $n$  为整数。由布洛赫定理知道, 包络函数  $f(z)$  应具有如下形式:  $f(z) = e^{i k_x x} u_k(z)$ , 代入式 (7.2-70) 中, 分别得到  $u_k(z)$  在势阱和势垒中应满足的方程如下

$$\frac{d^2 u_k(z)}{dz^2} + 2ik_x \frac{du_k(z)}{dz} + (\alpha^2 - k_z^2) u_k(z) = 0 \quad (\text{势阱层中}) \quad (7.2-71)$$

$$\frac{d^2 u_k(z)}{dz^2} + 2ik_x \frac{du_k(z)}{dz} - (\beta^2 + k_z^2) u_k(z) = 0 \quad (\text{势垒层中}) \quad (7.2-72)$$

其中  $\alpha^2 = \frac{2m^* E_i}{\hbar^2}$ ,  $\beta^2 = \frac{2m^*}{\hbar^2} (\Delta E_c - E_i)$ 。式 (7.2-71) 和式 (7.2-72) 的解为

$$\begin{cases} u_{k1} = A e^{i(\alpha - k_z)z} + B e^{-i(\alpha + k_z)z} & (\text{势阱层中}) \\ u_{k2} = C e^{(\beta - ik_z)z} + D e^{-(\beta + ik_z)z} & (\text{势垒层中}) \end{cases}$$

式中,  $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $D$  都是待定常数。利用周期性边界条件, 可以得到

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \sinh \beta d_B \sin \alpha d_A + \cosh \beta d_B \cos \alpha d_A = \cos k_z L \quad (7.2-73)$$



因为  $|\cos k_z L| \leq 1$ , 通过求解超越方程式 (7.2-73), 可以得到超晶格的本征能量。从图可以看到, 由于超晶格在  $z$  方向上的周期  $L$  是体材料晶格常数  $a_0$  的  $n$  倍 ( $n = L/a_0$ ), 因此它在  $k_z$  方向上的第一布里渊区比体材料的缩小了  $n$  倍。它的电子态密度随能量增加的关系 (见图 7.2-17) 既不同于体材料的抛物线形, 也不同于量子阱的台阶状。因为超晶格在垂直于异质界面方向上的电子能量不再是分立能级而扩展成为能带, 所以它的态密度在两个台阶相衔接的地方不是突变的而是缓慢过渡。

采用紧束缚近似的方法, 超晶格的电子波函数可以用单个量子阱的波函数  $\varphi(z)$  来展开

$$f(z) = \sum_{n=-N}^N \frac{1}{\sqrt{2N+1}} e^{ik_z nL} \varphi(z - nL) \quad (7.2-74)$$

容易得到其本征能量为

$$E = E_0 - 2\lambda \cos k_z d \quad (7.2-75)$$

式中,  $\lambda$  是相邻量子阱的耦合能;  $E_0$  是单量子阱某个分立能级的能量。超晶格微带的宽度为  $4\lambda$ , 意味着相邻两个量子阱的耦合强度越强, 超晶格就具有越宽的微带。

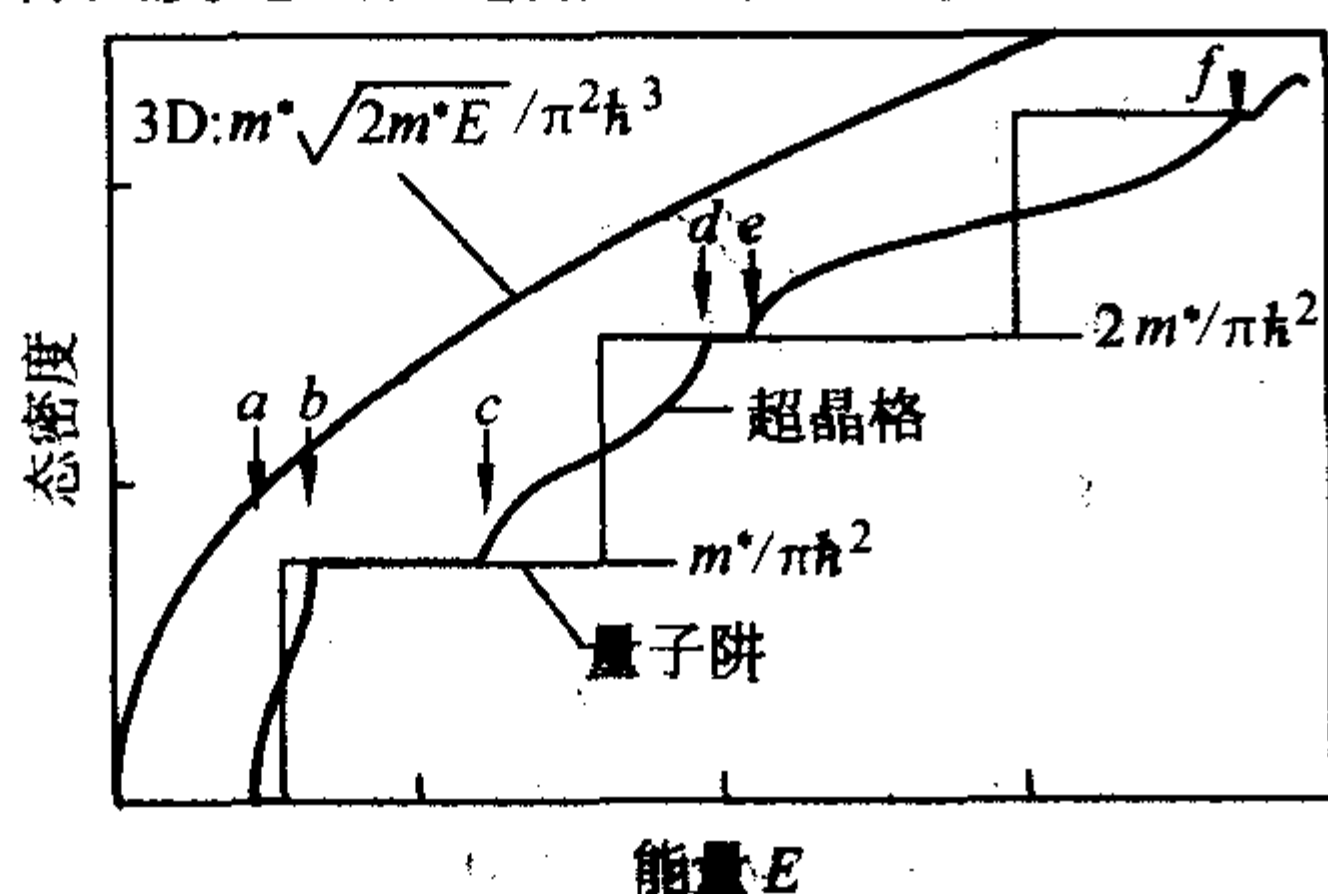


图 7.2-17 超晶格、量子阱及体材料的电子态密度

## 2.4 量子阱、超晶格的光学性质

由于材料的光学性质与能带结构密切相关, 因此量子阱、超晶格材料的光学性质也出现了一些不同于体材料的新现象。在激发光的作用下, 半导体中的电子可以在不同状态之间跃迁并引起光的吸收或发射。这种跃迁可以发生在不同能带的状态之间 (带间跃迁过程), 也可以发生在同一能带内的不同状态之间 (子带间跃迁)。假设  $\Psi_i$  和  $\Psi_f$  分别代表电子跃迁初态和末态的波函数, 跃迁概率为

$$W(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{eA_0}{m_0 c} \right)^2 |\langle \Psi_f | \hat{e} \hat{P} | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i \pm \hbar\omega) \quad (7.2-76)$$

式中,  $A_0$ 、 $\hat{e}$  分别是光场的强度和偏振方向的单位矢量;  $\hat{P}$  为动量算符;  $m_0$  为自由电子的质量;  $E_i$ 、 $E_f$  分别是初态和末态的能量;  $\hbar\omega$  是光子的能量; “+”代表发射光子; “-”代表吸收光子, 其中  $M = \langle \Psi_f | \hat{e} \hat{P} | \Psi_i \rangle$  称为跃迁矩阵元。

### (1) 带间跃迁过程

首先来考虑导带与价带之间的跃迁。在有效质量近似下, 量子阱的电子波函数  $\Psi(r)$  可以表示成在空间上缓变的包络函数  $F_n(r)$  与带边波函数  $U_n(r)$  的乘积, 因此

$$\begin{aligned} M_{ij} &= \langle F_j(r) U_j(r) | e \hat{P} | F_i(r) U_i(r) \rangle \\ &\approx \langle F_j(r) | F_i(r) \rangle \langle U_j(r) | e \hat{P} | U_i(r) \rangle \\ &= \langle f_j(z) | f_i(z) \rangle \langle U_j(r) | e \hat{P} | U_i(r) \rangle \end{aligned} \quad (7.2-77)$$

当势阱层是直接带隙半导体材料 (例如 GaAs) 时, 矩阵元  $M_0 = \langle U_v(r) | e \hat{P} | U_c(r) \rangle \neq 0$ , 这样量子阱带间跃迁的选择定则就由重叠积分  $\langle f_j(z) | f_i(z) \rangle$  决定。例如, 在无限深的 GaAs/AlGaAs 量子阱中, 只有宇称相同的电子、重空穴波函

数的重叠积分才有可能不为 0, 因此

$$\begin{aligned} f_{dh} &= \langle f_{dh}(z) | f_e(z) \rangle \\ &= \int_{-d/2}^{d/2} \frac{2}{d} \cos\left(\frac{n_h \pi}{d} z\right) \cos\left(\frac{n_e \pi}{d} z\right) dz = \delta_{n_e, n_h} \end{aligned} \quad (7.2-78)$$

即只有  $\Delta n = n_e - n_h = 0$  的跃迁过程才是允许的, 相应的跃迁能量为

$$E_{n_{eh}} = E_g(\text{GaAs}) + E_{nc} + E_{nh} + \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_{nh}^*} \right) \times (k_x^2 + k_y^2) \quad (7.2-79)$$

电子与轻空穴子能级间的跃迁也有相同的选择定则, 即要求  $\Delta n = n_e - n_l = 0$ 。

矩阵元  $M_0$  则决定了所发射或吸收光子的偏振性。定义光的偏振矢量沿着  $x$ 、 $y$ 、 $z$  轴时的跃迁强度分别为  $|Q_i|^2 = |\langle U_v(r) | e | U_c(r) \rangle|^2$  ( $i = x, y, z$ ), 因为价带边的波函数由式 (7.2-66) 给出, 并且只有以下的矩阵元不为 0

$$\langle S | x | X \rangle = \langle S | y | Y \rangle = \langle S | z | Z \rangle = P_0 \quad (7.2-80)$$

所以对于电子到重空穴子能级的跃迁, 有

$$|Q_x|^2 = |Q_y|^2 = P_0^2, \quad |Q_z|^2 = 0$$

而对于电子到轻空穴子能级的跃迁, 则有

$$|Q_x|^2 = |Q_y|^2 = \frac{1}{3} P_0^2, \quad |Q_z|^2 = \frac{4}{3} P_0^2$$

意味着在量子阱中, 由于量子限制效应使轻、重空穴能级不再简并, 导致带间跃迁过程显示出各向异性: 当光偏振方向平行于  $z$  轴 (沿 [001] 方向) 时, 只能观察到电子与轻空穴能级之间的跃迁; 只有当光偏振方向平行于 (001) 面时, 才同时有电子到轻、重空穴的跃迁, 因为重叠积分  $f_{ldh} \approx f_{ldl} \approx 1$ , 所以跃迁强度  $|M_{ldh}|^2 \approx 3|M_{ldl}|^2$ 。

### (2) 激子效应

在跃迁过程中, 激发到导带中的电子和在价带中的空穴由于库仑相互作用, 将形成一个束缚态, 称为激子。量子阱中的激子与体材料中的激子有本质的区别。体材料中的激子是三维的, 电子和空穴可以在三维空间中自由运动, 量子阱中的激子则由于受到  $z$  方向势垒的限制作用而使库仑作用增强, 激子在  $xy$  平面内的运动半径也变小了, 激子束缚能增加, 跃迁强度加大。在极限情况下, 即令势垒高度趋于无穷, 势阱宽度趋于 0 时, 它成为真正的二维激子。二维激子的束缚能  $\epsilon_n^{2D}$  和基态包络波函数  $\varphi_{1s}^{2D}$  分别为

$$\epsilon_n^{2D} = -\frac{R_y^*}{(n-1/2)^2}, \quad \varphi_{1s}^{2D} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{a_B^*} e^{-2r/a_B^*}$$

式中,  $R_y^*$  是有效里德堡常数,  $a_B^*$  是有效玻尔半径。可以看出二维激子基态的束缚能是三维激子的 4 倍 ( $\epsilon_n^{3D} = -\frac{R_y^*}{n^2}$ ), 而其波函数的范围则是三维激子的一半 ( $\frac{a_B^*}{2}$ )。

因为激子的振子强度  $f_n = \frac{2P_0^2}{m_0 \hbar \omega} |\varphi_n(0)|^2$ , 如果我们假设二维激子处于一个宽度为  $L_z$  的势阱中, 那么二维和三维激子的振子强度比为

$$\frac{f_n^{2D}(1s)}{f_n^{3D}(1s)} = \frac{8a_B^*}{L_z} \gg 1 \quad (7.2-81)$$

说明二维激子的跃迁强度远大于三维激子, 并且阱宽越窄, 跃迁强度越大, 因此量子阱材料即使在室温下也能观察到很明显的激子效应, 而体材料的激子只有在低温和材料纯度足够高时才能观察到。

图 7.2-18 是 GaAs 体材料和 GaAs/Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As 多量子阱室温吸收光谱的比较。很明显, GaAs 体材料的吸收边附近有一个很弱的激子峰, 而量子阱材料的吸收谱则由三个台阶组成, 分别对应于电子、空穴  $n=1, 2, 3$  子能级间的跃迁。由于量子限制效应, 量子阱的吸收边相对于体材料向高能方向



移动, 在每个台阶边缘都有很明显的激子峰, 吸收边附近的激子峰最强, 并且可以清楚地分辨出由两个峰组成, 分别对应于重、轻空穴激子, 轻空穴激子相对较弱一些。实际量子阱中的激子是准二维的, 另一方面, 因为量子阱有一定的宽度, 当阱的宽度很小时, 波函数将显著地扩展到两侧的势垒区, 所以它的激子束缚能可以比三维激子大 2~3 倍, 其波函数压缩也将导致  $|\varphi_n(0)|^2$  增大 2~3 倍, 与三维激子相比, 量子阱中激子的跃迁强度仍有较大的增强。

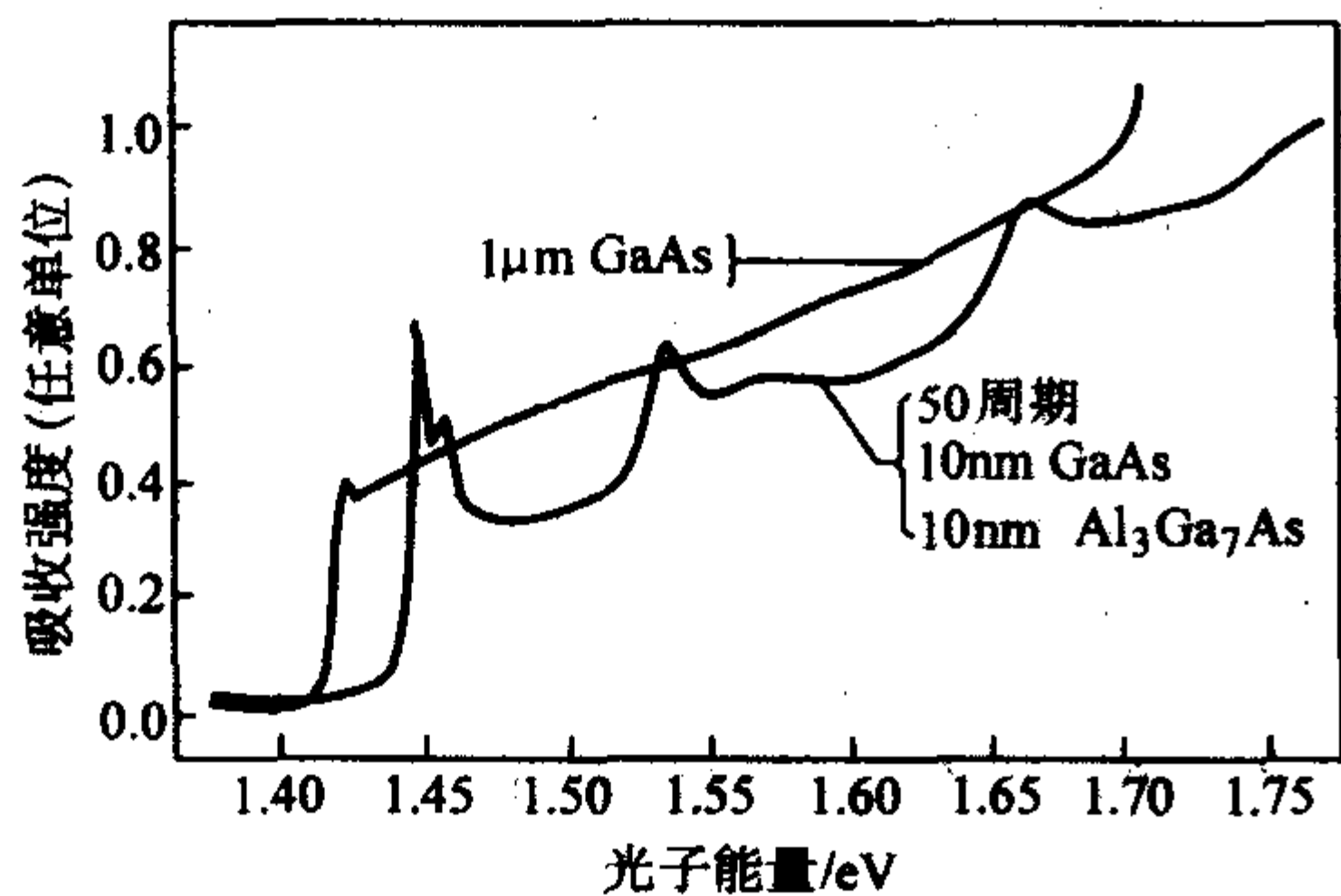


图 7.2-18 GaAs 体材料和 GaAs/Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As 多量子阱的室温吸收光谱

图 7.2-19 是 GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As 量子阱轻、重空穴激子的束缚能随阱宽  $L$  及势垒高度变化的计算结果。当势阱深度趋于无穷时, 随着阱宽的下降, 轻、重空穴激子的束缚能都单调增加; 当  $L \rightarrow 0$  时, 变成真正的二维激子, 束缚能是三维激子的 4 倍。当势阱深度为有限值时, 轻、重空穴激子的束缚能起初都随  $L$  的减小而增加, 但是达到某一最大值 (与势垒高度有关) 后开始逐渐下降。起初随着波函数的减小, 激子波函数被越来越挤压在量子阱中, 行为趋向于二维激子, 从而导致束缚能增加。当  $L$  小于某一特定的数值后, 穿透到势垒层中的波函数变得越来越多, 从而使其束缚能逐渐接近 AlGaAs 体材料的激子束缚能。

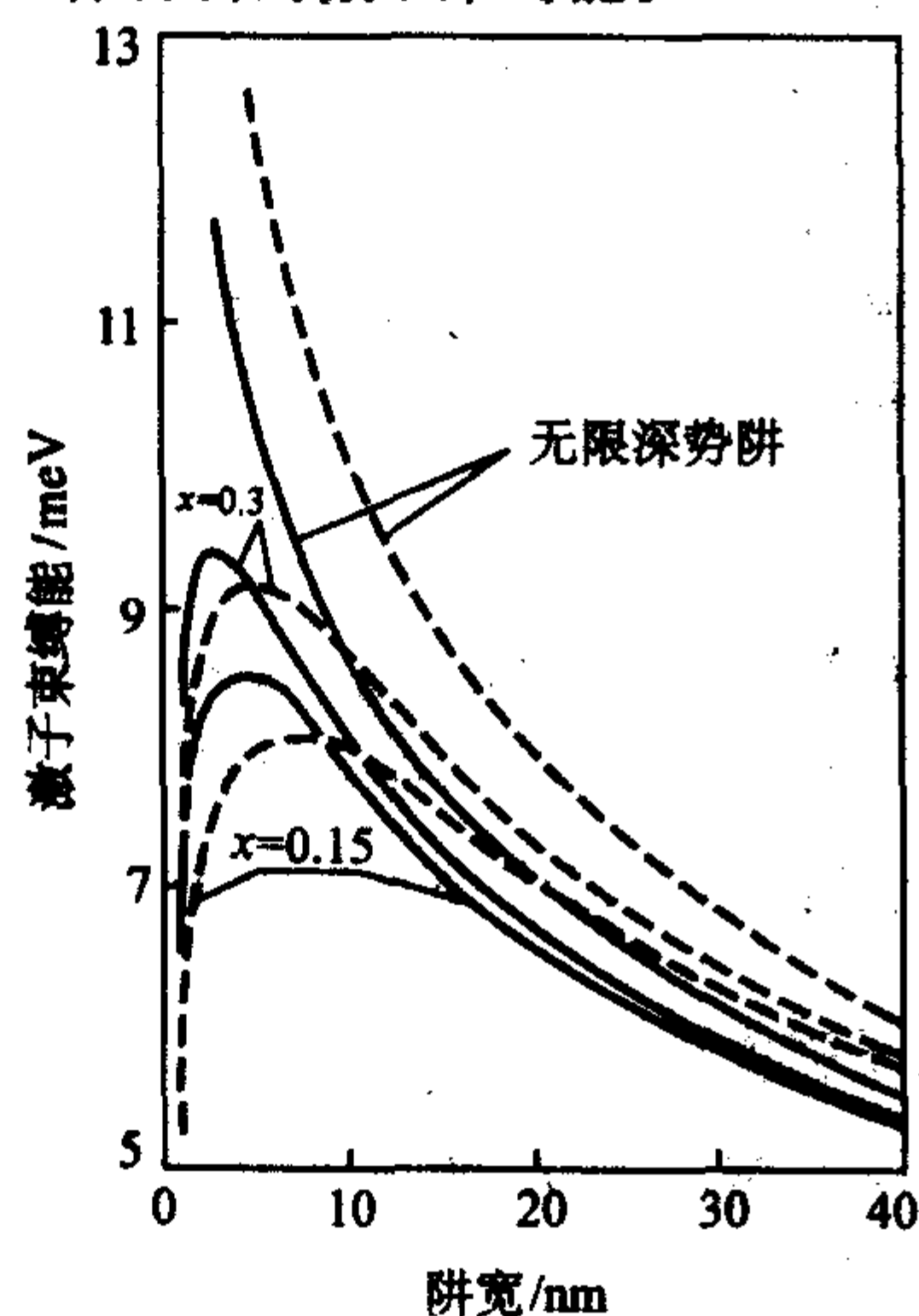
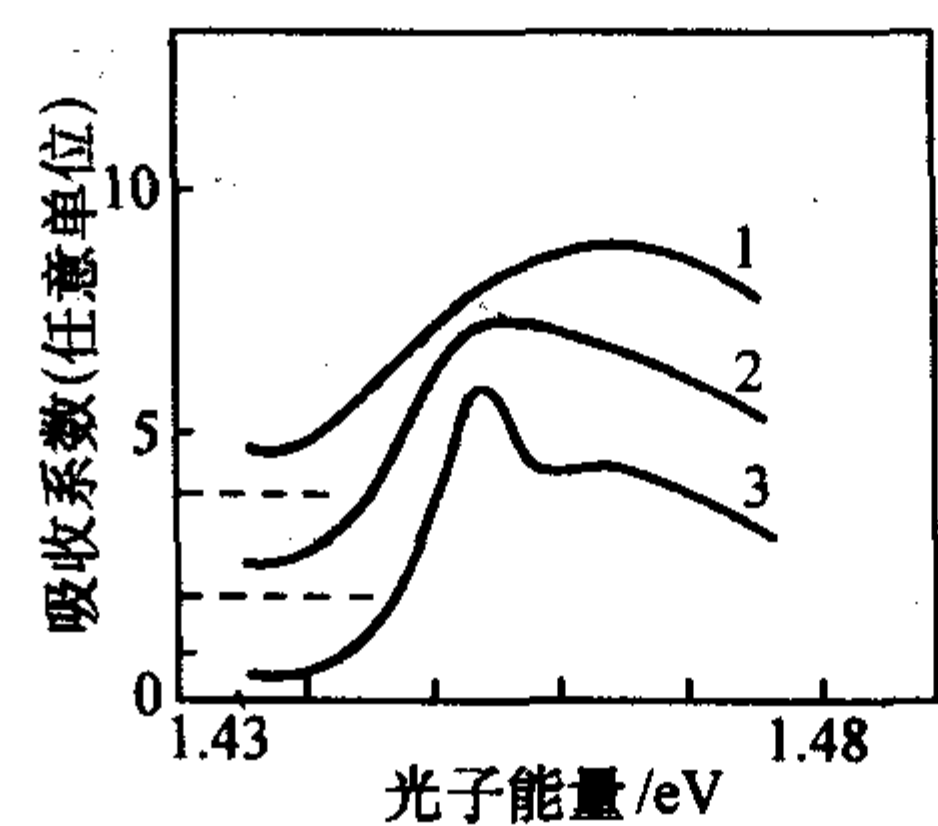


图 7.2-19 GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As 量子阱轻、重空穴激子的束缚能随阱宽  $L$  及势垒高度变化的计算结果  
实线是重空穴激子, 破折线是轻空穴激子

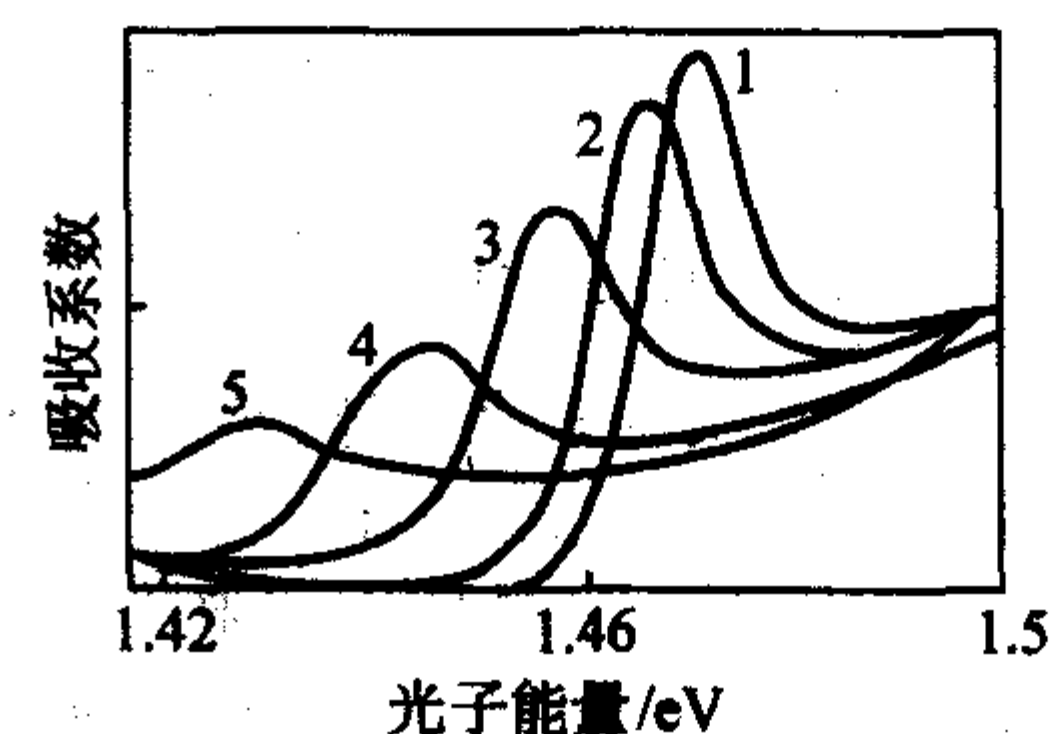
### (3) 量子限制 Stark 效应

外电场能够影响半导体材料吸收光谱的形状。在均匀外加电场的作用下, 体材料的吸收边将加宽, 并移至较低的能量, 吸收曲线在能量低于禁带宽度以下时呈指数衰减的形式, 而在禁带宽度以上则表现为变周期的振荡行为, 这种现象被称为 Franz-Keldysh 效应。实验发现, 垂直于异质界面的电场对量子阱光吸收的影响更显著 (如图 7.2-20b 所示): 激

子吸收峰向低能方向移动, 零电场时允许的激子跃迁 ( $\Delta n = 0$ ) 的强度逐渐减弱, 而一些禁戒跃迁 ( $\Delta n = \pm 1$ ) 的强度则随电场增加经历一个由小至大再变小的过程, 与此同时, 激子吸收峰的位置移动量可以达到零场时激子束缚能的若干倍, 激子峰的形状甚至在电场高达  $10^5$  V/cm 时仍有可能被分辨出来。这个效应被称为量子限制 Stark 效应 (QCSE)。QCSE 与一般的 Stark 效应在本质上是不同的, 当电场达到  $10^4$  V/cm 时, 体材料中的激子早已被电离。量子阱中的激子之所以能在较高的纵向电场下存在并不是因为库仑相互作用, 而是由于势垒的阻挡作用。纵向电场对量子阱所产生的附加势能  $-eFz$  ( $F$  为电场强度) 导致量子阱发生倾斜 (如图 7.2-21b 所示), 因此阱中的电子、空穴能级都向势能低的方向移动, 造成激子吸收峰红移, 另一方面, 由于势垒的限制作用, 量子阱中的电子、空穴能级仍然是准束缚的, 载流子可以在上面停留较长的时间, 因此仍然可以观察到很强的激子峰。利用 QCSE, 已经制成了电光调制器和自电光效应器件 (SEED)。



(a) 横向电场, 曲线 3, 2, 1 的电场强度依次为  $0, 1.6 \times 10^4$  V/cm,  $4.8 \times 10^4$  V/cm



(b) 纵向电场, 曲线 1, 2, 3, 4, 5 的电场强度依次为  $0.6 \times 10^4$  V/cm,  $1.1 \times 10^5$  V/cm,  $1.5 \times 10^5$  V/cm,  $2 \times 10^5$  V/cm

图 7.2-20 不同电场作用下 GaAs 量子阱的吸收光谱

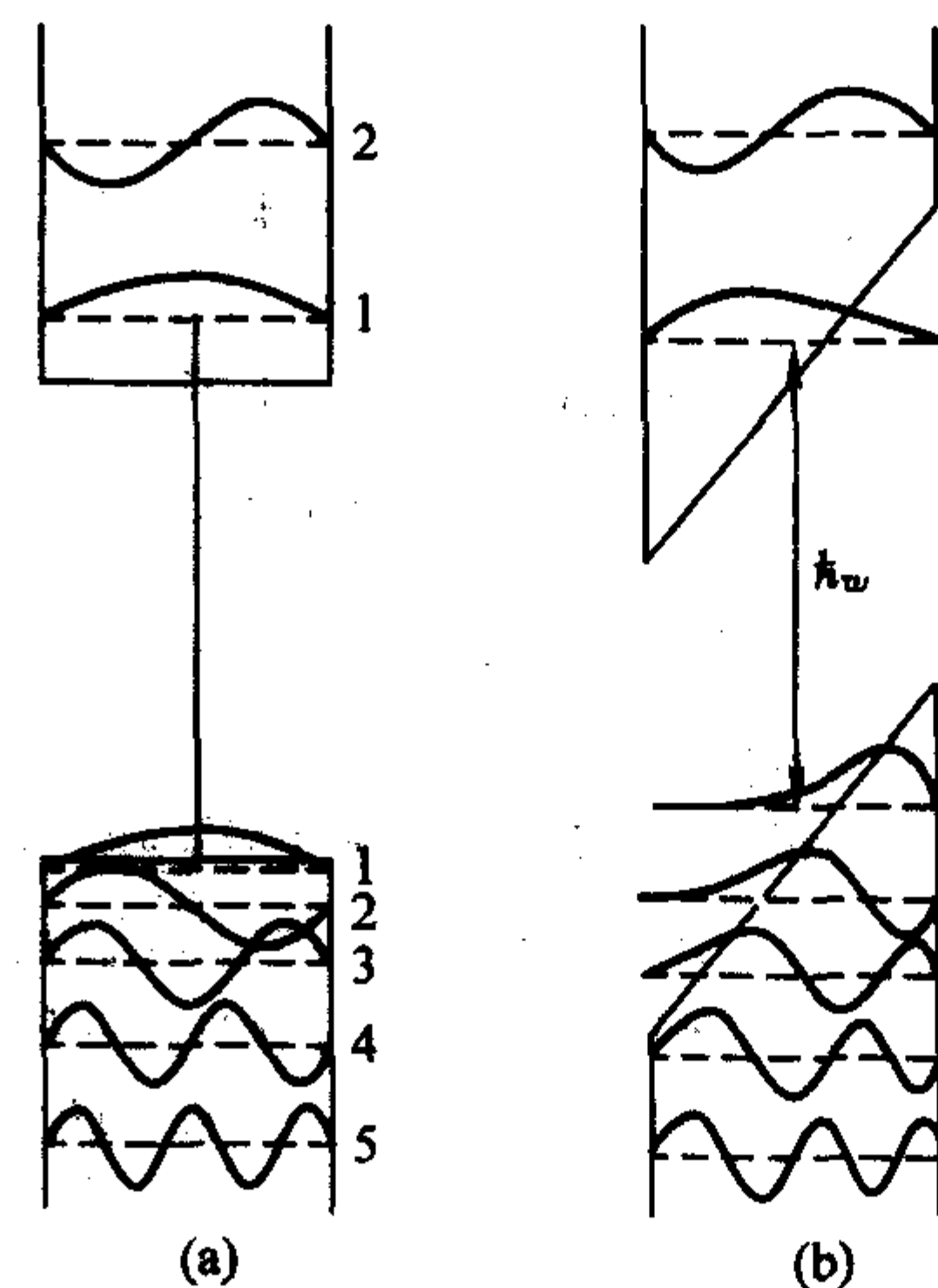


图 7.2-21 零场 (a) 和纵向电场 (b) 作用下量子阱的能级结构示意图



沿着短周期超晶格的生长方向施加电场, 当电场强度较大时, 则会观察到激子峰的能量向高能方向移动 (蓝移), 这个效应被称为 Wannier-Stark 效应。与量子阱的 QCSE 不同, Wannier-Stark 效应与超晶格的微带在电场作用下的变化有关。如图 7.2-22 所示, 当没有外加电场时, 每一个量子阱中存在一个束缚能级  $E_0$ , 由于量子阱间的耦合作用使单一能级  $E_0$  变成具有一定宽度 [为  $4\lambda$ , 见式 (7.2-75)] 的能带; 当施加强度为  $F$  的电场后, 第  $n$  个量子阱的束缚能级的能量变为  $E_0 - eFnd$ , 其中的  $d$  是超晶格的周期, 这样, 不同量子阱的能级不再简并 (图 7.2-22a)。如果相邻两个量子阱束缚能级的能量差  $\Delta\epsilon = eFd$  大于能带的半宽度  $2\lambda$ , 那么量子阱间的耦合作用将不再存在, 超晶格的微带也变成阶梯状的能级分布 (图 7.2-22b), 称为 Wannier-Stark 阶梯。在零电场下, 超晶格电子的带边能量为  $E_c = E_1 - 2\lambda_c$ , 空穴的带边

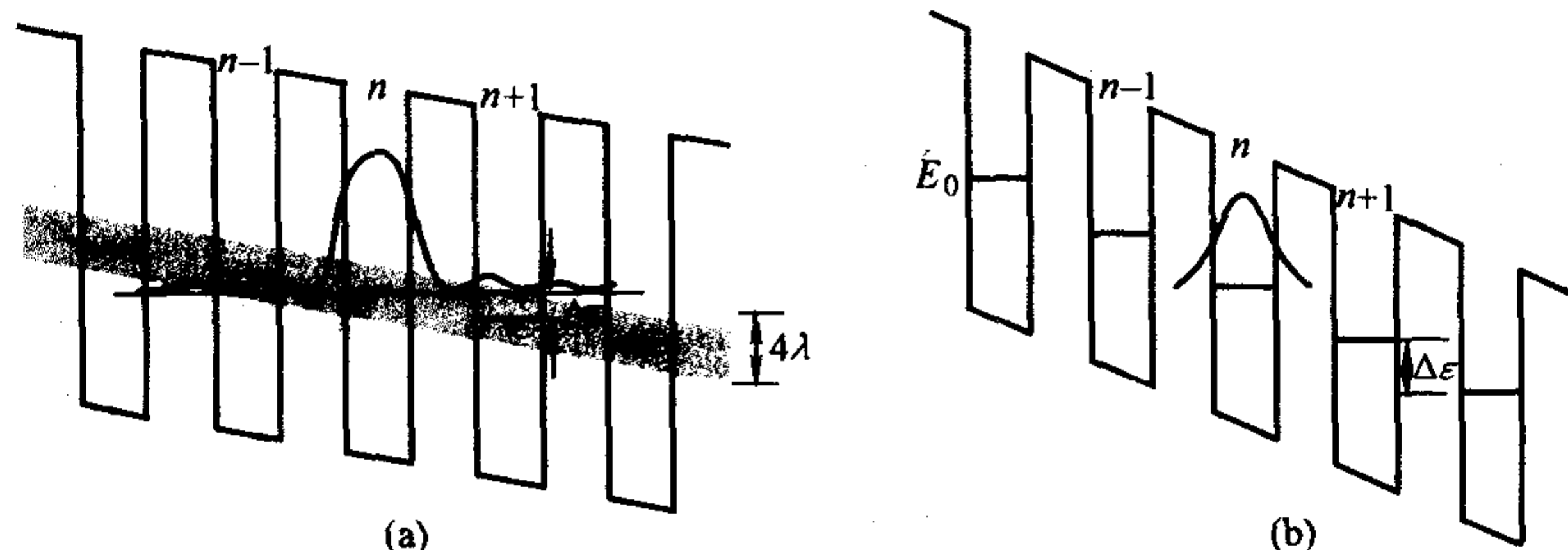


图 7.2-22 不同纵向电场作用下超晶格的能带结构

#### (4) 子带间跃迁过程

1985 年, West 等人在近布儒斯特角斜入射的情况下, 观察到 N 型掺杂的 GaAs/AlGaAs 多量子阱样品在对应于电子子能级  $E_1 \rightarrow E_2$  跃迁的能量位置上有很强的红外吸收峰, 这一实验结果激起了利用量子阱子带间跃迁作为红外辐射探测和级联激光激光研究的热潮。

下面我们以调制掺杂 GaAs/AlGaAs 多量子阱为例, 简要讨论电子子能级间的跃迁过程。假定量子阱中的电子浓度不高, 可以忽略电子间的库仑屏蔽和多体相互作用。子带间跃迁的矩阵元  $M_{ij}$  为

$$\begin{aligned} M_{ij} &= \langle F_j(r) U_c(r) | e\hat{p} | F_i(r) U_c(r) \rangle \\ &= \langle F_j(r) | e\hat{p} | F_i(r) \rangle \langle U_c(r) | U_c(r) \rangle \\ &\propto \langle f_j(z) | e\hat{p} | f_i(z) \rangle = \langle f_j(z) | z | f_i(z) \rangle \end{aligned} \quad (7.2-84)$$

这说明只有偏振矢量沿  $z$  方向的人射光或入射光的分量才能激发子带间的电子跃迁。令势垒高度趋于无穷, 可以计算出子带间  $E_n \rightarrow E_m$  的跃迁矩阵元为

$$M_{nm} = \int_{-d/2}^{d/2} f_m(z) z f_n(z) dz = \frac{8}{\pi^2} \times \frac{nmd}{(m^2 - n^2)^2} \quad (7.2-85)$$

### 2.5 双势垒结构中的共振隧穿现象

电子在双势垒结构中的共振隧穿现象是第一个在半导体低维结构中成功观察到的量子隧穿效应的实例, 它从实验上证实了夹在两个势垒中的量子阱存在准二维的电子态。如图 7.2-23 所示, 设当不加偏压时量子阱中的第一个量子化能级 (能量为  $E_0$ ) 高于发射极的电子费米能级  $E_F$ , 这时没有共振隧穿现象产生; 当增加外加偏压使  $E_0$  小于  $E_F$  但高于发射极导带底时, 电子有较大的概率隧穿通过双势垒结构, 随着偏压的进一步升高, 隧穿电流也上升; 当  $E_0$  与发射极导带底对齐时, 隧穿电流达到最大值, 若偏压再上升使  $E_0$  低

能量为  $E_h = E_2 - 2\lambda_v$ , 带间光跃迁能量为

$$E_{ch}^0 = E_g + E_1 + E_2 - 2(\lambda_c + \lambda_v) \quad (7.2-82)$$

在外加电场作用下, 相邻量子阱电子态之间的耦合减弱了, 原来扩展的电子态演变成以各个量子阱为中心、局域在前后若干个量子阱范围内的局域态, 随着电场的增强, 局域态的范围逐渐收缩。在强电场极限下, 即当  $\Delta\epsilon = eFd > 2\lambda$  时, 电子和空穴波函数都局域在同一个量子阱中, 此时的带间光跃迁能量为

$$E_{ch}^1 = E_g + E_1 - eFnd + E_2 + eFnd = E_g + E_1 + E_2 > E_{ch}^0 \quad (7.2-83)$$

即跃迁能量比零场时增加了  $(2\lambda_c + 2\lambda_v)$ , 所以激子吸收峰在强电场下表现为蓝移。

于发射极导带底时, 共振隧穿截止, 电流从峰值电流跌至谷区电流, 出现负微分电阻现象。

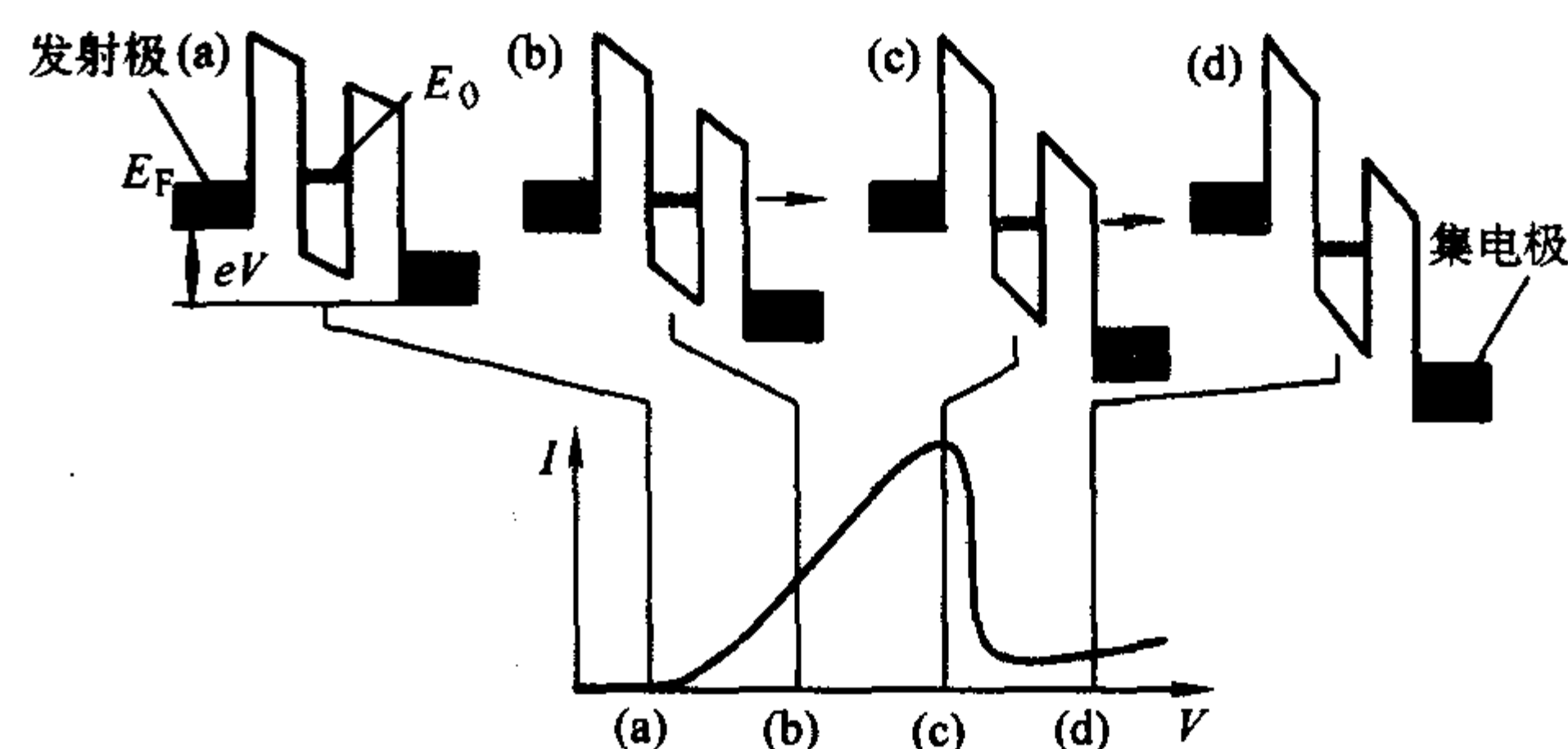


图 7.2-23 对称双势垒的共振隧穿现象

解释双势垒共振隧穿现象的物理模型有两种: 相干隧穿 (coherent tunneling) 模型和顺序隧穿 (sequential tunneling) 模型。相干隧穿模型认为, 电子在整个隧穿过程中, 它的波函数始终保持着相位相干性, 因此根据简单的量子力学理论就可以计算出隧穿概率的能谱, 而且对于一个理想、对称的双势垒结构, 共振隧穿概率的最大值可以等于 1。顺序隧穿模型则认为, 电子波函数的相位在整个隧穿过程中并不一定要始终保持相干, 它可以先相干隧穿进入中央势阱, 并通过各种散射机制发生弛豫, 然后再从阱中相干隧穿到集电极。电子在实际生长的双势垒结构中运动时, 或多或少总会受到非弹性散射, 因此以上两种模型是实际过程的两个极端情况。在这里限于篇幅关系, 我们只对相干隧穿模型进行简单介绍。

假定双势垒结构的异质界面都是原子级平整的理想界面, 并且不考虑隧穿过程中的弹性或非弹性散射, 那么隧穿前后电子的能量  $E$  和横向动量  $k_{\parallel}$  应保持不变。首先来考虑如图 7.2-24 所示单个方形势垒的隧穿过程, 势垒的高度为  $\Delta E_c$ , 宽度为  $d$ , 电子在势垒和势阱区的有效质量都为  $m^*$ , 电子运动满足的薛定谔方程为



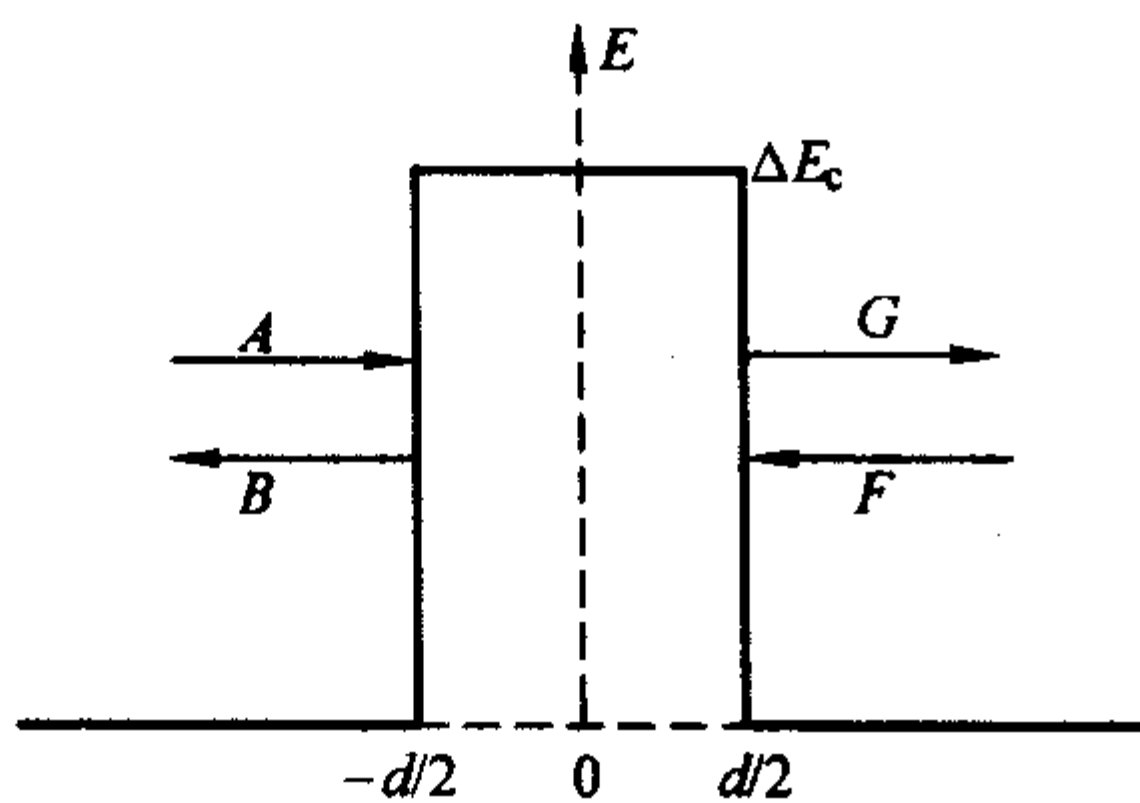


图 7.2-24 单势垒结构

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m^*} \times \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{\hbar^2}{2m^*} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + V(z) \right] F(\vec{r}) = E F(\vec{r}) \quad (7.2-86)$$

其中  $F(\vec{r}) = e^{ik_x x + ik_y y} f(z)$ , 因此电子沿  $z$  方向运动的薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \times \frac{d^2}{dz^2} f(z) + V(z) f(z) = E_z f(z) \quad (7.2-87)$$

当  $E_z < \Delta E_c$  时,  $f(z)$  具有如下形式

$$f(z) = \begin{cases} Ae^{ikz} + Be^{-ikz} & z < -d/2 \\ Ce^{\gamma z} + De^{-\gamma z} & -d/2 \leq z \leq d/2 \\ Ge^{ikz} + Fe^{-ikz} & z > d/2 \end{cases}$$

其中  $k = \sqrt{2m^* E_z / \hbar^2}$ ,  $\gamma = \sqrt{2m^* (\Delta E_c - E_z) / \hbar^2}$ 。利用波函数在边界处的连续性条件, 在  $z = -d/2$  处

$$\begin{cases} Ae^{-ikd/2} + Be^{ikd/2} = Ce^{-\gamma d/2} + De^{\gamma d/2} \\ ik[Ae^{-ikd/2} - Be^{ikd/2}] = \gamma[Ce^{-\gamma d/2} - De^{\gamma d/2}] \end{cases} \quad (7.2-88)$$

系数  $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $D$  间存在如下关系

$$\begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{k - i\gamma}{2k} e^{(k - \gamma)d/2} & \frac{k + i\gamma}{2k} e^{(k + \gamma)d/2} \\ \frac{k + i\gamma}{2k} e^{-(k + \gamma)d/2} & \frac{k - i\gamma}{2k} e^{-(k - \gamma)d/2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C \\ D \end{bmatrix} \quad (7.2-89)$$

类似地, 在  $z = d/2$  处, 有

$$\begin{bmatrix} C \\ D \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{ik + \gamma}{2k} e^{(ik - \gamma)d/2} & -\frac{ik - \gamma}{2k} e^{-(ik + \gamma)d/2} \\ -\frac{ik - \gamma}{2k} e^{(ik + \gamma)d/2} & \frac{ik + \gamma}{2k} e^{-(ik - \gamma)d/2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} G \\ F \end{bmatrix} \quad (7.2-90)$$

代入式 (7.2-88) 中, 得到

$$\begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} G \\ F \end{bmatrix} \quad (7.2-91)$$

式中

$$M_{11} = M_{22}^* = \left[ \cosh(\gamma d) - \frac{i}{2} \left( \frac{k^2 - \gamma^2}{k\gamma} \right) \sinh(\gamma d) \right] e^{ikd}$$

$$M_{21} = M_{12}^* = \frac{i}{2} \times \frac{k^2 + \gamma^2}{k\gamma} \sinh(\gamma d)$$

因为在出射的一端只有透射波而没有反射波, 所以  $F = 0$ , 因此  $A = M_{11} G$ , 透射率  $T_1$  为

$$T_1 = \frac{|G|^2}{|A|^2} = \frac{1}{|M_{11}|^2} = \left[ 1 + \left( \frac{k^2 + \gamma^2}{2k\gamma} \right) \sinh^2(\gamma d) \right]^{-1} \quad (7.2-92)$$

$$\text{反射率 } R_1 = \left| \frac{B}{A} \right|^2 = \frac{|M_{21}|^2}{|M_{11}|^2} = |M_{21}|^2 T_1 \quad (7.2-93)$$

当  $\gamma d \gg 1$  时, 因为  $\sinh(\gamma d) \approx e^{\gamma d}/2 \gg 1$ , 所以有

$$T_1 \approx \frac{16k^2 \gamma^2}{(k^2 + \gamma^2)^2} e^{-2\gamma d} = \frac{16E_z (\Delta E_c - E_z)}{(\Delta E_c)^2} e^{-\frac{2d}{\hbar} \sqrt{m^* (\Delta E_c - E_z)}} \quad (7.2-94)$$

可以看出透射率  $T_1$  与势垒宽度  $d$ 、 $(\Delta E_c - E_z)$  以及有效质

量  $m^*$  等都具有密切关系, 势垒宽度增加,  $T_1$  将指数式衰减。如果令  $\Delta E_c = 30 \text{ meV}$ ,  $d = 4 \text{ nm}$ ,  $m^* = 0.07 m_0$ , 入射电子的能量  $E_z = 50 \text{ meV}$ , 那么电子通过单势垒的概率只有  $9.8 \times 10^{-3} \ll 1$ 。

对于完全对称的双势垒结构 (图 7.2-25), 根据半经典图像, 电子透射的概率为  $T_1^2$ 。如果  $T_1 \approx 1\%$ , 那么电子透穿过双势垒结构的概率只有  $10^{-4}$ , 这对于非共振透穿来说大致是正确的, 但是对于共振透穿, 半经典图像并不正确。类似于单势垒结构的定义, 定义

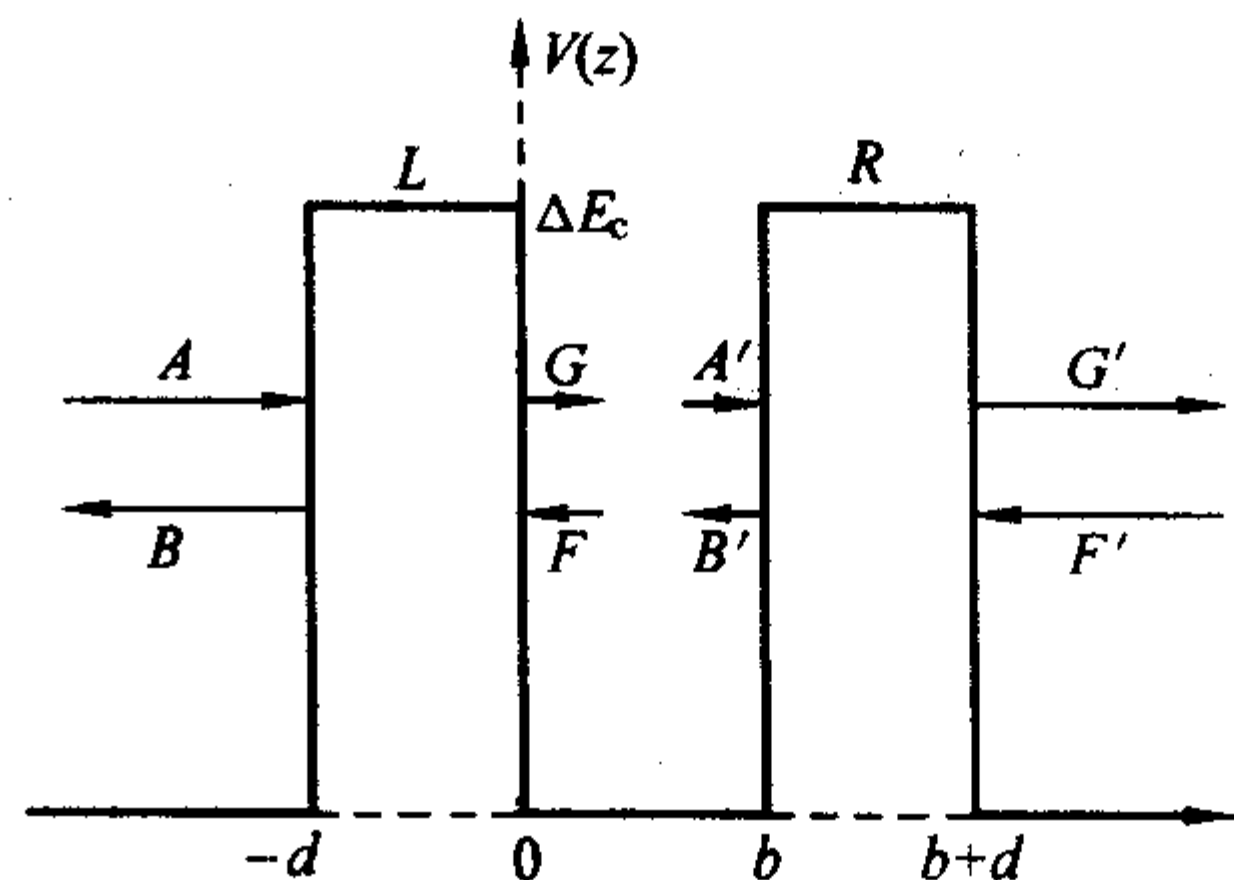


图 7.2-25 对称双势垒结构

$$\begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} = M_L \begin{bmatrix} G \\ F \end{bmatrix}, \quad \begin{bmatrix} A' \\ B' \end{bmatrix} = M_R \begin{bmatrix} G' \\ F' \end{bmatrix}$$

因为

$$\begin{bmatrix} G \\ F \end{bmatrix} = \begin{vmatrix} e^{-ikb} & 0 \\ 0 & e^{ikb} \end{vmatrix} \begin{bmatrix} A' \\ B' \end{bmatrix} = M_w \begin{bmatrix} A' \\ B' \end{bmatrix} \quad (7.2-95)$$

所以

$$\begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} = M_L \times M_R \times M_w \begin{bmatrix} G' \\ F' \end{bmatrix} = M_T \begin{bmatrix} G' \\ F' \end{bmatrix} \quad (7.2-96)$$

同样因为  $F' = 0$ , 所以  $A = M_{T11} G'$ , 其中  $M_{T11}^T = M_{11}^L M_{11}^R e^{-ikb} + M_{12}^L M_{21}^R e^{ikb}$ 。把单势垒的矩阵元  $M_{11}$  写成  $M_{11} = m_{11} e^{i\theta}$  的形式, 式中

$$m_{11} = \sqrt{\cosh^2(\gamma d) + \left( \frac{k^2 - \gamma^2}{2k\gamma} \right)^2 \sinh^2(\gamma d)}$$

$$\theta = -\arctan \left[ \frac{k^2 - \gamma^2}{2k\gamma} \tanh(\gamma d) \right] + kd$$

所以

$$|M_{T11}^T|^2 = (|m_{11}|^2 - |M_{21}|^2)^2 + 4|m_{11}|^2 |M_{21}|^2 \cos^2(kb - \theta) \quad (7.2-97)$$

对称双势垒的透射率

$$T_2 = \frac{1}{|M_{T11}^T|^2} = \frac{T_1^2}{T_1^2 + 4R_1^2 \cos^2(kb - \theta)} \quad (7.2-98)$$

式中,  $T_1$ 、 $R_1$  是单势垒的透射率和反射率。

当  $kb - \theta = \frac{\pi}{2} (2n + 1)$  ( $n$  为整数) 时,  $T_2$  达到最大值 1,

表明这时产生共振透穿。满足上述共振条件的波矢  $k$  正好对应于有限深方势阱内束缚态波矢的量子化数值, 即当入射电子的能量正好与量子阱中某一束缚能级对齐时, 电子的波函数就会发生明显的透射。从图 7.2-26 可以看出, 透射率随入射电子能量  $E_z$  的变化非常剧烈: 当  $E_z$  与阱中的量子化能级  $E_0$  对齐时,  $T_2$  接近于 1, 一旦偏离,  $T_2$  就接近于 0。所以在共振能量  $E_0$  附近, 透射率  $T_2$  可以近似写成

$$T_2 \approx \frac{\Gamma^2/4}{\Gamma^2/4 + (E_z - E_0)^2} \quad (7.2-99)$$

式中,  $\Gamma = \sqrt{\frac{2\hbar^2 E_0 T_1^2}{m^* b^2 R_1}}$ 。此外, 如果量子阱有  $n$  个束缚能级满足共振条件, 那么在透射率随入射电子能量的关系曲线上就出现  $n$  个峰, 较高能级的共振峰相对较宽。



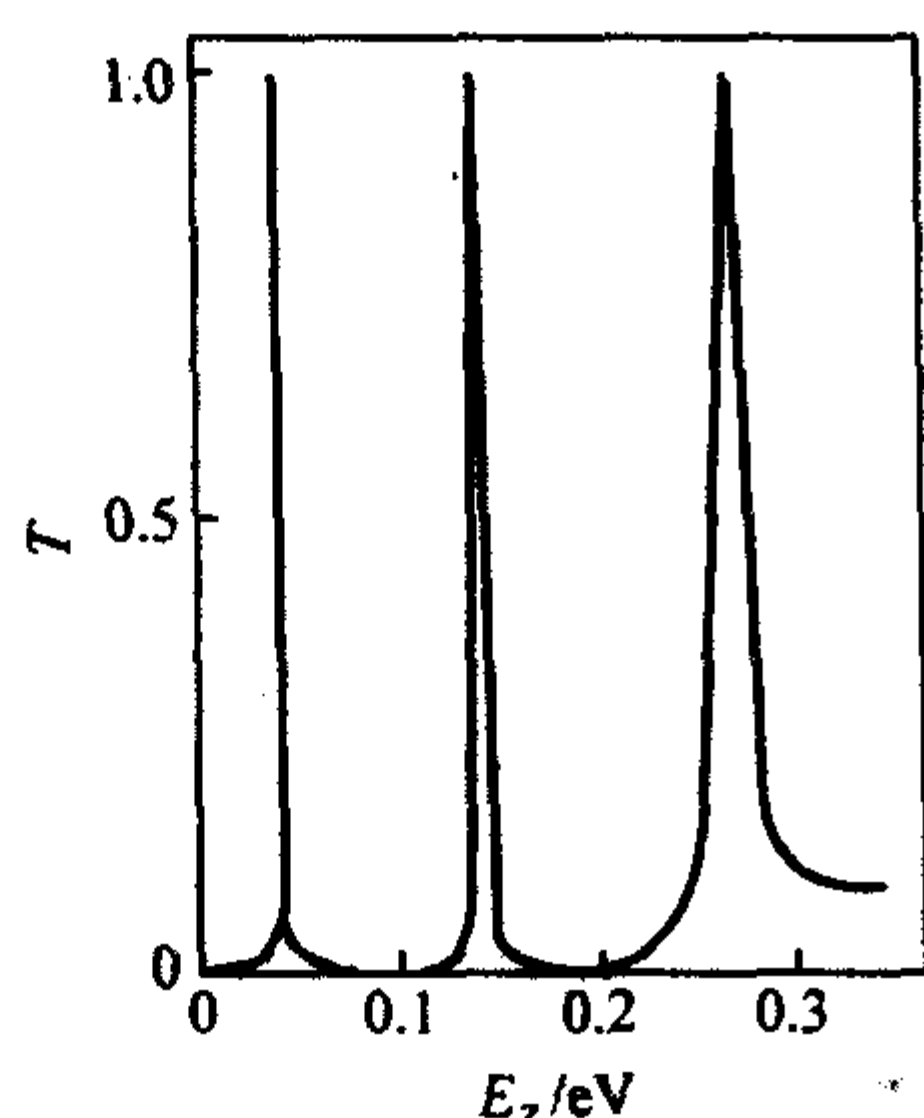


图 7.2-26 对称双势垒结构透射率与入射电子垂直能量的计算结果

回到图 7.2-23, 当量子阱中的能级  $E_0 > E_F$  时, 满足共振条件的透射初始态上没有填充电子, 所以透射电流为 0; 当  $E_0 \leq E_F$  时, 所有  $z$  方向能量等于  $E_0$  的入射电子均与阱内相同  $k_{\parallel}$  的态发生共振, 即入射电子需要满足能量守恒和横向动量守恒条件

$$\begin{cases} E = E_0 + \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m^*} \leq E_F \\ 0 \leq \hbar k_{\parallel} \leq \sqrt{2m^*(E_F - E_0)} \end{cases} \quad (7.2-100)$$

这时开始有电子的共振透射, 但是因为满足共振条件的电子数目有限, 只有  $E_F$  附近的电子才对透射有贡献, 因此透射电流较小。随着外加偏压的增大,  $E_0$  继续远离  $E_F$  而下降, 参与共振透射的电子数不断增加, 所以透射电流逐渐上升, 直到  $E_0$  与发射极的导带底持平。再继续增加偏压, 就不再存在满足式 (7.2-100) 的入射电子, 因此共振透射被截止, 电流突然下跳,  $I-V$  曲线上出现负阻特性。

### 3 量子线和量子点

#### 3.1 量子线的电子能级结构

如果对量子阱中电子的运动再增加一个维度的限制, 即在空间上给半导体材料沿  $x$  轴和  $y$  轴两个方向加上势垒, 那么电子只能沿  $z$  轴方向自由运动, 这时电子的有效维数减至 1, 就成为量子线结构。

##### (1) 无限深方形势阱中的量子线

假设  $x$ 、 $y$  方向上的势阱均为无限深方势阱, 阱宽分别为  $a$ 、 $b$ , 则它的势能可以写成

$$V(r) = \begin{cases} 0 & |x| \leq a/2, \text{ 且 } |y| \leq b/2 \\ \infty & |x| > a/2, \text{ 或 } |y| > b/2 \end{cases} \quad (7.2-101)$$

很容易得到体系的波函数是

$$\Psi(r) = e^{ik_z z} \frac{2}{\sqrt{ab}} \cos \frac{\pi n x}{a} \cos \frac{\pi m y}{b}$$

式中,  $n, m = 1, 2, 3, \dots$

相应的本征能量是

$$E = \frac{\hbar^2}{2m^*} k_z^2 + \frac{\hbar^2}{2m^*} \left( \frac{n^2 \pi^2}{a^2} + \frac{m^2 \pi^2}{b^2} \right) \quad (7.2-102)$$

电子在  $x$ 、 $y$  方向的运动受到约束后产生量子化能级。

一维自由电子的态密度是

$$g_{1D}(E) = 2 \times \frac{2L}{2\pi} dk = \frac{2L}{\pi \hbar} \left( \frac{m^*}{2E} \right)^{1/2} \quad (7.2-103)$$

而在量子线这样的准一维系统中, 由于  $k_z$  可以连续取值, 态密度则应该写成

$$g_{QWR} = \sum_{n,m} \frac{2}{\pi \hbar} \left( \frac{m^*}{E - E_n - E_m} \right)^{1/2} \quad (7.2-104)$$

它在  $E = E_n + E_m$  处出现峰值 (图 7.2-27): 首先呈脉冲式上

升, 进一步增加能量则迅速下降, 直至下一个量子化能级。当能量趋于各个子带的最小值时, 态密度是发散的, 这种发散在电子的输运特性和材料的光学性质上将导致一个特别的效应, 但是在实际制备出的量子线样品中, 态密度的这种发散性通常被异质界面的无序性所展宽。

##### (2) 无限深柱形势阱中的量子线

电子在半径为  $R$  的无限深柱形势阱中运动时, 沿  $z$  方向上的运动是自由的。在柱坐标系 ( $x = r \cos \theta$ ,  $y = r \sin \theta$ ,  $z = z$ ) 下势能可以写成

$$V(r) = \begin{cases} 0 & |r| \leq R \\ \infty & |r| > R \end{cases} \quad (7.2-105)$$

在势阱中, 即当  $|r| \leq R$  时, Schrödinger 方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left[ \frac{1}{r} \times \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial}{\partial r} \right) \varphi(r, \theta, z) + \frac{1}{r^2} \times \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \varphi(r, \theta, z) \right] = E \varphi(r, \theta, z) \quad (7.2-106)$$

因为上式与坐标  $z$ 、 $\theta$  均无关, 可以令  $\varphi(r, \theta, z) = e^{ik_z z} f(r)$  ( $m$  为整数), 则径向波函数满足以下方程

$$\frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{1}{r} \times \frac{df}{dr} + \left( k^2 - \frac{m^2}{r^2} \right) f = 0 \quad (7.2-107)$$

式中,  $k^2 = \frac{2m^*}{\hbar^2} \left[ E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} \right]$ , 式 (7.2-106) 正是  $m$  阶 Bessel 函数的方程, 所以有

$$f(r) = J_m(kr) \quad (7.2-108)$$

由边界条件  $J_m(kR) = 0$ , 得到  $k = x_{ml}/R$ , 其中  $x_{ml}$  是  $m$  阶 Bessel 函数的零点, 所以体系的能量本征值为

$$E = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} + \frac{\hbar^2}{2m^*} \left( \frac{x_{ml}}{R} \right)^2 \quad (7.2-109)$$

与方形势阱类似, 本征能量与量子线尺度的平方成反比, 其中  $m$  是波函数的角量子数,  $l$  是径向波函数的量子数, 利用 Bessel 函数的积分条件, 得到波函数为

$$\varphi(r, \theta, z) = e^{ik_z z} e^{im\theta} \frac{J_m(kr)}{\sqrt{\pi R J_{m+1}(x_{ml})}} \quad (7.2-110)$$

#### 3.2 量子点的电子能级结构

如果进一步将电子或空穴在三个方向上的运动都限制住, 就得到具有零维结构的量子点, 有时也被称为人造原子。量子点中的电子只能占据类似于原子的分立的能量状态, 所以它的态密度是一组  $\delta$  函数 (图 7.2-27)。

##### (1) 无限深方形势阱中的量子点

假设无限深方势阱在  $x$ 、 $y$  和  $z$  三个方向上的宽度分别为  $a$ 、 $b$  和  $c$ , 它的势能函数可以写成

$$V(r) = \begin{cases} 0 & |x| \leq a/2, \text{ 且 } |y| \leq b/2, \text{ 且 } |z| \leq c/2 \\ \infty & |x| > a/2, \text{ 或 } |y| > b/2, \text{ 或 } |z| > c/2 \end{cases} \quad (7.2-111)$$

$$\text{波函数是 } \Psi(r) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \cos \frac{\pi n x}{a} \cos \frac{\pi m y}{b} \cos \frac{\pi l z}{c}$$

$$n, m, l = 1, 2, 3, \dots$$

相应的本征能量是

$$E_{nml} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^*} \left( \frac{n^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \quad (7.2-112)$$

由于在  $x$ 、 $y$  和  $z$  三个方向上能量取值均是量子化的, 所以态密度是一个  $\delta$  函数

$$g_{QD}(E) = \sum_{n,m,l} \delta(E - E_n - E_m - E_l) \quad (7.2-113)$$

图 7.2-27 给出了电子在不同维度下运动的态密度分布图, 可以看到随着限制维度数目的增加, 电子按能量分布范围逐渐变窄, 与体材料相比, 由于量子限制效应, 电子态向高能方向移动。



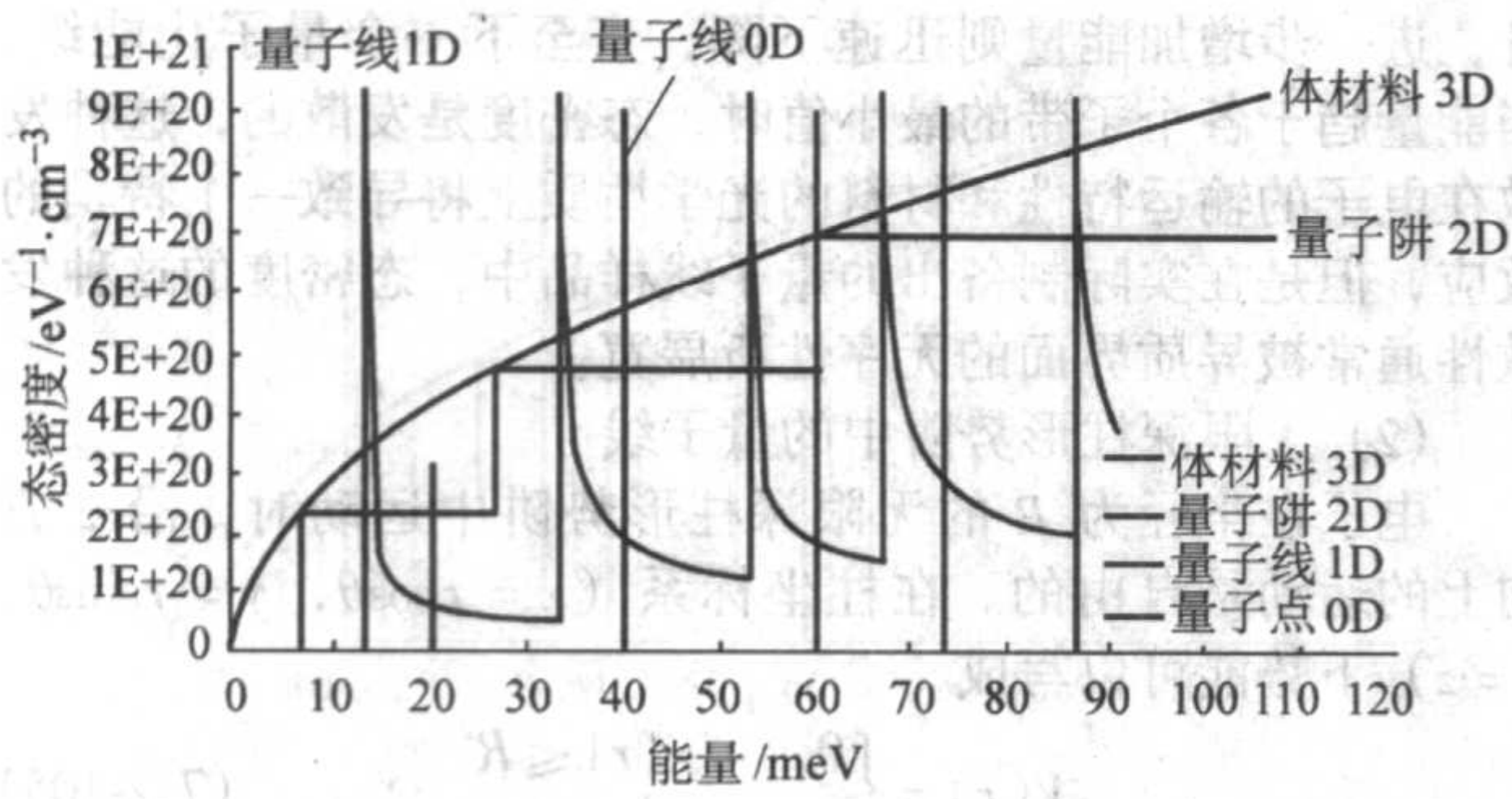


图 7.2-27 不同低维结构的电子态密度分布示意图

## (2) 有限深球形势阱中的量子点

有限深球形势阱的势能分布可以写成

$$V(r, \vartheta, \varphi) = \begin{cases} 0 & r \leq R \\ V_0 & r > R \end{cases} \quad (7.2-114)$$

考虑  $E < V_0$  (束缚态) 的情况, 令  $k = \sqrt{2m^* E/\hbar^2}$ ,  $k' = \sqrt{2m^* (V_0 - E)/\hbar^2}$ , 得到径向方程为

$$\begin{cases} f''(r) + \frac{2}{r}f'(r) + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]f(r) = 0 & r \leq R \\ f''(r) + \frac{2}{r}f'(r) + \left[(k')^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]f(r) = 0 & r > R \end{cases} \quad (7.2-115)$$

在  $r \leq R$  区域,  $f(r) = A_{kl}j_l(kr)$ ; 当  $r > R$  时,  $f(r) = B_{kl}h_l^{(1)}(ik'r)$ 。对于基态波函数有  $l=0$ ,

$$f(r) = \begin{cases} \frac{\sin kr}{kr} & r \leq R \\ \frac{e^{-k'r}}{k'r} & r > R \end{cases} \quad (7.2-116)$$

由波函数连续性条件得到超越方程

$$kR \cot(kR_0) = 1 - \frac{m_{\text{qp}}^*}{m_b^*} (1 + k'R) \quad (7.2-117)$$

式中,  $m_{\text{qp}}^*$ 、 $m_b^*$  分别是量子点、势垒的有效质量。式 (7.2-117) 的解即为电子基态的本征能量, 结果与半壁无限高量子阱的能量本征值相同。处于有限深势阱中的电子并不一定存在束缚态, 而至少有一个束缚态存在的充要条件是

$$\text{当 } kR = n\pi \text{ 时, } \frac{kR}{k'R} \leq 1$$

如果有  $m_{\text{qp}}^* = m_b^* = m^*$ , 则当  $V_0 \geq \frac{\pi^2 \hbar^2}{8m^* R^2}$  时, 阱中至少存在一个束缚态; 或者当势阱深度一定时, 量子点的半径  $R$  必须大于  $\frac{\pi \hbar}{\sqrt{8m^* V_0}}$  时点中才至少有一个束缚态。

## (3) 应变自组装 InAs/GaAs 量子点

利用 S-K 模式生长出的应变自组装 InAs/GaAs 量子点 (详细的生长原理参见 3.3 节) 具有相当复杂的结构, 未用 GaAs 埋藏起来时, InAs 3D 岛通常是金字塔形 (塔底部的基矢沿  $[100]$  和  $[010]$  方向, 侧面的晶面指数与 3D 岛的高宽比有关, 可以是  $\{105\}$ 、 $\{113\}$  或  $\{110\}$  晶面), 岛内的 In 含量接近 100%。当 InAs 岛被 GaAs 完全埋藏起来形成量子点时, 由于 In 原子和 Ga 原子发生强烈互混, 而使 3D 岛发生坍塌, 顶部变平, 成为截角金字塔形 (truncated pyramid) 或是透镜形 (lens shape)。这时, 量子点中 In 的组分分布是不均匀的: 沿生长方向从底部到顶端, In 组分逐渐升高, Ga 含量逐渐下降; 量子点中的应变分布也是不均匀的。这就给电子能级结构的计算带来相当大的难度。目前比较普遍的是采用  $8 \times 8k_p$  理论和经验赝势方法 (Empirical Pseudopotential Method) 来计算具有不同形状、不同组分和应变分布的量子点的电子态。

首先需要采用连续力学模型 (continuum mechanical model) 或价力场模型 (valence force field) 计算出体系 (由量子点、浸润层和覆盖层组成) 的应变分布。Grundmann 采用连续力学模型计算了金字塔型量子点的应变分布, 浸润层厚度为 1.7 ML, 量子点底部边长为 12 nm, 金字塔的侧面由  $\{110\}$  晶面包围而成。从图 7.2-28 上可以看到, 浸润层处于均匀压应变状态, 而量子点中的应变分布很不均匀, 受到压应变, 量子点周围的 GaAs 材料则受到张应变作用。与量子阱材料不同, 由于量子点中的应变分量  $\epsilon_{xx} \neq \epsilon_{yy}$ , 导致切应变分量  $\epsilon_{xy}$ 、 $\epsilon_{yz} \neq 0$ , 因此在量子点中还存在有压电场。

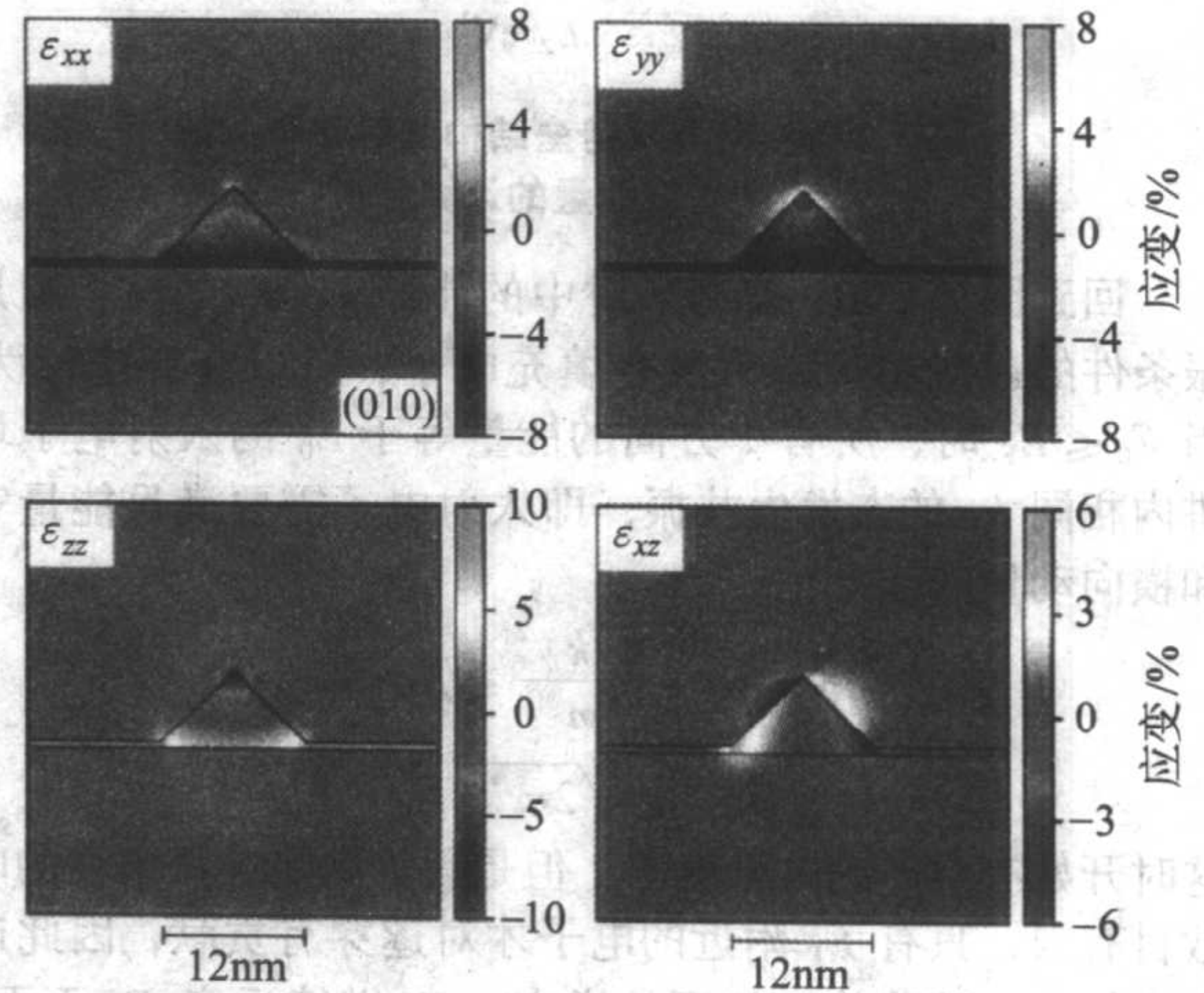


图 7.2-28 金字塔形量子点在 (010) 面内的应变分布图

Williamson 等人采用经验赝势方法分别计算了埋藏在 GaAs 基体中的金字塔形 (图 7.2-29a) 和透镜形 (图 7.2-29b) InAs 量子点的单电子能级结构。计算结果表明这两种形状的 InAs 量子点有相似的能级分布: 束缚电子、空穴能级的数目都大于 1, 至少包含有 5 个束缚电子能级和 6 个束缚空穴能级。图 7.2-30 是金字塔形量子点的能级分布示意图, 从图上可以看到, 电子能级不是等距离分布的, 基态  $e_0$  与第一激发态  $e_1$  的间距  $\delta_{e_0}$  较大, 而  $e_1$  与第二激发态  $e_2$  的间距  $\delta_{e_1}$  则较小。从包络函数密度的分布示意图 (图 7.2-31) 可以看到, 这两种量子点的电子波函数也具有比较相似的分布 (尤其是能量较低的能级), 但是它们的空穴波函数则有比较大的差异, 相对而言, 透镜形量子点中的电子、空穴波函数的分布范围较小些, 被更多地限制在量子点中。电子基态  $e_0$  的波函数近似于球对称分布, 且无节面, 类似于原子 s 轨道波函数的对称性; 对于  $e_1$  和  $e_2$  能级, 则与原子 p 轨道波函数的分布相似, 在空间中沿某一特定轴有最大的

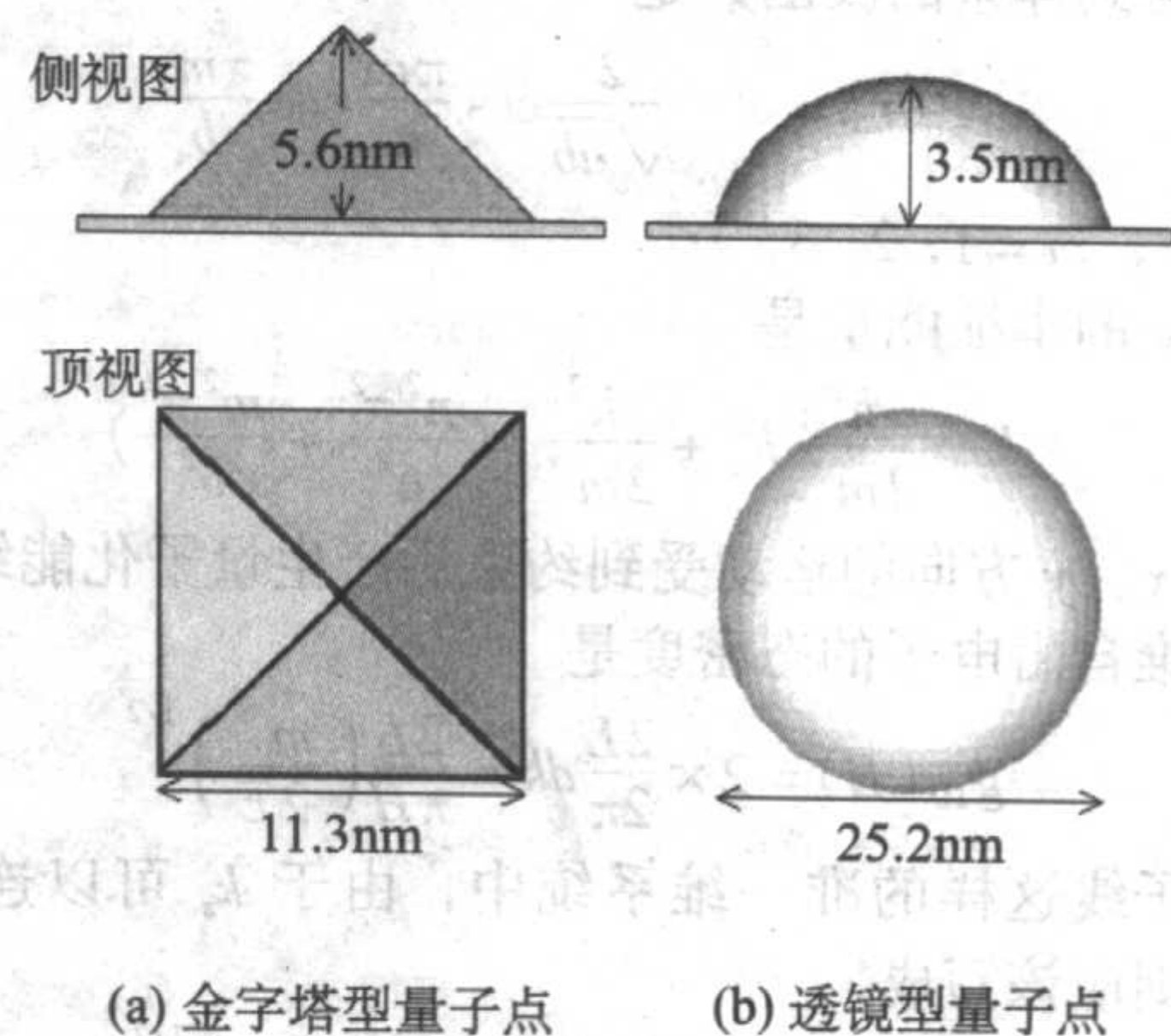


图 7.2-29 计算中所选用的量子点的形状和尺寸



振幅, 节面分别为 (110) 和 (-110) 面; 而  $e_3$  和  $e_4$  能级则具有类似于原子  $d$  轨道的对称性, 波函数大部分集中在两个互相垂直的对称轴上。透镜形量子点的  $e_1$  与  $e_2$  能级间距  $\delta_p$  较小, 约为几个毫电子伏特,  $e_3$  与  $e_4$  的能级间距  $\delta_d$  也较小, 与  $\delta_p$  同量级; 而金字塔形量子点则因为对称性较低,  $\delta_p$  和  $\delta_d$  都有较大的数值, 大约为 26 meV。对于价带中的束缚空穴能级, 由于轻、重空穴带间存在很强的耦合作用, 不再能简单地认为某个能级属于重空穴或轻空穴态, 也不能用原子的  $s$ 、 $p$ 、 $d$  等轨道来分类。

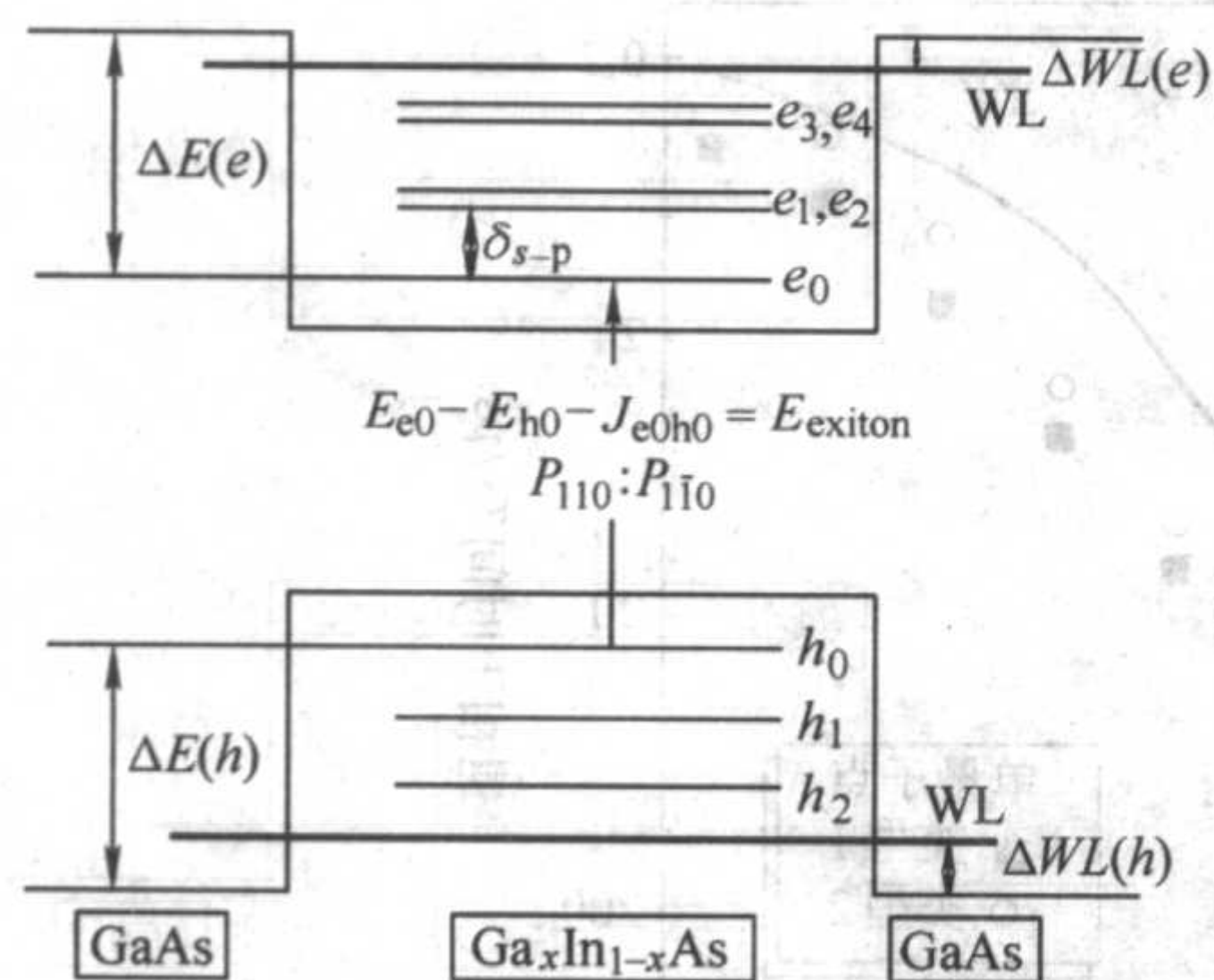


图 7.2-30 金字塔形量子点的能级分布示意图

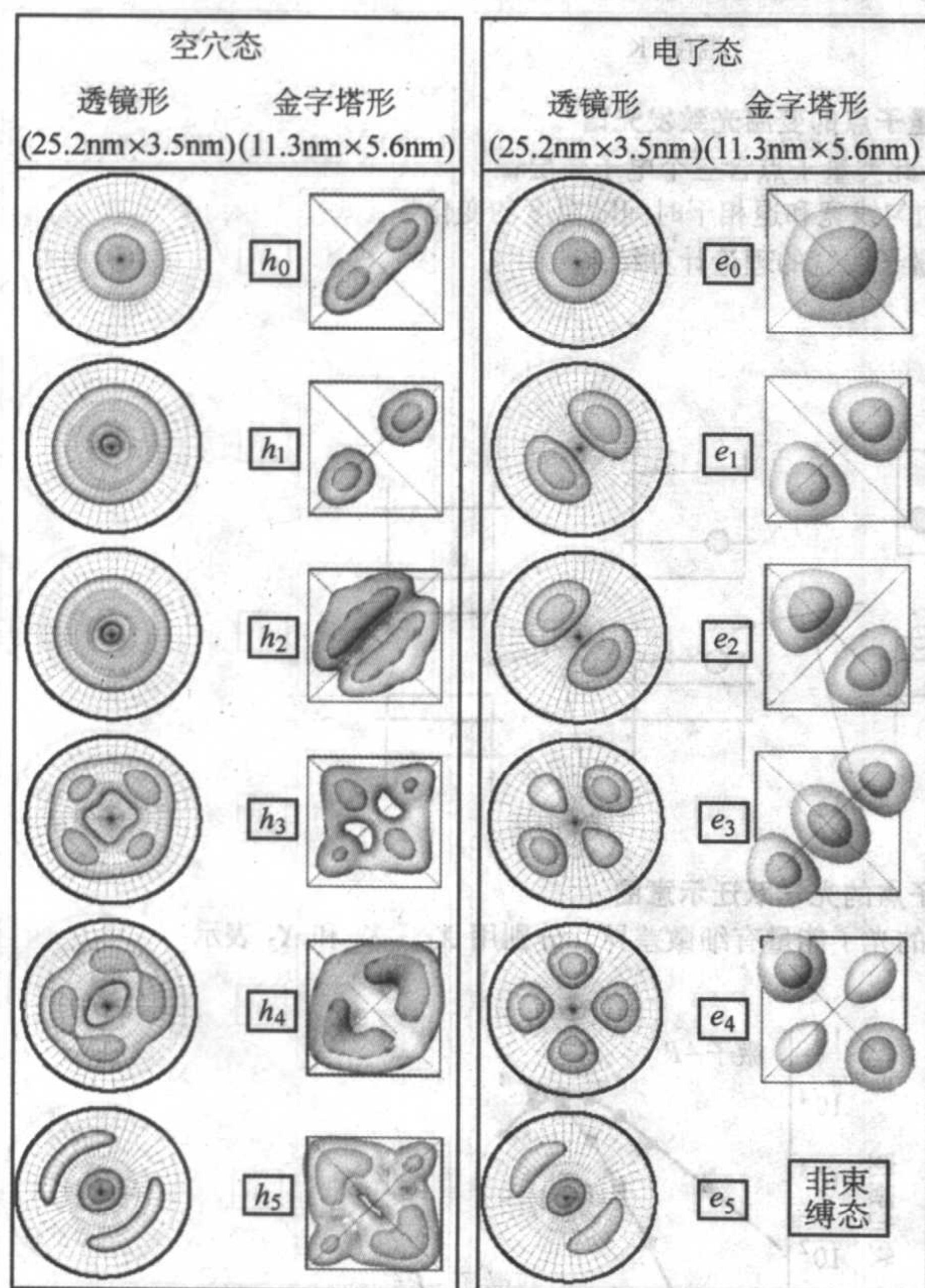


图 7.2-31 金字塔形和透镜形量子点包络函数密度分布图

当量子点的大小发生改变时, 束缚电子态的数目随量子点的增大而增多, 束缚空穴态数目的改变则不显著, 即使在小量子点中也有较多的束缚空穴态 (图 7.2-32)。当量子点的高度  $h$  或底部边长  $b$  增加时, 量子限制效应减弱, 束缚电子、空穴的能量都降低了, 基态电子  $e_0$  与空穴  $h_0$  的跃迁能量  $E_{sp}$ 、电子基态  $e_0$  与激发态  $e_1$  的间距  $\delta_{sp}$  也减少了, 但是  $\delta_p$  和  $\delta_d$  基本保持不变。量子点的高度变化对束缚电子能量

的影响更大一些。

与尺寸变化对能级结构的影响不同, 当量子点中的 Ga 含量增加时,  $\delta_{sp}$  减小而  $E_{sp}$  是增加的。计算结果显示量子点中的平均 Ga 组分对能级结构的影响较显著, 而 Ga 原子的具体分布形式 (均匀分布或者是线性增加) 则影响不大。

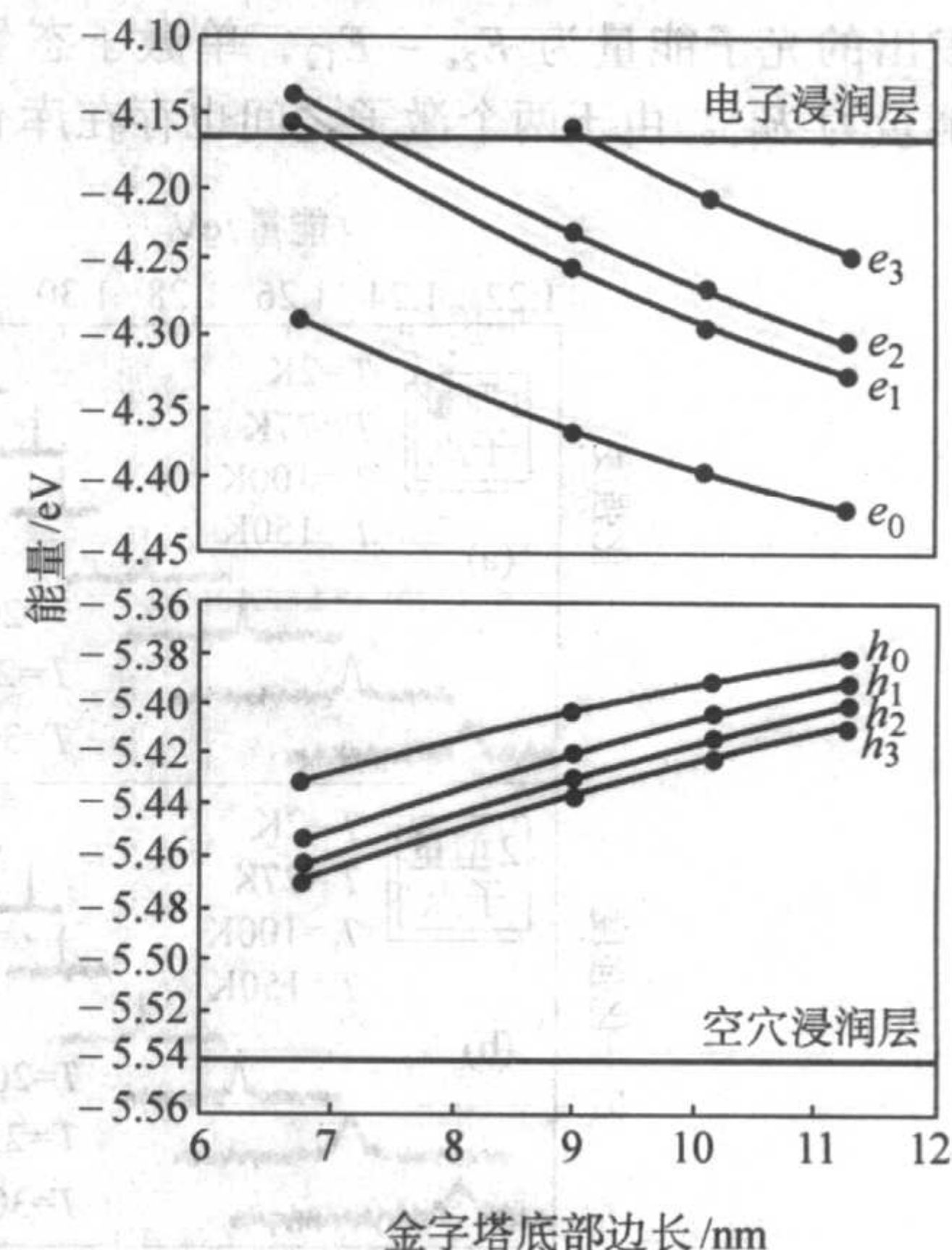


图 7.2-32 金字塔形量子点中电子和空穴能级位置随底部边长增加而变化的趋势, 浸润层为 1 ML 的 InAs

### 3.3 量子线、量子点的光学性质

由于量子线、量子点在更多的维度上对电子运动施加了量子约束, 从理论上不难推测它们的激子束缚能、激子跃迁强度等在数值上应大于量子阱的相应值, 因此应具有更优越的光学性质。然而因为目前制备无缺陷的量子线样品仍然存在相当大的困难, 所以对其光学性质进行研究的工作较少, 在这里我们主要介绍应变自组装量子点的光学性质。

#### (1) 单量子点的光谱

由于载流子的三维受限, 电子态密度为  $\delta$  函数, 在光谱中应表现为一系列的分立谱线。实验表明单量子点发光谱线的线宽 (FWHM) 小于 1 meV。辐射寿命决定了谱线宽度的下限: 量子点辐射寿命的典型值为 300 ps, 所以谱线宽度最小约为 2.2  $\mu$ eV。Bayer 等研究了应变自组织  $\text{In}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{As}/\text{GaAs}$  单量子点发光随温度的变化趋势。图 7.2-33a 和 b 是两个单量子点在不同温度下的发光谱, 图 7.2-33c 是根据发光谱得到的发光峰半高宽  $\Gamma$  以及根据  $T_2 = 2\hbar/\Gamma$  计算得到的退相干时间  $T_2$ 。高分辨光谱显示出量子点发光峰在 2 K 时的半高宽为  $(3.4 \pm 0.4) \mu$ eV, 达到了激子退相干时间 (纳秒) 所决定的极限数值。随着温度的升高, 发光峰半高宽先是线性增加, 其速度比量子阱的要小好几倍。当温度超过 100 K 时, 发光峰半高宽迅速增加, 在室温时已经达到了几个毫电子伏特, 与量子阱发光谱线的半宽度相当。在整个研究的温度范围内, 量子点光谱线宽增加了三个量级。

随着激发功率的增加, 量子点中出现双激子 (两个电子和两个空穴) 以及三激子 (三个电子和三个空穴) 的概率越来越大, 在足够高的激发功率下, 应该可以观察到双激子和三激子的发光峰。图 7.2-34 描绘了量子点中俘获三个电子和三个空穴后可能光学跃迁的过程。首先是电子和空穴弛豫到最低能态上去, 两个电子和两个空穴分别占据电子和空穴能级基态, 剩余的一个电子和空穴则分别占据电子和空穴的第一激发态, 由于电子和空穴间库仑相互作用, 此时量子点处于一个三激子态 (用 3X 表示)。三个激子中的一个激子复



合后,量子点处于双激子态(2X);然后又有一个激子复合,量子点处于单激子态(1X或X);最后一个激子复合后,剩下一个空量子点。值得注意的是,虽然这三个复合过程都只有一个激子复合,但是发射光子能量有微小的差别。例如三激子态量子点复合发出的光子能量为 $E_{3x} - E_{2x}$ ,而双激子态量子点发出的光子能量为 $E_{2x} - E_{1x}$ ,单激子态量子点发出的光子能量为 $E_{1x}$ 。由于两个激子之间也存在库仑相互作用,

用,双激子态量子点发射能量 $E_{2x} - E_{1x}$ 通常要比 $E_{1x}$ 小一些。因此双激子态量子点发光峰通常位于单激子态发光峰的低能端。Chavez-Pirson等利用近场光学系统研究了 $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}/\text{GaAs}$ 单量子点在5 K下的发光,如图7.2-35所示。在高激发功率下,他们确实观察到了双激子的发光峰,它的能量比激子发光能量低大约3 meV。激子发光峰强度随激发功率是线性增加的,而双激子发光强度则按平方关系增加。

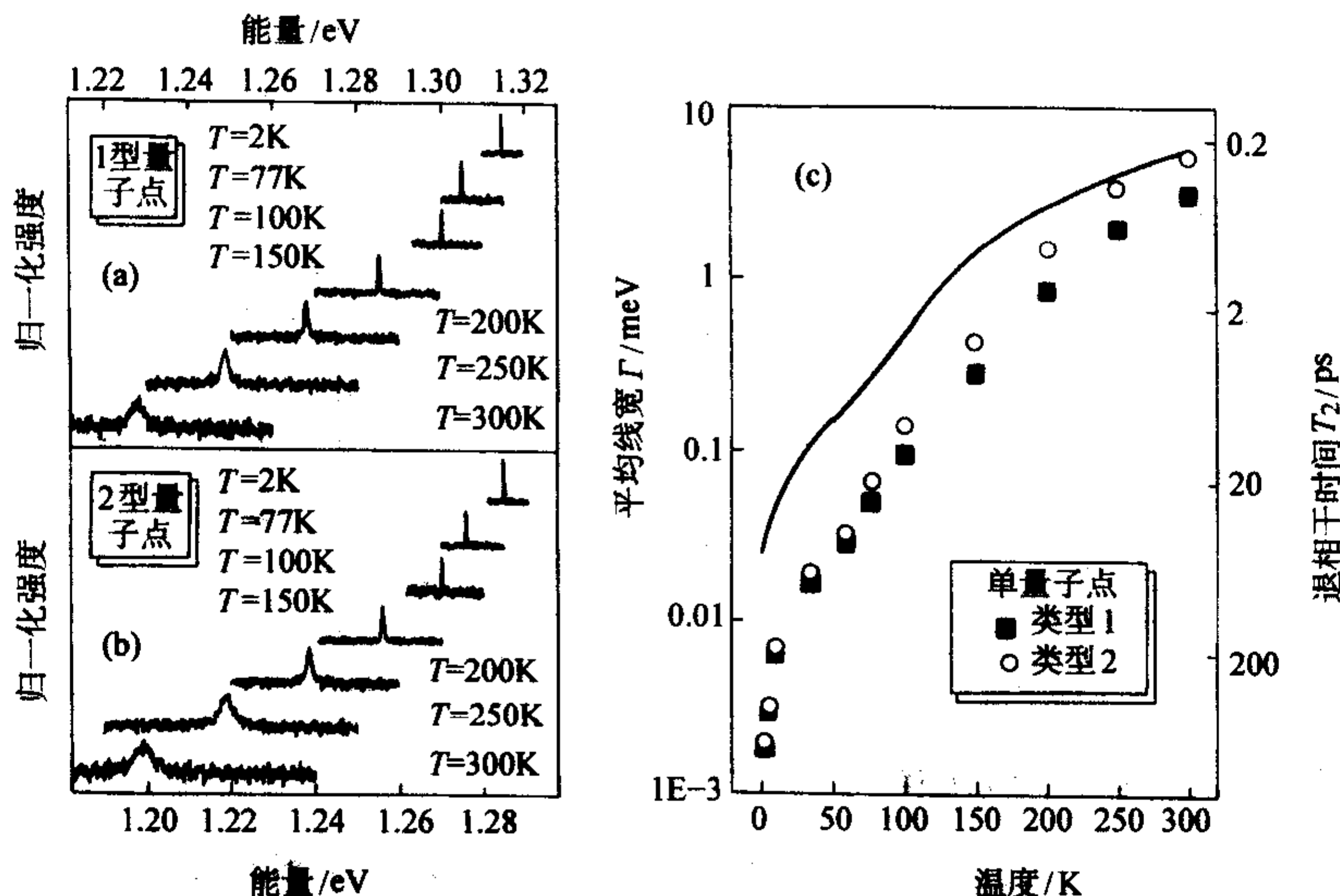


图 7.2-33  $\text{In}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{As}/\text{GaAs}$  单量子点的变温光致发光谱

(a) 量子点中含有两个电子壳层; (b) 此类量子点含三个电子壳层;  
(c)  $\text{In}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{As}/\text{GaAs}$  单量子点基态激子的均匀线宽和退相干时间随温度的变化  
实线是  $\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{As}/\text{GaAs}$  量子阱激子线宽的理论计算结果

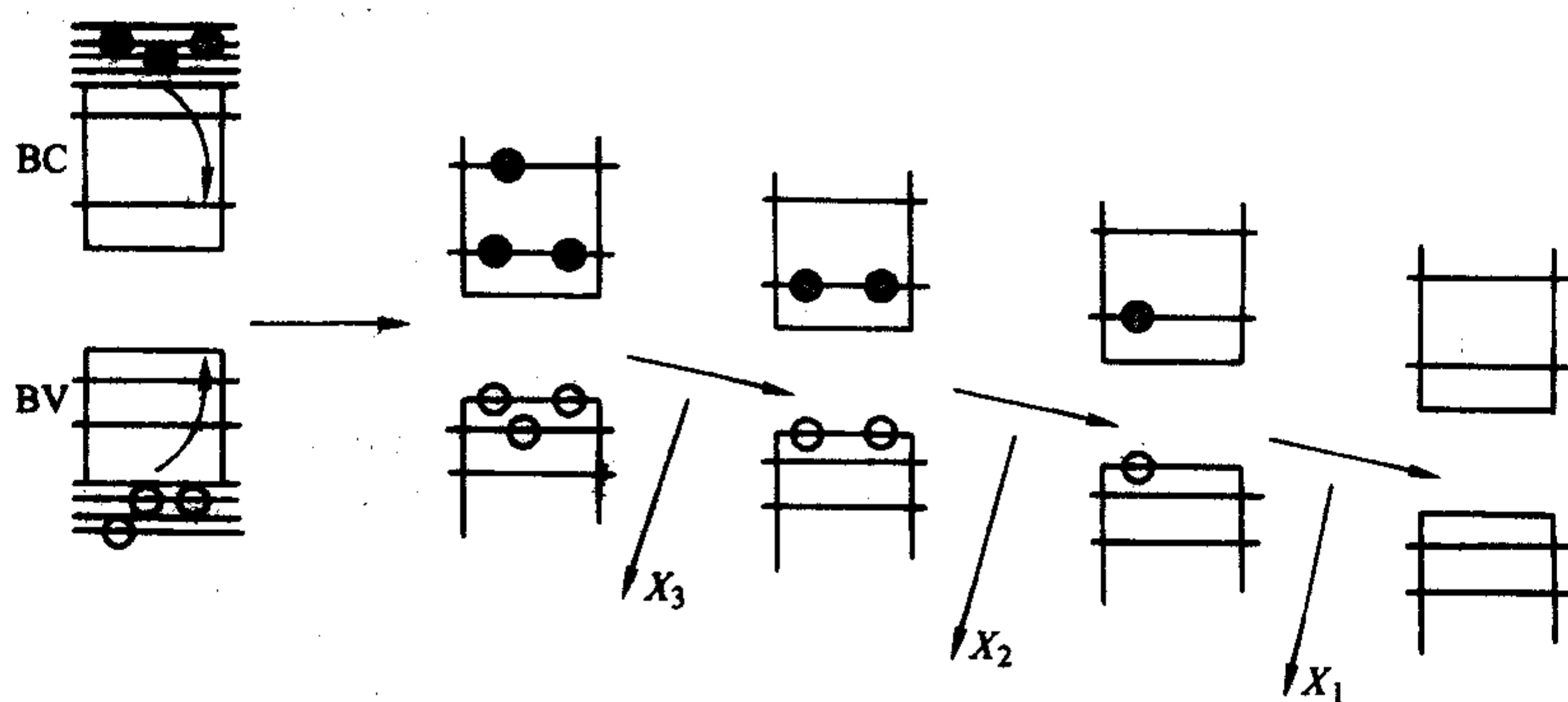


图 7.2-34 含有三个激子的量子点的光学跃迁示意图

单激子态、双激子态和三激子态量子点中一个激子复合发出的光子能量有细微差异,分别用 $X_1$ 、 $X_2$ 和 $X_3$ 表示

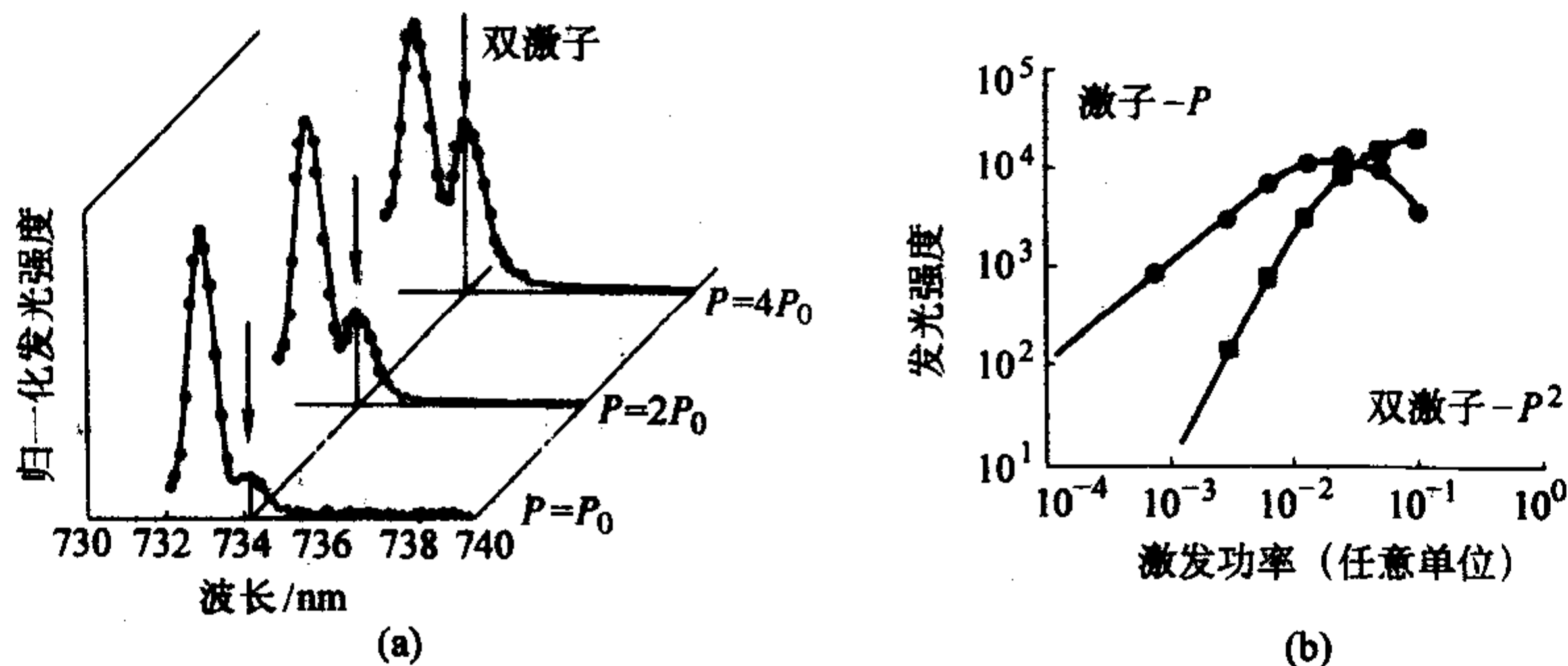


图 7.2-35 5 K 下  $\text{InGaAs}$  单量子点中激子和双激子的近场发光谱随激发功率的变化,  
 $P_0 = 2.5 \text{ nW}$  (a); 激子和双激子发光强度随激发功率的变化关系 (b)

## (2) 量子点阵列的光谱

用比较强的微光照射在材料中将产生大量电子空穴对,载流子经弛豫进入量子点后,根据泡利不相容原理,由低到

高分别占据量子点的各个分立能级。根据选择定则,占据某个分立能级的电子可以与价带上具有相同量子数的空穴发生复合,产生特征发光谱线。可以期望观测到对应于不同分立



能级间的发光谱线。对于实际的应变自组装量子点样品，在光照区域内总是包含有大量的量子点。而不同的量子点在尺寸、形状、应变状态等方面总有或大或小的差异，因此有不同的电子、空穴能级，这样就造成了量子点光谱的非均匀展宽（线宽通常为 20 ~ 100 meV 量级）。图 7.2-36 是应变自组织 InAs/GaAs 量子点在不同激发强度下光致发光光谱的测量结果。在低激发强度时，只有一到两对电子空穴对产生，它们弛豫到量子点的基态（考虑到自旋，每个基态能级可容纳两个载流子），因此只有基态能级间的发光可以观察到。随着激发强度的增加，越来越多的激发态能级被电子、空穴所占据，因此对应不同电子壳层的发光谱线也逐渐被观察到。在最高激发强度下，可以观察到 4 个明显的发光峰，它们之间的能量间距几乎相等。这是因为量子点的高度常常远小于它的横向直径，量子点基态能级的位置主要由量子点的高度决定，而基态和激发态之间的能级间距则主要由横向直径所决定。等距离的能量间距表明量子点的横向限制势接近于简谐振动势。根据电子的轨道角动量量子数，可以用  $n = 1, 2, 3, 4$  来表示这些能级（图 7.2-36）。这种近乎等间距的发光峰结构在 InAs/GaAs 量子点样品中很常见。

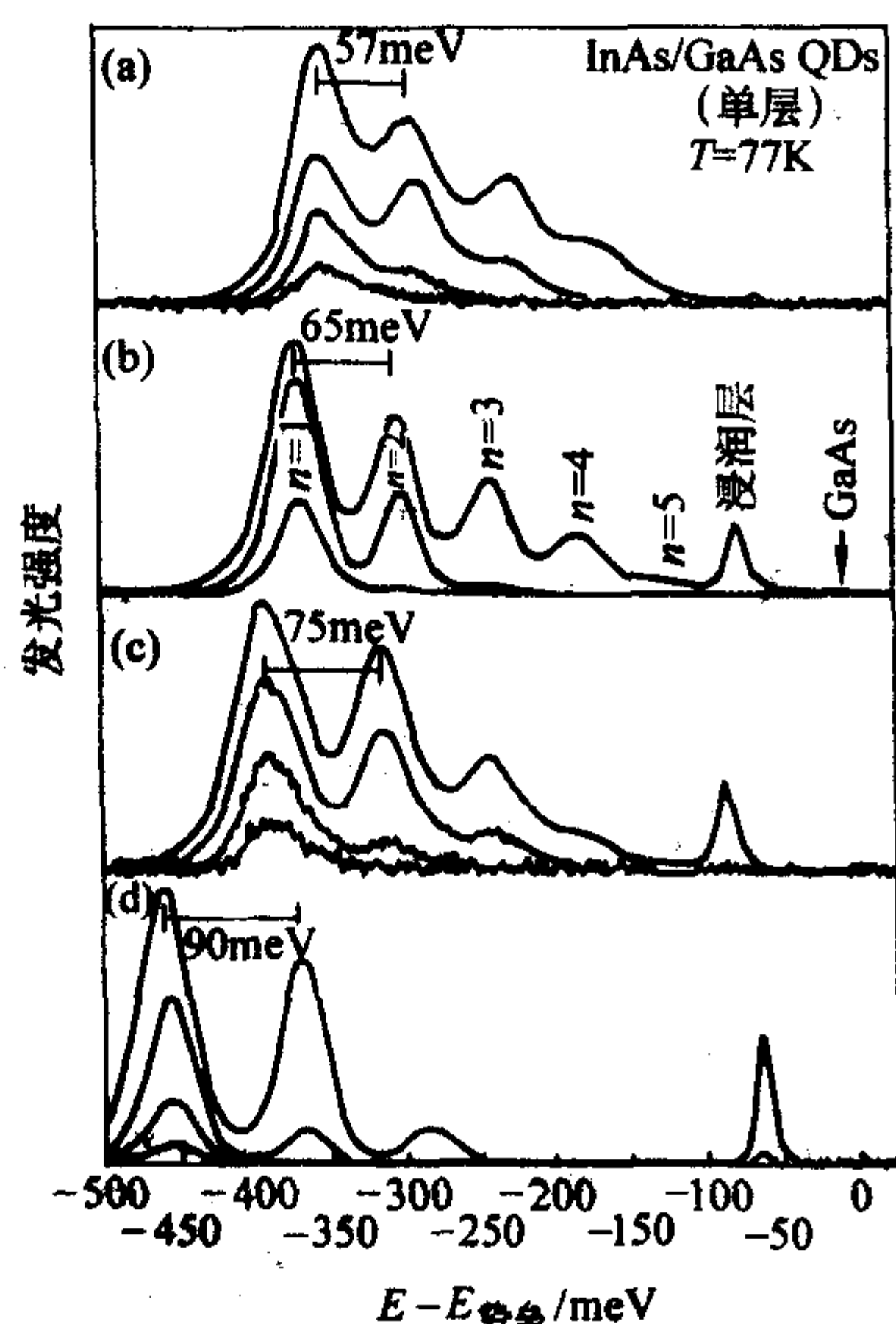


图 7.2-36 InAs/GaAs 量子点能级间距与生长温度的关系  
较高的生长温度可获得纵向尺寸较小、横向尺寸较大的量子点，其基态发光能量较高，子能级间距较小  
(a) 535°C; (b) 515°C; (c) 500°C; (d) 480°C

半导体材料禁带宽度随温度升高而减小（红移），这种温度变化关系可以用一个经验公式（Varshni 公式）来描述：

$$E(T) = E_0 + \frac{\alpha T^2}{T + \beta}, \text{ 其中 } E_0 \text{ 是绝对温度为零 (0 K) 时的禁带宽度, } \alpha \text{ 和 } \beta \text{ 是与材料相关的常数。}$$

单量子点带间跃迁对应的发光峰也具有同样的温度变化关系。然而，对于含大量量子点的样品，由于量子点尺寸不均匀，量子点发光峰由单量子点的尖锐谱线展宽成为一个具有高斯线形的宽峰，其半高宽通常大于 20 meV。在这种情况下，量子点发光峰位随温度上升通常表现为“快速红移”，亦即量子点发光峰红移速度比体材料带隙的变化要快。图 7.2-37 给出了不同 InAs 淀积厚度时 InAs 发光峰位置（图中 a）和半高宽（图中 b）随温度的变化。淀积厚度为一个单原子层（1 ML）和 1.5 ML 时，InAs 还没有形成量子点。此时 InAs 量子阱的发光峰位置随温度的变化可以用 Varshni 公式很好地描述，此时其发光峰半高宽是单调增加的。当淀积厚度为 2 ML 和 2.5 ML 时，淀积的 InAs 形成了量子点，其发光峰位置随温度升高有明显的快速红移，并且发光峰半高宽先减小然后又增大。除此之外，还有人发现某些量子点发光峰位具有 S 形的温度变化关系，发光峰先红移或者保持不变，然后再蓝移，最后继续升温时才迅速红移。量子点发光谱的这些反常温度依赖关系通常被归结为量子点的尺寸不均匀效应。

Sanguinetti 等提出了一个模型（速率方程），其中考虑了量子点尺寸分布、能级随机占据以及载流子俘获、弛豫、逃逸和再俘获等过程对发光的影响。他们的模型可以对量子点发光峰的快速红移和发光峰宽度先减小后增加的异常温度行为进行很好的解释。在他们的模型中，浸润层起一个中间枢纽的作用，如图 7.2-38，势垒层中的非平衡载流子先被浸润层所俘获，然后再被量子点俘获；量子点中的载流子可以通过发光回到基态，也可以先热逃逸到浸润层，然后再逃逸到势垒层或者通过非辐射复合中心回到基态。图 7.2-38b~d 是他们的模型计算结果与实验结果的比较，理论计算结果和实验结果吻合得很好。他们的实验样品是生长在 GaAs (311) A 面上的应变自组装 InAs 量子点（1.8 ML）。如果设法生长出没有浸润层的量子点材料，就可以更进一步讨论浸润层的作用。Sanguinetti 采用液滴异质外延（heterogeneous droplet epitaxy, 简称 HDE）生长得到了无浸润层的 InGaAs/GaAs 量子点。PL 光谱表明，这种量子点不具有通常 S-K 模式生长量子点的典型温度行为，间接证明了浸润层提供的量子点热激发耦合通道是 S-K 模式生长量子点集合发光光谱反常温度行为的原因。

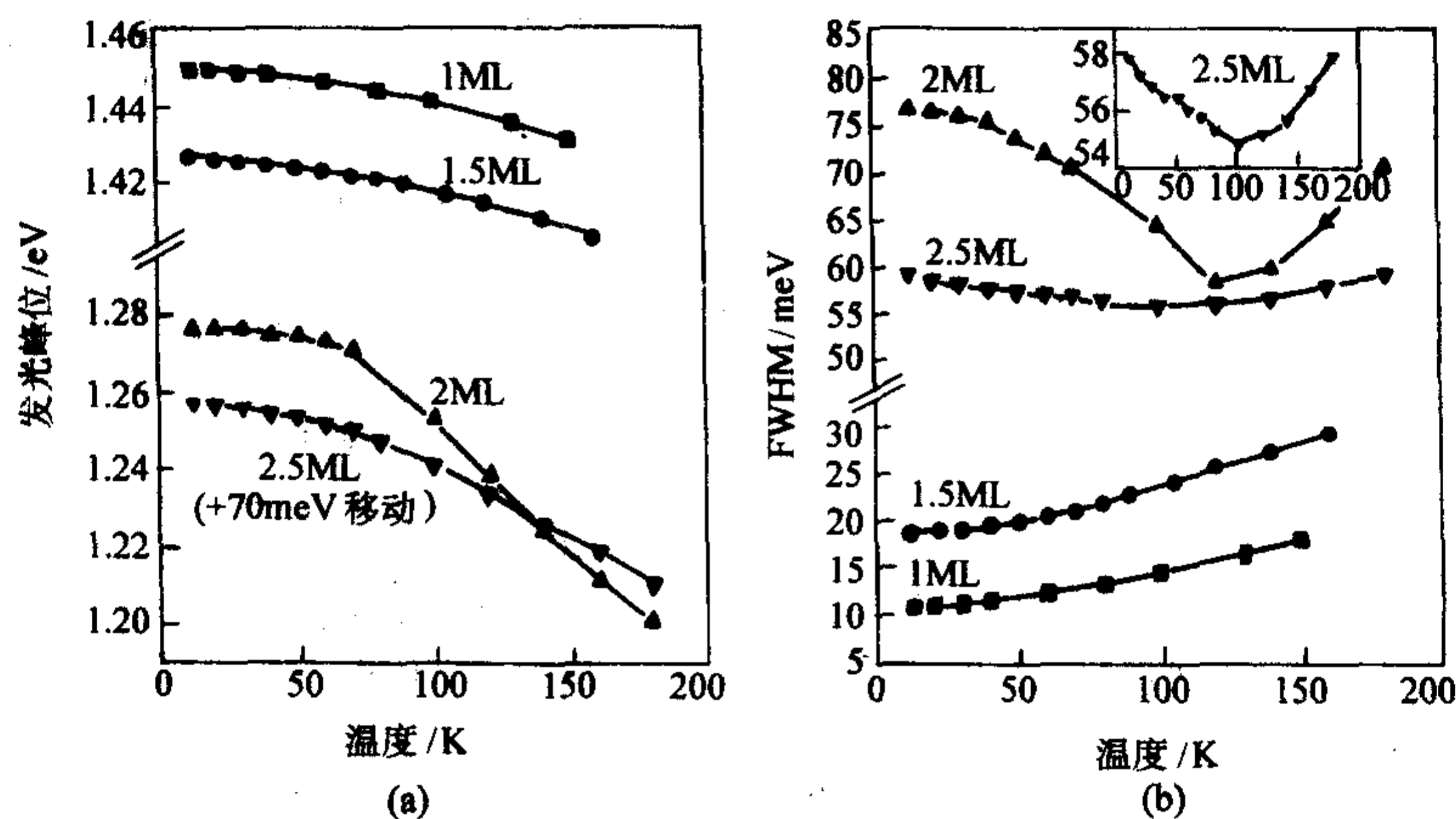


图 7.2-37 不同 InAs 淀积厚度时 InAs 发光峰位 (a) 和半高宽 (b) 随温度的变化  
淀积厚度为 1 ML 和 1.5 ML 时，InAs 还没有形成量子点，淀积厚度为 2 ML 和 2.5 ML 时，已经形成应变自组装 InAs 量子点



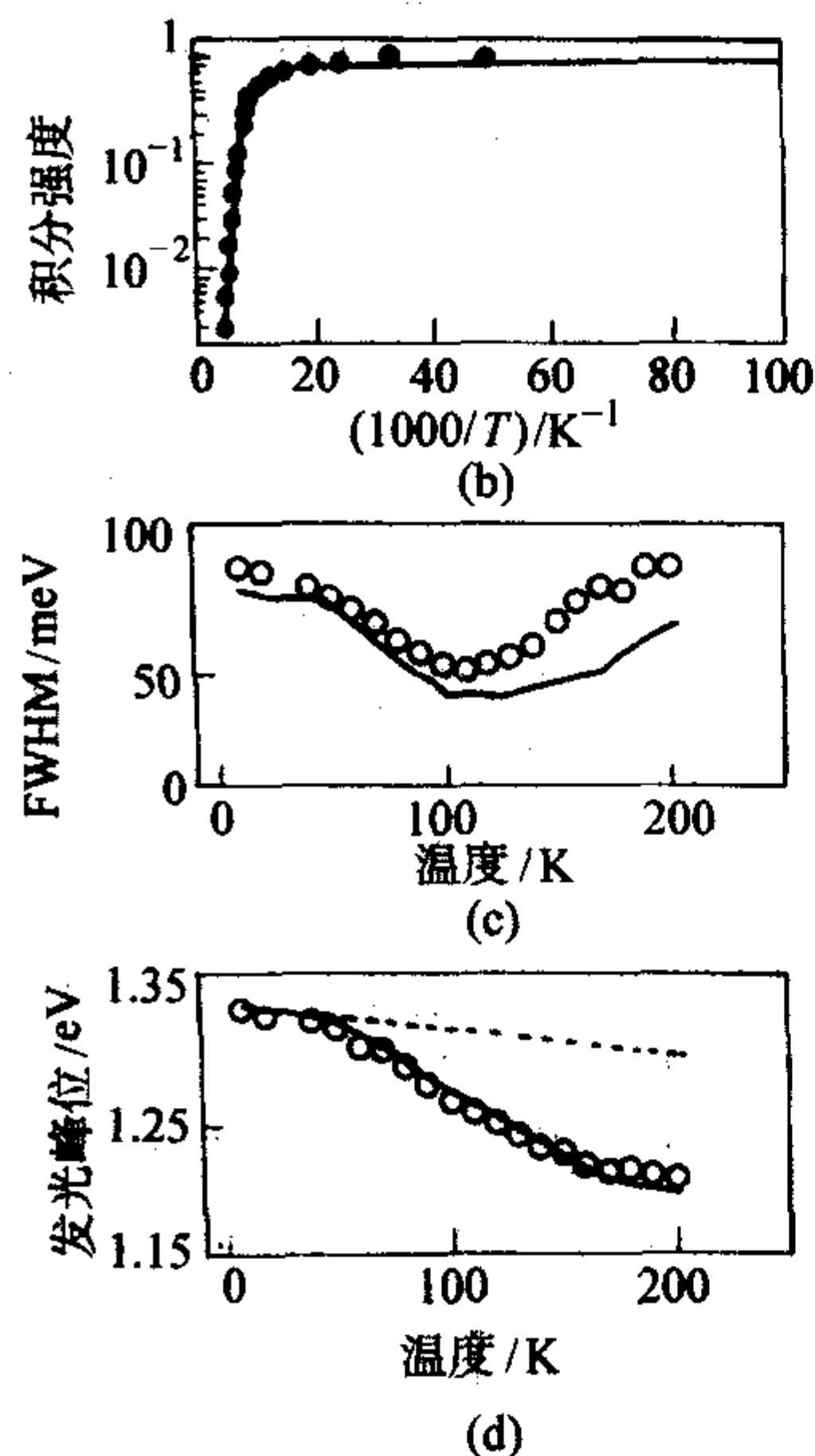
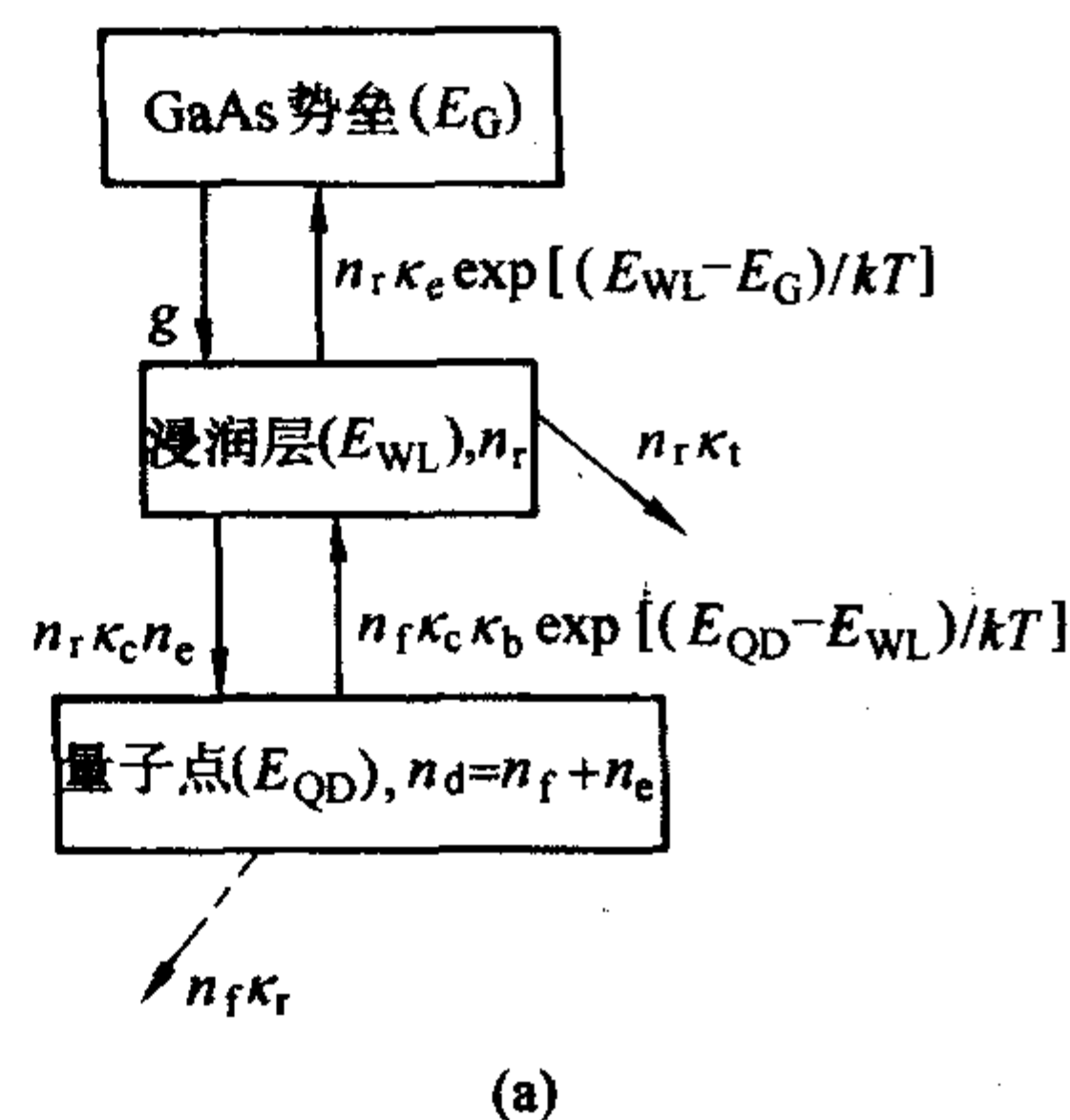


图 7.2-38 Sanguinetti 等提出的速率方程模型示意图 (a) 以及一个应变自组装 InAs 量子点样品 PL 积分强度 (b)、半高宽 (c) 和发光峰位 (d) 随温度的变化  
圆圈是实验结果，实线是速率方程模型理论计算结果，点线是 InAs 禁带宽度随温度的变化

### (3) 量子限制 Stark 效应和激子电偶极矩

我们在前面已经介绍了量子阱的 QCSE，一般来说，量子限制作用越强，激子就越难淬灭。理论计算表明，对于三维限制的量子点来说，同样存在这种作用。当然，应变自组装量子点的 QCSE 也有一些与量子阱不同的特点。

Fry 等人采用光电流实验来研究量子点的 QCSE。在实验中，光激发产生的载流子通过热发射或者隧穿从量子点逃逸到势垒层，然后被电场扫到外电路形成光电流信号。在足够高温度和电场下，光电流的强度与温度和电场无关，而正比于量子点的吸收谱。图 7.2-39 是一个典型的实验结果。可以看到，在 1~1.3 eV 的能量范围有四个清楚的结构，它们来自量子点中空穴能级到电子能级的带间跃迁。插图总结了 p-i-n 和 n-i-p 两种结构的结果，可以看到 Stark 移动对于电场来说是不对称的，与量子阱和体材料的规律显然不同。他们认为不对称的 Stark 移动源于量子点的内建电偶极矩。

由于自组装量子点在生长方向上的不对称性，即使在没有电场的情况下，电子和空穴波函数在空间上也会发生某种程度的分离（重心不重合），因此存在有一定大小的内建电偶极矩。电偶极矩源于量子点应变场的不对称分布，与量子点的形状和组分密切相关。理论研究表明，对于理想的金字塔型量子点电子波函数重心靠近量子点顶端，而空穴波函数重心靠近量子点的底部，电偶极矩的方向由量子点顶端指向底部，如图 7.2-39b 和 c 所示。可以把这种分布称为电子空穴的正常排布，把相反的分佈称为电子空穴的反向排布。

考虑到电子和空穴间的电偶极矩，在外加电场  $F$  的作用下，量子点激子跃迁的能量  $E$  为

$$E = E_0 + pF + \beta F^2 \quad (7.2-118)$$

式中， $E_0$  是零场时的激子跃迁能量； $p$  为内建偶极矩； $\beta$  源于波函数在电场中的极化（即量子限制 Stark 效应）。偶极矩  $p$  表示为  $p = er$ ，式中  $e$  为电子电荷， $r$  为量子点内电子和空穴的等效距离，即电子波函数重心与空穴波函数重心的距离。由 Stark 移动可以拟合得到量子点的内建电偶极矩  $p$ 。Fry 等根据他们的光电流试验数据，发现他们的量子点样品

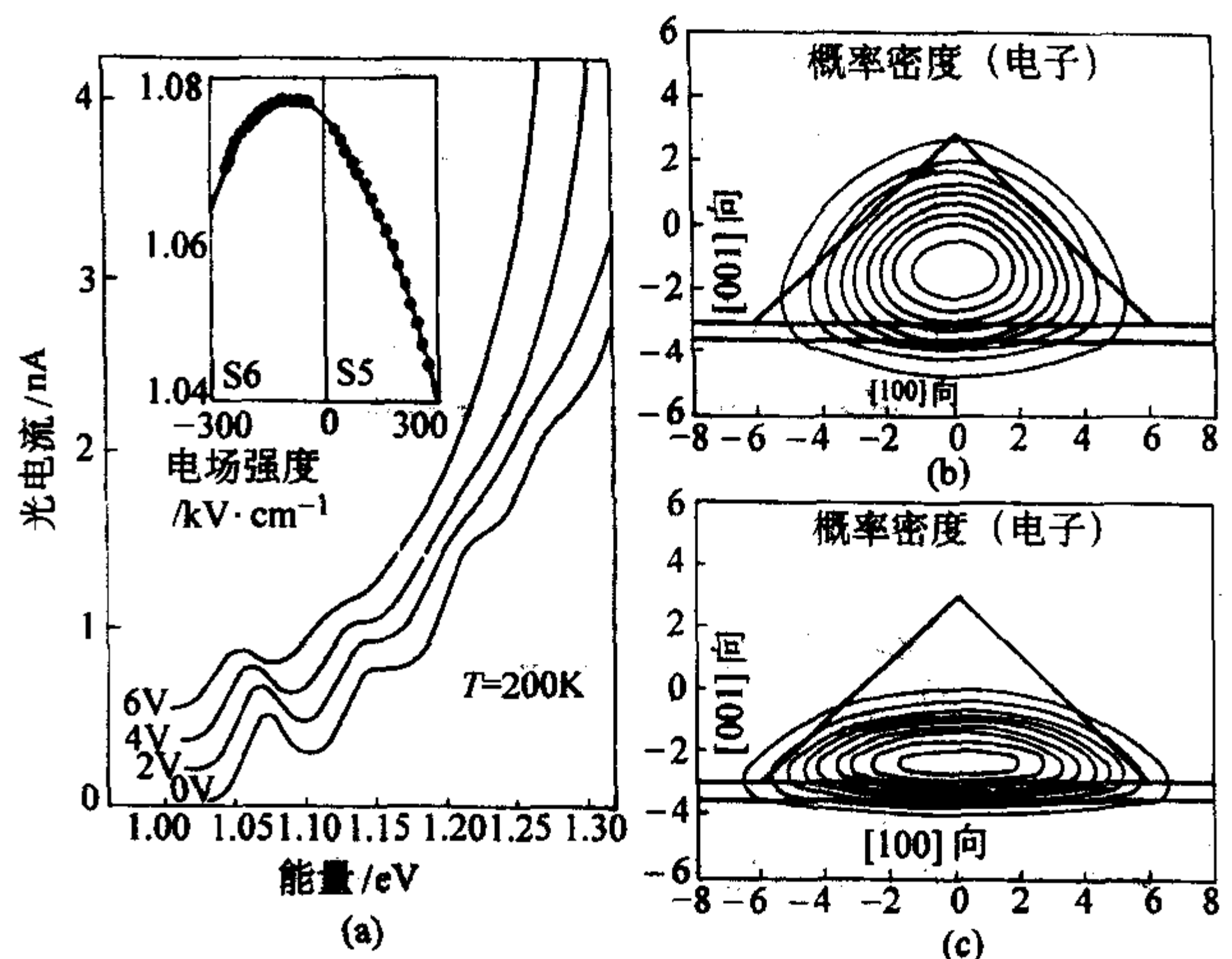


图 7.2-39 200 K 下 p-i-n 结构中量子点光电流谱随偏压的变化插图：基态跃迁能级随偏压的变化，实线是理论模拟计算的结果 (a)，金字塔型量子点内载流子的概率密度分布：电子 (b) 和空穴 (c)

中电子空穴是反向排布的，即电子靠近量子点底部，空穴靠近量子点顶部，有效间距为 0.4 nm，其排列方向与先前理论计算结果相反。理论计算指出，只有在组分渐变的截顶金字塔形量子点（In 组分从底部到顶部逐渐减小）中才能出现这种反向电子空穴排布。这证实了在 InAs 量子点的生长过程中存在有显著的 In-Ga 原子互混效应。

### (4) 量子点的子带间跃迁

对于量子阱结构，由于选择定则，只有当入射光具有平行于量子化方向的电场矢量时，子带间跃迁才可能发生。这样，量子阱无法通过子带跃迁来吸收垂直入射的红外辐射。所以在制作量子阱红外探测器时，需要采用 45° 台面或者光栅结构来保证入射光具有需要的分量。但是对于量子点，由于电子波函数在三个方向都是量子化的，不再有所谓的选择



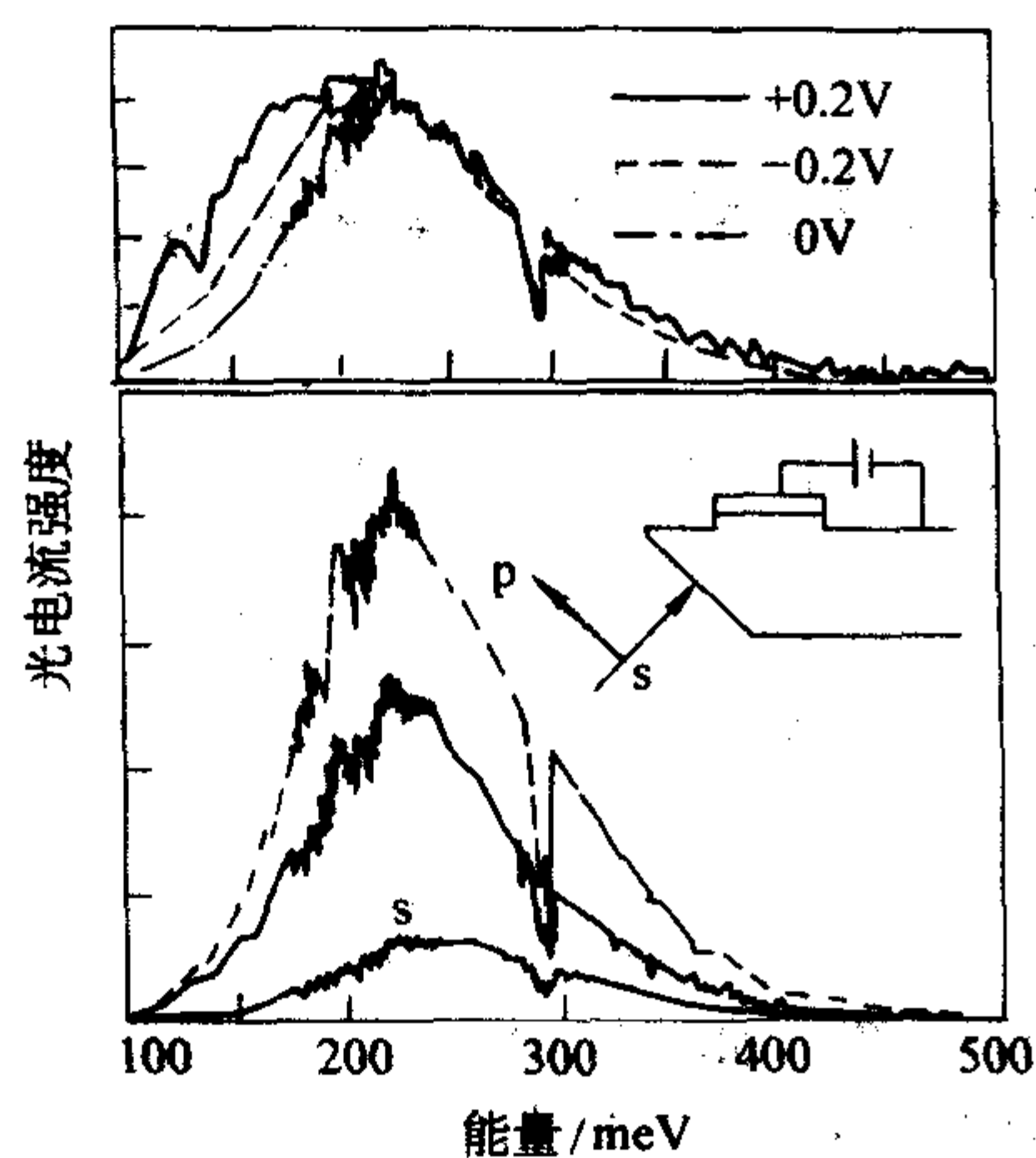


图 7.2-40 InAs/GaAs 量子点的低温 (20 K) 光电流谱  
200 meV 和 290 meV 处的结构来自水和  $\text{CO}_2$  的吸收;  
上半部分是非偏振入射条件下的光电流谱随偏压的变化

定则。在光子能量合适的情况下,各种入射方向(包括正入射方向)的红外辐射分量都可以被量子点吸收。根据量子点带内跃迁的末态,有两种情况:一是束缚态到束缚态子能级间的跃迁,另一种是束缚态到连续态的跃迁。

通常采用光电流和吸收光谱来研究量子点带内跃迁。由于光电流信号不但与光吸收有关,还涉及电子从量子点热激发逃逸等复杂过程,因此光电流谱和吸收光谱经常是不一致的。Sauvage 等研究了 n 型掺杂的 InAs/GaAs 量子点的中红外吸收谱和光电流谱,发现电子从量子点到浸润层的红外吸收峰位于 160 meV 处,属于 z 轴(生长方向)偏振,而相应的光电流峰位于 220 meV 处,除了吸收 z 轴偏振的入射光,还可以吸收平面偏振分量的入射光,如图 7.2-40 所示。

编写:叶小玲(中国科学院半导体研究所)



# 第3章 半导体低维结构材料的制备技术

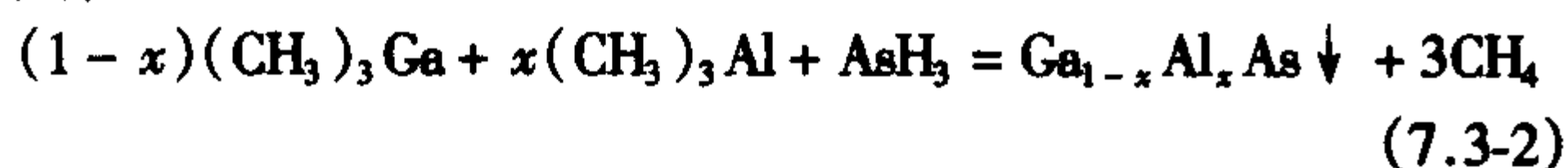
随着高真空技术、化学气相沉积技术的发展和半导体超晶格概念的提出,以分子束外延技术和金属有机气相外延技术等为代表的薄层材料生长新技术获得了巨大进展,并成功地生长出一系列晶态和非晶态薄层、超薄层以及半导体低维结构材料,它不仅推动了半导体物理学和材料科学的发展,而且以全新的概念改变了光、电器件的设计思想,为新一代固态量子器件的研制打下了基础。本章的第1节和第2节分别介绍金属有机气相外延技术和分子束外延技术及其在材料生长中的应用,第3节则主要介绍半导体量子点、量子线的生长制备方法。

## 1 金属有机气相外延

金属有机气相外延(MOVPE: Metalorganic Vapor Phase Epitaxy),又称有机金属气相外延(OMVPE: Organometallic Vapor Phase Epitaxy),它是利用金属有机化合物的挥发性进行金属运输的一种气相外延生长技术。当氢气携带金属有机化合物蒸气和非金属氢化物进入到反应室内加热的衬底上方时,会发生一系列化学反应并在衬底上生成外延层。以GaAs外延生长为例,三甲基镓(TMGa)和砷化氢( $\text{AsH}_3$ )的反应过程可简化表示为:



如果同时通入三甲基铝(TMAI),则得到 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 三元固溶体:



MOVPE技术始于1968年Manasevit的早期工作,他在蓝宝石上进行了多种Ⅲ-V族半导体材料的异质外延生长。当时使用金属有机化合物化学气相沉积(MOCVD: Metalorganic Chemical Vapor Deposition)的名称。但是那时生长的外延层质量远不如当时广泛采用的液相外延(LPE)和氯化物气相外延(Cl-VPE)技术生长的外延层。1975年Seki等人用MOVPE方法制备出77 K时的电子迁移率为 $12\,000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 的器件级GaAs同质外延层,导致几个实验室相继开展了GaAs场效应晶体管(FET)、GaAs/GaAlAs注入式激光器和太阳能电池的研究工作。Dupuis和Dapkus于1978年首次报道了可在室温下连续工作的低阈值电流密度注入式激光器。Saxena等在1980年报道了在369倍聚光下,太阳能电池的转换效率为23%。不久Duchemin和Hirtz等人分别研制成功了GaInAs和GaInAsP激光器和场效应晶体管。此后,MOVPE技术引起人们极大的兴趣并进行了广泛的研究,随着能带工程、量子效应等半导体物理的进展以及对器件速度、频率、功率等性能的不断追求,使得MOVPE取得了令人瞩目的进展。今天MOVPE已经成为研究与制备化合物半导体异质结、超晶格材料、量子点等低维结构以及生产化合物半导体光电子、微电子器件的重要方法。MOVPE方法的优点是具有生长多种高纯化合物半导体的灵活性,能够重现地生长大面积、均匀的外延层并精确控制极薄层材料的厚度、组分、掺杂和界面。因此MOVPE不但用于化合物半导体材料和器件的研发,还适用于生产。用MOVPE方法研制成功的化合物半导体器件包括发光二极管、激光器、探测器、太阳能电池、光电阴极、光电集成器件、异质结双极晶体管、场效应晶体管等等。其中发光二极管、激光器和太阳能电池已成为最先应用于工业生产的实例。MOVPE方法的主要缺点是需要使用大量的有毒气体(诸如 $\text{AsH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ 等等)、在

空气中自然的金属有机化合物,以及与空气能形成易爆混合物的氢气。

本节将从MOVPE生长系统、原材料、生长机理、半导体材料生长等方面对MOVPE的进展进行简要介绍。

### 1.1 生长系统

MOVPE生长系统一般包括气体输运系统、反应室、尾气处理和控制系统,如图7.3-1所示。根据反应室的工作压力可分为常压MOVPE(AP-MOVPE)和低压MOVPE(LP-MOVPE)。AP-MOVPE不需要控制压力,因而设备相对简单。LP-MOVPE在反应室出口处需要增加闭环压力控制系统和真空泵,同时在金属有机化合物源瓶出口侧也要安装电子压力控制器,设备比较复杂。然而LP-MOVPE有利于改善外延层的厚度和组分均匀性,改善界面的陡峭程度,扩大金属有机化合物源的选择范围,现已成为工业型MOVPE的主流机型。

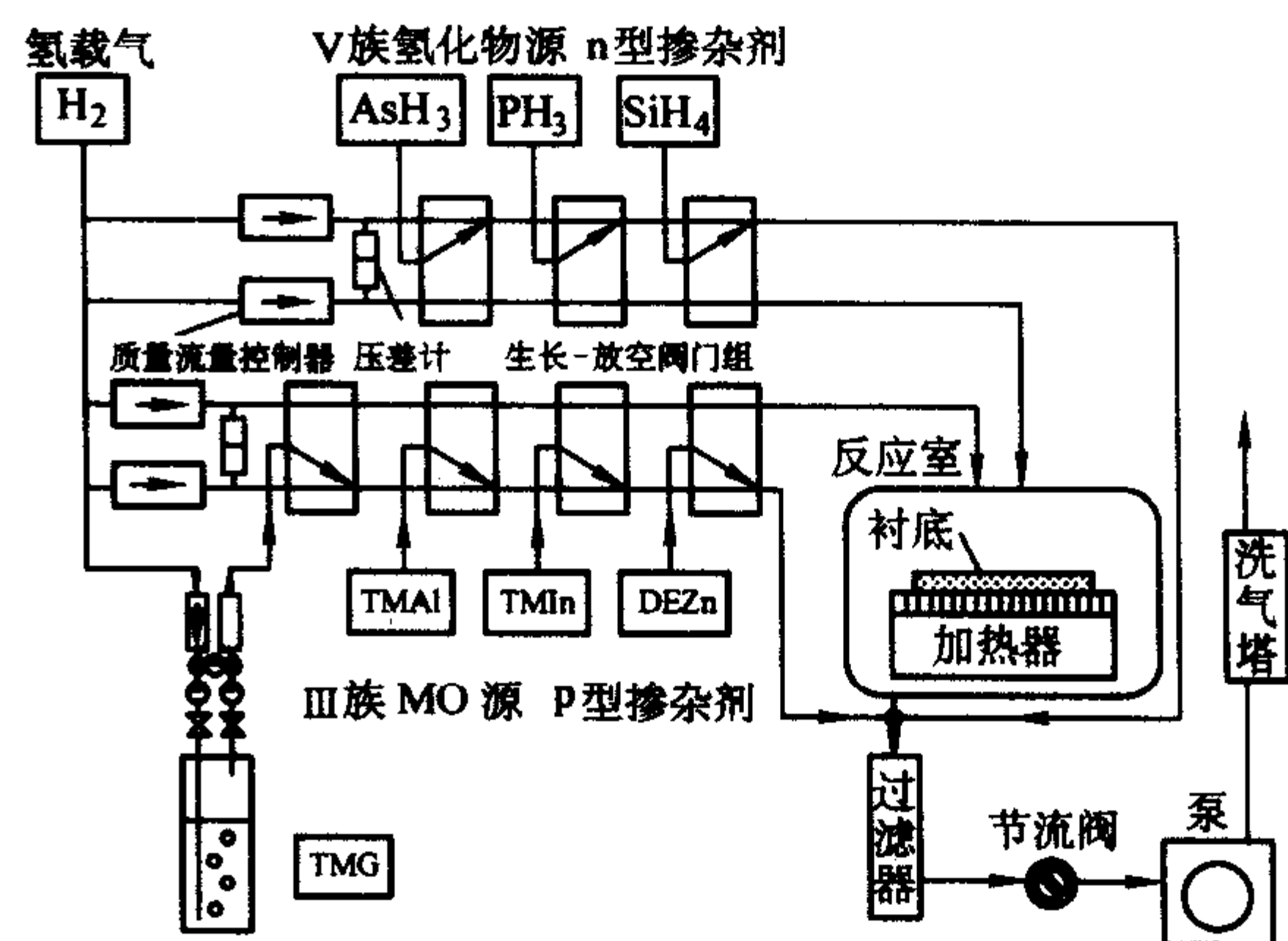


图 7.3-1 MOVPE 生长系统简图

#### 1.1.1 气体输运系统

气体输运系统的功能是控制流进反应室的总气体流速以维持反应室内的快速层流流动,同时精确控制输运到反应室的各种反应剂浓度、送入的时间和顺序以生长特定成分与结构的外延层。它是由阀门、流量控制器和压力控制器等部件用不锈钢管道连接组成的气体输运网络,主要包括金属有机化合物(MO)供应子系统、氢化物供应子系统和特殊设计的“生长-放空多路阀门组”(Vent-run manifold)等组成。

送入反应室的气态氢化物源的摩尔流量,直接由质量流量控制器(MFC)来控制。盛在鼓泡瓶中的液态或固态MO源,则需要用载气( $\text{H}_2$ 或 $\text{N}_2$ )流经鼓泡瓶携带到反应室。MO源的摩尔流量 $n_{\text{MO}}$ (mol/min)可用下式计算:

$$n_{\text{MO}} = \frac{F_{\text{bub}} p_{\text{MO}}}{22\,400 (p_{\text{bub}} - p_{\text{MO}})} \quad (7.3-3)$$

式中, $p_{\text{MO}}$ 为源的蒸气压力, hPa;  $p_{\text{b}}$ 为鼓泡瓶内的气体压力, hPa;  $F_{\text{bub}}$ 为通入鼓泡瓶的载气流量,  $\text{cm}^3/\text{s}$ 。

通常将鼓泡瓶放在精度为 $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 的恒温浴中,以精确控制其蒸气压力。在AP-MOVPE系统中 $p_{\text{bub}}$ 被认为等于 $1.01 \times 10^5\text{ Pa}$ (1大气压),在LP-MOVPE中 $p_{\text{bub}}$ 则为电子压力控制器的设定值。所有反应剂都先进入生长-放空多路阀门组,由此再选择是进入生长管线还是排空管线。进入生长管线的反应剂被一连续流动的高流速载气(维持反应室内的流速)迅速带进反应室中,而进入排空管线的则被另一载气携



带到尾气系统中。在生长与排空管线间还要有压力平衡与流量补偿,以保证反应剂在两线间突变切换,以满足生长突变结构的要求。当反应剂间有严重预反应时,须采用双多路阀门结构,将反应剂分成两组送入反应室。

### 1.1.2 反应室

反应室对外延层厚度和组分的均匀性、异质结界面梯度、本底杂质浓度以及产量都有极大的影响。通常反应室由不锈钢和(或)石英玻璃制成。放置衬底的基座通常由表面涂敷 SiC 的高纯石墨制成,也可用金属钼制作基座。为改进外延层的均匀性,还可以使基座旋转起来。可用高频感应、电阻加热、红外线辐射或激光加热,为衬底提供均匀的温度分布。采用辐射高温计或热电偶测量衬底或基座温度。采用氮气手套箱或空气锁(load-lock)可以防止在装卸衬底时反应室遭受空气污染。

为了获得均匀的外延层和陡峭的异质结构,反应室内应保持气体的层流流动,消除反应室内不希望的返回涡流和抑制热基座造成的热对流。可以利用气流可视化技术和流体与热传输工程方法辅助反应室的设计。图 7.3-2 给出了最常用的反应室示意图。图中水平式反应室和立式反应室通常可容纳 23.4~50.8 mm (1~2 in) 的衬底,适于研究工作用。高速转盘式反应室(Turbo-disc reactor)(转速为 700~1500 r/min)、紧耦合喷淋反应室(Close-Coupled Showerhead reactor)和扁平式气垫行星旋转式反应室(Planetary reactor)适用于多片批量生产。目前容量可达每次生长 95 片 50.8 mm (2 in) 或 3 片 203.2 mm (8 in) 直径的衬底。这些大型反应器在控制均匀性和重现性方面已经取得了重大进展。例如行星式旋转的扁平反应室和高速旋转盘式反应室一次生长 7 片直径为 152.4 mm (6 in) 的外延片,生长的 GaAs 片内厚度均匀性标准偏差为  $\pm 0.7\%$ ,片间为  $\pm 0.5\%$ , $Ga_{1-x}Al_xAs$  中 Al 浓度的标准偏差为 0.5%,GaAs 和 AlGaAs 掺杂浓度的标准偏差在  $\pm 1\%$  上下。其他材料如 GaInP、AlGaInP 也有类似结果。生长  $Ga_{1-x}In_xAs/InP$  时,片内三元固溶体中 In 含量( $x$  值)

变化仅为 0.05%。对于氮化镓系材料目前已经有一次生长 19~24 片 50.8 mm (2 in) 的设备出售,其多量子阱 LED 的发光波长的片间均匀性为在 470 nm 蓝光区  $\Delta\lambda$  为  $\pm 1.2\%$ ,在 525 nm 绿光区  $\Delta\lambda$  为 2.7%。

通过反应室的光学窗口对 MOVPE 进行在位光学监测,可以获得外延层的生长速度、组分、应力等信息,从而对生长过程进行更好的研究和监控。常用的方法有:各向异性反射谱(RAS: Reflectance Anisotropy Spectroscopy),又称反射差分光谱(RDS: Reflectance Difference Spectroscopy),表面反射谱和表面光吸收谱等。RAS 信号可以跟踪立方晶系 GaAs 晶体上形成 Ga 和 As 单层时的相对覆盖,并且已经应用到器件结构生长时的监控上。

### 1.1.3 尾气处理

MOVPE 使用的源大多数易自燃并且有毒,经过反应室后许多有毒的氢化物可能未完全分解,即使分解后产生的副产物也有毒性(如砷)或是易自燃(如白磷),因此在反应室排出的尾气中含有大量有毒和危险气体以及粉尘,必须进行处理使尾气达到安全的排放标准。在低压设备中,还要包括由压力传感器、节流阀和真空泵组成的反应室压力控制系统。从反应室出来的尾气在进入节流阀前就要滤掉粉尘以保证节流阀和泵能正常工作。通常,尾气排放前要用高效过滤器过滤掉粉尘,并使用洗气塔(Scrubber)将有毒物质浓度降低到国家规定的排放标准以下。常用的去除有毒气体的洗气塔有利用物理吸附作用的活性炭过滤的干式洗气塔,利用化学反应吸收毒气的湿式洗气塔,以及通过热分解或燃烧使毒气转化为粉尘再过滤的方法。上述方法也可以组合起来使用。尾气处理过程产生的有毒废渣、废液等要妥善丢弃。吸收饱和的活性炭在丢弃前要经过氧化处理,将吸附在活性炭上的  $AsH_3$  和  $PH_3$  等有毒物质变成较稳定的氧化物形态。

为了保证 MOVPE 设备的安全运行,必须配备危险气体探测器监测危险气体柜、反应室、尾气洗气塔及工作室内的有害气体含量,并把监测器与控制系统相联,成为安全联锁装置的重要组成部分。

### 1.1.4 控制系统

由于电子流量、压力、温度控制器和电磁-气动阀门的采用,MOVPE 装置的运行可通过集中安装在电控面板上的按钮来实现人工控制,更方便的是使用专门的软件通过微计算机进行控制。微机控制系统有助于消除人为误操作,也易于和光学在位检测系统结合,从而提高了生长的重现性,在生长超晶格、量子阱和组分或掺杂梯度层时尤为重要和方便。微机控制系统增加了软件安全功能以防止误操作可能产生的严重后果,并可在事故发生时自动使系统进入保护状态,以减轻事故的危害,保护操作人员的人身安全。微机控制系统还可以记录设备各项操作的历史情况并提供数据分析、事故分析和统计源的消耗等功能。微机控制配以装、卸机械手,并采用免洗开盒即用(Epi-ready)衬底的全自动生长 MOVPE 设备也已成为现实。

## 1.2 原材料

MOVPE 使用的原材料主要是金属有机化合物源(以下简称 MO 源)和氢化物源,源的物理和化学性质在很大程度上决定了淀积反应过程,因而对生长条件、生长层的质量,生长装置乃至生长过程的安全性和成本都有很大影响。本节主要讨论 MO 源。

所用的 MO 源最好满足如下要求。

- 1) 室温下为具有适当并且稳定的蒸气压的液体。
- 2) 适宜的热分解温度。
- 3) 反应活性较低,预反应弱。
- 4) 易于合成和提纯。

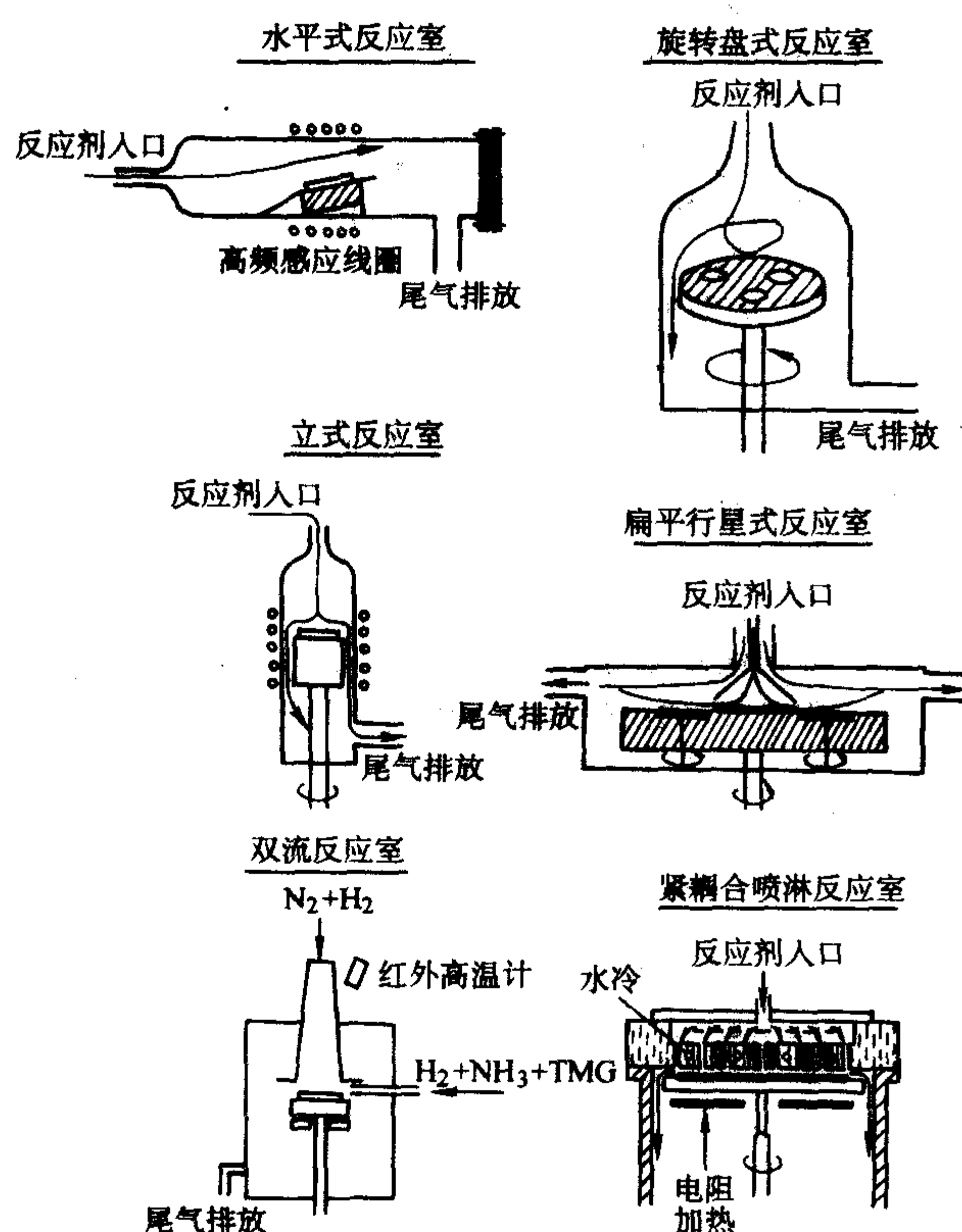


图 7.3-2 MOVPE 生长室的几种类型



5) 毒性低和价格便宜。

### 1.2.1 MO源性能与分子结构的关系

#### (1) MO源分解温度与分子结构的关系

典型的金属有机化合物的通式可以表达为  $MR_n$ , 其中  $M$  表示金属原子,  $R$  代表有机集团。金属—碳键强度决定了分子按自由基均相热解时分子的稳定性。一般来说金属—碳键的强度取决于金属原子本身(即电负性)以及有机集团的尺寸与结构。例如  $TMGa$  分解 50% 的温度约为  $450^\circ\text{C}$ ,  $TEGa$  约为  $300^\circ\text{C}$ , 而  $TMIIn$  则约为  $320^\circ\text{C}$ 。在图 7.3-3 中举例说明了上述两种因素对金属—碳键强度的影响。

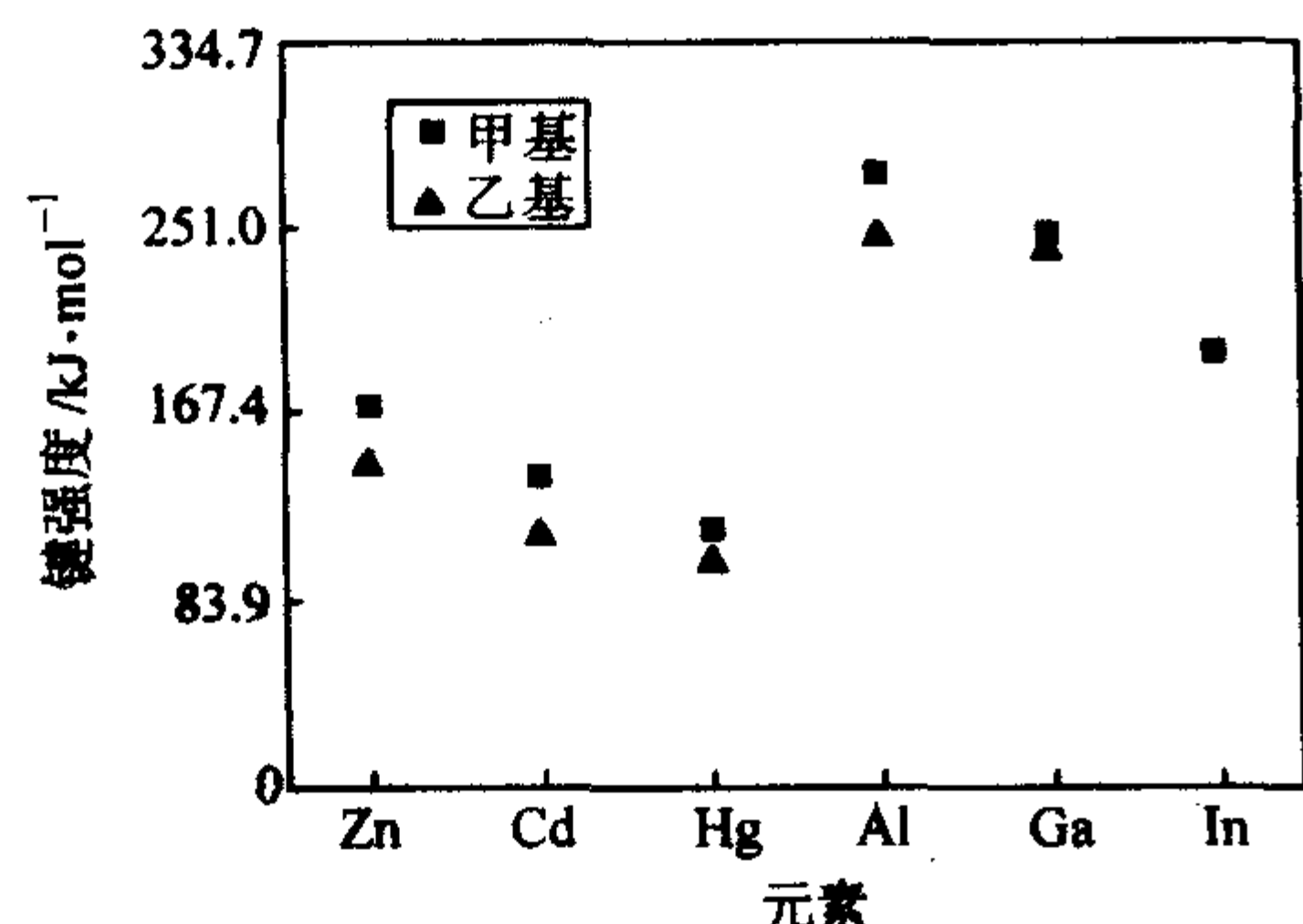
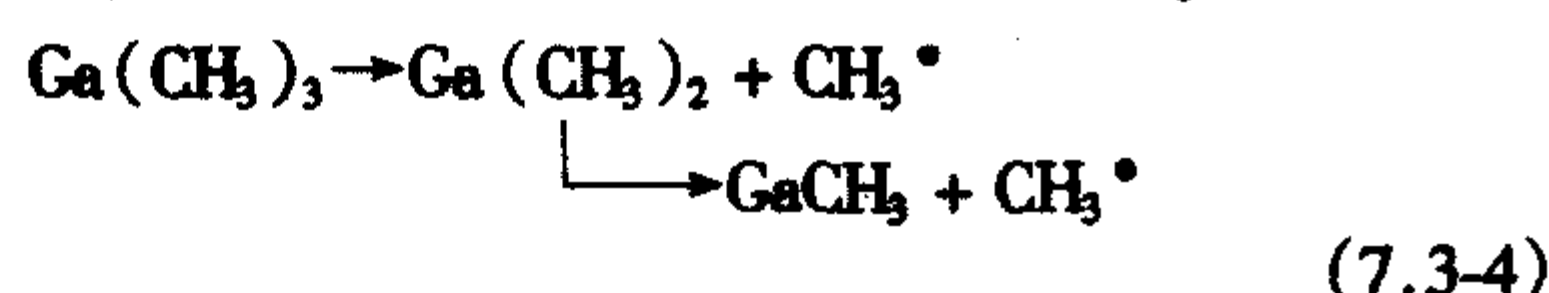


图 7.3-3 MOVPE 常用 I、II 族源的甲基和乙基物的金属-烷基键强度

有机基团的影响不但在选择合适的源时很重要, 在探索新源时尤为重要。如果把有机基团中直接与金属原子键合的碳原子定义为中心碳原子, 并把为中心碳原子与其他碳原子的成键数目写作  $n^0$ , 则金属—碳键强度按  $1^0 > 2^0 > 3^0$  的次序递减。另外, 中心碳原子与另一碳原子形成双键或与苯环相键合也都会削弱金属—碳键强度。上述规律已成功地用于  $P$ 、 $As$ 、 $Sb$  和  $Te$  等 V 族和 VI 族低分解温度 MO 源的研制工作中。例如三甲基砷分解 50% 的温度为  $550^\circ\text{C}$ , 三乙基砷和乙基二氢砷分别在  $550^\circ\text{C}$  和  $475^\circ\text{C}$  时已分解一半, 而叔丁基二氢砷的分解温度仅为  $450^\circ\text{C}$ 。

#### (2) 热分解机构与分子结构的关系

当分别用三甲基镓 ( $TMGa$ ) 与三乙基镓 ( $TEGa$ ) 和  $AsH_3$  生成  $GaAs$  时, 发现  $TMGa$  的碳沾污要比  $TEGa$  严重。进一步研究表明, 外延层中的本底碳浓度与源的热分解机构有关。 $TMGa$  在热分解过程中释放出甲基自由基  $CH_3^\cdot$ :



化学性质活泼的甲基和  $GaCH_3$  吸附在生长表面上, 都有可能引起碳的并入。

对于  $TEGa$  来说,  $\beta$  氢化物消去反应 ( $\beta$ -hydride elimination) 具有更低的激活能, 更容易发生。所谓的  $\beta$  氢化物消去反应, 即乙基中处于  $\beta$  位置的一个氢原子转移到金属  $Ga$  上, 从而分解出稳定的烯烃和含金属—氢键的分子:



产生乙基自由基的反应不占主导地位:



$\beta$  氢消去反应产生的  $C_2H_4$  以及同时形成含  $Ga-H$  键的中间化合物都有利于降低来自金属有机化合物的碳沾污。此外与  $TMGa$  相比,  $TEGa$  具有更低的热解温度, 因此, 它更适于较低温度下的 MOVPE 生长。

#### 1.2.2 III-V 化合物半导体 MOVPE 使用的源

表 7.3-1 和表 7.3-2 分别列出了主要 III 族和 V 族源的性质。目前主要使用的镓源是  $TMGa$  和  $TEGa$ 。如前所述, 用  $TMGa$  和  $AsH_3$  生成  $GaAs$  时, 碳本底浓度较高, 其 77 K 电子迁移率最高达到  $130\,000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , 而用  $TEGa$  时可高达  $210\,000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。但是  $TEGa$  的蒸气压较低。最常使用的 Al 源是  $TMAI$ , 尽管在生成  $GaAlAs$  时导致较高浓度的碳与氧沾污。 $TEAl$  虽然可以降低碳沾污, 但是它不如  $TMAI$  稳定, 致使外延层中 Al 含量分布不均匀。与其他 MO 源不同的是,  $TMAI$  在源瓶中以双聚物存在于气相中, 故用式 (7.3-3) 计算其摩尔流量时应乘以系数 2。

最常使用的铟源是  $TMIIn$ , 其熔点为  $88^\circ\text{C}$ , 通常在固态下使用。当它被载气携带时, 载气的沟流流动造成  $TMIIn$  的挥发剂量随时间而变化。为使  $TMIIn$  流量稳定, 常把 2 个普通源瓶串联并让载气反向流动, 或者采用特殊设计的源瓶, 或者把  $TMIIn$  溶解在惰性低蒸气压的有机溶剂中 ( $N$ ,  $N$ -dimethyldodecylamine) 使用, 即所谓溶液  $TMIIn$ 。 $TEIn$  虽然是液体, 但蒸气压低, 预反应强, 因而较少采用。 $EDMIIn$  在常温下是液体, 蒸气压与  $TMIIn$  相近, 然而对其分子的稳定性尚有争论。

目前使用 V 族源主要是其氢化物: 氨 ( $NH_3$ )、磷烷 ( $PH_3$ ) 和砷烷 ( $AsH_3$ ), 它们都有毒, 其中砷烷和磷烷为剧毒, 并且都是以液化气体的形式存储于钢瓶中, 室温下压力分别约为 5、40 和 14 个大气压。一旦高压钢瓶发生泄漏, 剧毒气体会快速大量溢出难以控制。采用室温下为液态有机砷、磷源时, 即使发生泄漏, 它们在空气中的扩散也会慢得多。用它们代替存储于高压钢瓶中的剧毒  $PH_3$  和  $AsH_3$ , 可以大大降低 MOVPE 的危险性。表 7.3-3 列出了主要 V 族及 VI 族氢化物源的毒性。已经证明叔丁基二氢砷 ( $TBAs$ ) 和叔丁基二氢磷 ( $TBP$ ) 不但毒性低, 而且分子中含有氢也可以有效抑制 C 沾污。由  $TBAs$  与  $TMGa$  生长的  $GaAs$ , 其 77 K 时的电子迁移率已达到  $80\,000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。用  $TBP$  和  $TMIIn$  生长的  $InP$ , 其 77 K 时的电子迁移率为  $140\,000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。 $TBAs$  与  $TBP$  的分解温度低, 因此外延生长温度也低, 但目前价格较贵。生长  $GaN$  基 ( $AlGaInN$ ) 材料主要使用  $NH_3$  为源。然而在生长窄带氮化物 (如  $InGaAsN$ ) 时因为生长温度低, 经常使用二甲基胍 (二甲基联胺) 等有机氮源。有机氮源的毒性要高于氨气。

当前普遍使用的铋源是三甲基铋 ( $TMSb$ ) 和三乙基铋 ( $TESb$ ), 而铋化氢 ( $SbH_3$ ) 由于极不稳定, 很少被人采用。叔丁基二甲基铋 ( $TBDMSb$ ) 分解温度较低, 适用于  $InSb$  及其固溶体的生长。目前使用的铋源是三甲基铋 ( $TMBi$ )。

表 7.3-1 III 族金属有机化合物的物理性质

| 化合物   | 熔点/℃   | 沸点/℃ | 蒸气压 $p$<br>$\lg (p/\text{hPa}) = 0.124\,902 + B - A/T \text{ (K)}$<br>$\lg (p/\text{Torr}) = B - A/T \text{ (K)}$ |          |
|---|--------|------|---|----------|
|   |        |      | B   | A        |
|   |        |      | Al 源  |          |
| Al (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , TMAI               | 15.4   | 127  | 8.224   | 2 134.83 |
| Al (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> , TEAl | - 52.5 | 194  | $\lg (p/\text{hPa}) = 9.124\,9 - 2\,361/ (T/\text{K} - 73.8)$   |          |



续表 7.3-1

| 化合物  | 熔点/℃   | 沸点/℃          | 蒸汽压 $p$<br>$\lg(p/\text{hPa}) = 0.124\,902 + B - A/T(K)$<br>$\lg(p/\text{Torr}) = B - A/T(K)$ |       |
|--|--------|---------------|---|-------|
|  |        |               | B   | A     |
| $\text{Al}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_3$ , TTBAI                     | < 20   | 65 ~ 70       | 5.76  | 1 558 |
| $\text{AlH}(\text{CH}_3)_2$ , EMDAA                                | 17     | 154           | 8.92  | 2 575 |
| $\text{AlH}_3:\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{C}_2\text{H}_5$ , EMDAA | 5      | 50 ~ 55 (7Pa) | 10.7  | 3 090 |
| Ga 源   |        |               |   |       |
| $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ , TMGa                                  | - 15.8 | 55.7          | 8.07  | 1703  |
| $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , TEGa                         | - 82.5 | 143           | 8.08  | 2 162 |
| $\text{Ga}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ , TPCGa                        | - 100  | 175 (分解)      | 23.3  | 6 952 |
| In 源   |        |               |   |       |
| $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ , TMIIn                                 | 88.4   | 133.8         | 10.52   | 3 014 |
| $\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , TEIn                         | - 32   | 184           | 8.94  | 2 815 |
| $\text{InC}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$ , EDMIn                    | 5.5    |               | 14.447  | 4 210 |

注：数据取自 EPICHEM 公司，Chemical Properties 等文献。  
1 torr (或 mmHg) = 133.322 Pa。

表 7.3-2 V 族源的物理性质

| 化合物   | 熔点/℃    | 沸点/℃               | 蒸汽压 $p$<br>$\lg(p/\text{hPa}) = 0.124\,902 + B - A/T(\text{K})$ |        |
|---|---------|--------------------|---|--------|
|   |         |                    | B   | A      |
| N 源   |         |                    |   |        |
| $\text{NH}_3$   | - 77.7  | - 33.3             | 9.994   | 31 211 |
| $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ , Hy                   | 1.3     | 113                | 13.3 hPa (18℃)  |        |
| $\text{NH}_2-\text{CH}_3\text{HN}$ , MMHy               |         |                    | 66.2 hPa (25℃)  |        |
| $\text{NH}_2-(\text{CH}_3)_2\text{N}$ , 1 DMHy          | - 58    | 62 ~ 64            | 8.19  | 1 780  |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{HN}-\text{NH}_2$ , PhHy    | 20      | 243 (分解)           | 8.75  | 3 014  |
| $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$ , TBAm                    | - 67.5  | 45.2               | 10.06   | 2 243  |
| $\text{NF}_3$   | - 216.6 | - 120              |   |        |
| P 源   |         |                    |   |        |
| $\text{PH}_3$   |         | - 87.8             |   |        |
| $\text{PH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , TBP              | 4       | 56.1               | 7.586   | 1 539  |
| $(\text{CH}_3)_2\text{CHPH}_2$ , iPrPH <sub>2</sub>     |         |                    | 443.95 hPa (20℃)  |        |
| $\text{P}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ , TDMAP           |         | 75 (13.33 hPa)     | 9.16  | 2 560  |
| As 源  |         |                    |   |        |
| $\text{AsH}_3$  |         | - 62.5             |   |        |
| $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ , TMAAs                      | - 87.3  | 50                 | 7.405   | 1 480  |
| $\text{AsH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , TBAAs           | - 1     | 69                 | 7.243   | 1 509  |
| $\text{AsH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , PhAsH <sub>2</sub> | N/A     | 148                | 8.59  | 2 410  |
| Sb 源  |         |                    |   |        |
| $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$ , TMSb                       | - 87.65 | 80.6               | 7.73  | 1 709  |
| $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , TESb              | - 29    | 159.5              | 7.90  | 2 183  |
| $\text{Sb}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ , TIPsB             |         | 55 ~ 58 (5.33 hPa) | 9.27  | 2 881  |
| $\text{Sb}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ , TDMASb         |         | 57 (2.67 hPa)      | 6.23  | 1 734  |
| Bi 源  |         |                    |   |        |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Bi}$ , TMBi              | - 107.7 | 110                | 7.628   | 1 816  |

注：数据取自 EPICHEM 公司，Chemical Properties 等文献。



表 7.3-3 V 族及 VI 族有机源和氢化物源的毒性

| 源                              | 致命因子<br>/10 <sup>-6</sup> min <sup>-1</sup> | 生命危险性<br>/10 <sup>-6</sup> min <sup>-1</sup> | LC-50 <sup>①</sup><br>/10 <sup>-6</sup> | TLV <sup>②</sup><br>/10 <sup>-6</sup> |
|--------------------------------|---|--|---|---------------------------------------|
| NH <sub>3</sub>                |   |  |   | 25                                    |
| TBA <sub>m</sub>               |   |  |   | 5                                     |
| Hydrazin                       |   |  |   | 0.1                                   |
| 1,1 DMHy                       |   |  |   | 0.2                                   |
| PH <sub>3</sub>                | 2000/ (1~2)                                 | (400~600) /<br>(30~60)                       | 11~50                                   | 0.3                                   |
| TBP                            |   |  | > 1 100                                 |                                       |
| AsH <sub>3</sub>               | 500/ (1~2)                                  | (6~15) /<br>(30~60)                          | 5~50                                    | 0.05                                  |
| TMA <sub>s</sub>               |   |  | > 20 000                                |                                       |
| TBA <sub>s</sub>               |   |  | 70                                      | 0.5                                   |
| Sb 化物 <sup>#</sup>             |   |  |   | 0.5 (mg/m <sup>3</sup> )              |
| H <sub>2</sub> Se <sup>#</sup> |   |  |   | 0.05                                  |
| H <sub>2</sub> Te              |   |  |   |                                       |
| 无机 Te 化物 <sup>#</sup>          |   |  |   | 0.1 (mg/m <sup>3</sup> )              |

① LC-50 造成实验鼠在暴露 4 h 后的死亡率为 50% 的浓度。  
② TLV (Threshold Limit Value) 表示在每日 8 h 每周 40 h 暴露下对健康没有不利影响的允许最大浓度。  
数据取自: D.V. Shenai-Khatkhate Randall J. Goyette, Ronald L. Di-Carlo Jr., Gregory Drippes / Journal of Crystal Growth, 2004, 272: 816 - 821 等资料。

1.2.3 II-VI 化合物半导体 MOVPE 使用的源

表 7.3-4 列出了主要 II 族和 VI 族源的性质。用于制备 II-VI 族化合物半导体的锌源主要是二甲基锌 (DMZn) 或二乙基锌 (DEZn), 镉源主要是二甲基镉 (DMCd)。汞源则直接使用金属 Hg 而很少使用剧毒的二甲基汞 (DMHg), 因为金属 Hg 的蒸气压高, 而且容易得到高纯度。但是 DMZn 与

H<sub>2</sub>Se 或 H<sub>2</sub>S 在室温下即发生强烈的预反应, 使得外延层生长的 ZnSe 或 ZnS 外延层厚度不均匀和表面形貌变差。三乙基胺-二甲基锌 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Zn-(N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>))<sub>3</sub> 配合物完全消除了与 H<sub>2</sub>Se 或 H<sub>2</sub>S 的预反应, 保留了生长温度低的优点, 已经生长出均匀的、表面光亮和纯度高的外延层。为克服 DMCd 与 H<sub>2</sub>Se 和 H<sub>2</sub>S 的预反应, 采用了类似的配合物源 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cd-N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, 但在抑制与 H<sub>2</sub>Se 的预反应方面仅取得了部分成功。

VI 族氢化物 H<sub>2</sub>Se 和 H<sub>2</sub>S 广泛地用于生长 II-VI 族化合物。H<sub>2</sub>Te 很少使用。H<sub>2</sub>Se 和 H<sub>2</sub>Te 的毒性均极高。为减少毒性和避免预反应, 发展了 VI 族有机源, 其中二乙基硒 (DESe) 较为成熟, 它与 DMZn 不发生 ZnSe 预反应, 可以获得均匀厚度和表面光亮的 ZnSe。但是生长温度高达 500℃, 未掺杂的 ZnSe 膜呈高阻, 经常观察到深能级峰。二乙基碲 DETe 是常用的 Te 源。为降低 HgCdTe 的生长温度, 已经发展了低分解温度以降低汞空位浓度的碲源, 其中二异丙基碲 (DIPTe) 兼有较低的分解温度和较高的蒸气压, 更为引人注目。至于生长 ZnO 用的氧源, 目前仍在探索中, 既有无机化合物如 O<sub>2</sub>、一氧化二氮 (N<sub>2</sub>O)、二氧化氮 (NO<sub>2</sub>)、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O, 也有有机化合物如丙酮 (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>)、异丙醇 *i*-PrOH (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH) 和特丁醇 *t*BuOH [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CHO] 等。

1.2.4 掺杂源

掺杂元素的选择主要考虑杂质在半导体中的溶解度、扩散系数和杂质的离化能。含有掺杂元素的化合物称为掺杂剂或掺杂源。对于 III-V 族化合物来说, II 族 MO 源 DEZn 经常用做 p 型掺杂源。杂质 C 与 Zn 相比在 III-V 半导体中的扩散系数要小得多, 利于形成陡峭的结, 同时溶解度也高, 因此 CCl<sub>4</sub> 也经常用做 p 型掺杂剂。对于 GaN, Cp<sub>2</sub>Mg 则是目前唯一的 p 型掺杂剂。SiH<sub>4</sub> 和 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 则经常用做 III-V 半导体的 n 型掺杂源。VI 族氢化物 H<sub>2</sub>S 或 H<sub>2</sub>Se 以及 DETe 也用做 n 型掺杂源。杂质 Fe 则会在 III-V 化合物中形成深能级, 使 InP 或 GaAs 成为高阻或半绝缘材料。

对于 II-VI 族化合物来说, III 族 MO 源 TMGa 和 TMAI 经常用做 n 型掺杂源。N (氨或二甲基胍) 则是 p 型掺杂源的首选, 然而无论是生长 p-ZnSe 还是 p-ZnO 仍然是尚未完全解决的问题。掺杂源的物理性质见表 7.3-5。

表 7.3-4 II 族及 VI 族源的物理性质

| 化合物   | 熔点/℃   | 沸点/℃    | 蒸气压 $p$<br>$\lg(p/\text{hPa}) = 0.124\,902 + B - A/T(K)$<br>$\lg(p/\text{Тorr}) = B - A/T(K)$ |       |
|---|--------|---------|---|-------|
|   |        |         | B   | A     |
| Zn 源  |        |         |   |       |
| $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ , DMZn                                     | - 42   | 46      | 7.80  | 1 560 |
| $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , DEZn                            | - 28   | 118     | 8.28  | 2 109 |
| $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , DMZn:TEA |        | 95      | 8.27  | 1 970 |
| Cd 源  |        |         |   |       |
| $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ , DMCd                                     | - 4.5  | 105.5   | 7.76  | 1 850 |
| $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$            |        |         |   |       |
| Hg 源  |        |         |   |       |
| $\text{Hg}^{\text{①}}$  | - 38.9 | 357     | 7.84  | 3 127 |
| $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ , DMHg                                     | - 154  | 93      | 7.575   | 1 750 |
| S 源   |        |         |   |       |
| $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , DES                              | - 100  | 90 ~ 92 | 8.184   | 1 907 |



续表 7.3-4

| 化合物   | 熔点/℃ | 沸点/℃      | 蒸气压 $p$<br>$\lg(p/\text{hPa}) = 0.124\,902 + B - A/T(K)$<br>$\lg(p/\text{Torr}) = B - A/T(K)$ |       |
|---|------|-----------|---|-------|
|   |      |           | B   | A     |
| $\text{S}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ , DTBS                   |      | 147 ~ 151 | 146.6 hPa (90℃)   |       |
| $\text{SH}(\text{C}_4\text{H}_9)$ ,                         | 1    | 63        | 189.3 hPa (20℃)   |       |
| Se 源  |      |           |   |       |
| $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$ , DMS <sub>Se</sub>              |      | 52.8      | 9.872   | 2 224 |
| $\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , DESe                  |      | 108       | 8.20  | 2 020 |
| $\text{Se}((\text{CH}_3)_2\text{CH})_2$ , DIPSe             |      | 59.5      | 7.88  | 2 074 |
| $\text{Se}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ , DTBSe                 |      | 123       | 7.87  | 2 040 |
| Te 源  |      |           |   |       |
| $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$ , DMTe                           | -10  | 82        | 7.97  | 1 865 |
| $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , DETe                  |      | 137       | 7.99  | 2 093 |
| $\text{Te}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ , DIPTe               |      |           | 8.29  | 2 309 |
| $\text{Te}((\text{CH}_3)_3\text{C})_2$ , DTBT <sub>Te</sub> |      |           | 4.727   | 1 323 |

注：数据取自 EPICHEM 公司，Chemical Properties 等文献。

①  $\text{Hg}$  蒸气压公式 (350 ~ 550K)，根据 R. E. Honig and D. A. Kramer, RCA Rev., 30, 1969, 285 ~ 305 数据计算。

表 7.3-5 掺杂源的物理性质

| 化合物  | 熔点/℃    | 沸点/℃              | 蒸气压 $p$<br>$\lg(p/\text{hPa}) = 0.124\,902 + B - A/T(K)$<br>$\lg(p/\text{Torr}) = B - A/T(K)$ |         |
|--|---------|-------------------|---|---------|
|  |         |                   | B   | A       |
| TMB  | -161.5  | -21.8             | 7.906   | 1 250   |
| TEB  | -92.9   | 95                | $\lg(p/\text{Torr}) = 7.538 - 1,544.2/(T - 27.42)$  |         |
| $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , $\text{Cp}_2\text{Mg}$         | 176     | 150 (0.133 3 hPa) | $\lg(p/\text{Torr}) = 25.265 - 4.198/T - 2.18\ln T$   |         |
| $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_7)_2$ ( $\text{MCp}$ ) <sub>2</sub> Mg | 29      | 56 ~ 60 (0.4 hPa) | 7.30  | 2 358   |
| $\text{CBr}_4$   | 88 ~ 90 | 190               | 7.78  | 2 346   |
| $\text{CCl}_4$   | -23     | 77                | 8.05  | 1 807.5 |
| DEBe   | -12     | 110 (20 hPa)      | 14.496  | 5 102   |
| TMSn   | -54.8   | 78                | 7.50  | 1 620   |
| TESn   | -112    | 179.5 ~ 181.5     | 8.90  | 2 739   |
| $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$                                  | 171     | 249               | 10.27   | 3 680   |
| $\text{Fe}(\text{CO})_5$   | -25     | 103               | 8.514   | 2 105   |

注：数据取自 EPICHEM 公司，Chemical Properties 等文献。

### 1.3 生长机构

MOVPE 的生长虽然是在单一温区中进行的，但是其机构却十分复杂，整个生长过程涉及输运和多组分、多相的化学反应过程。MOVPE 生长过程的示意图如图 7.3-4。载气携带 MO 源和氢化物等反应剂进入反应室后，随着载气流向加热的衬底，其温度逐渐升高，在气相中可能会发生如下一些反应：金属有机化合物 [路易斯 (Lewis) 酸] 与非金属氢化物或有机化合物 [路易斯 (Lewis) 碱] 之间加合物的形成，MO 源和氢化物及加合物的逐步热分解甚至气相成核。气相中的反应品种扩散至衬底表面后首先吸附到表面，然后吸附的品种会在表面迁移并继续发生反应，最终并入晶格形成外延层。表面反应的副产物从生长表面脱附，通过扩散再回到

主气流，被载气带出反应室。此外也有部分气相反应产物被气流直接带出反应室。

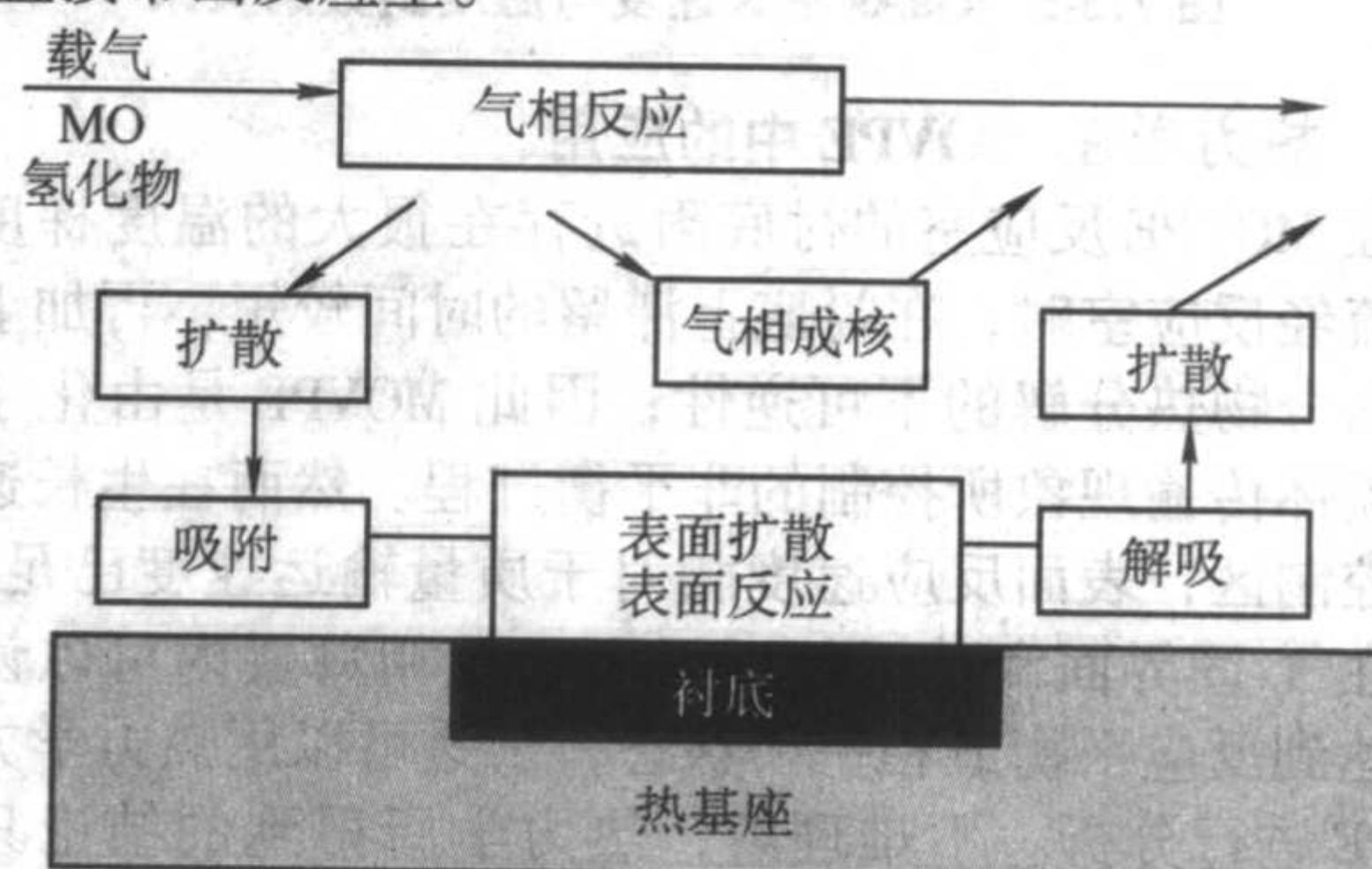


图 7.3-4 MOVPE 生长过程的示意图



下面从生长速度的限制机构、反应动力学和流体力学几个方面对迄今在 MOVPE 生长机构研究方面所取得的结果进行简要介绍。

### 1.3.1 生长速度的限制机构

外延层的生长速度与生长温度、反应室工作压力、反应剂浓度、气体流速和衬底取向等因素有关。由于多个串联步骤中的生长速度是由最慢步骤的速度决定的，不同的控制过程表现出不同的温度依赖关系，当其他因素固定时，生长速度的对数与生长温度的倒数之间的关系揭示出有关生长机理的重要信息，称为 Arrhenius 图。图 7.3-5 示出以 TMGa 和 AsH<sub>3</sub> 为源生长 GaAs 时的 Arrhenius 图。图中的曲线可分为三个区域：在 550℃ 以下的低温区生长速度随生长温度的上升而迅速提高，由该段直线斜率计算出的活化能值较高。而且衬底取向对生长速度及活化能值有影响，这表明在低温区表面过程是最慢的，生长速度被反应动力学所控制。随着温度的升高，表面反应速度急剧增加，在 550 ~ 750℃ 的中温区，生长被 TMGa 到达衬底表面的输运速度所控制，由于扩散系数随温度变化缓慢，故生长速度也就随温度缓慢变化，衬底取向与生长速度几乎无关，该区称为生长速度的质量输运控制区或扩散控制区。在该区域中维持其他条件不变只增加气体流速时，会加快反应剂向衬底表面的输运使生长速度提高。当生长温度超过 750℃ 并进一步升高时，生长速度下降，这可能是由于表面脱附或匀相气相反应造成反应物的耗尽所造成的。在质量输运控制区中进行外延生长的好处是外延生长效率高、表面形貌好、生长速度对温度不敏感。图 7.3-5 所示的这种典型关系在许多其他体系中也可以观察到，但在某些体系，例如用 DMZn 与 H<sub>2</sub>Se 生长 ZnSe 的场合，由于强的寄生反应，致使上述各生长速度控制区的分界不明显。

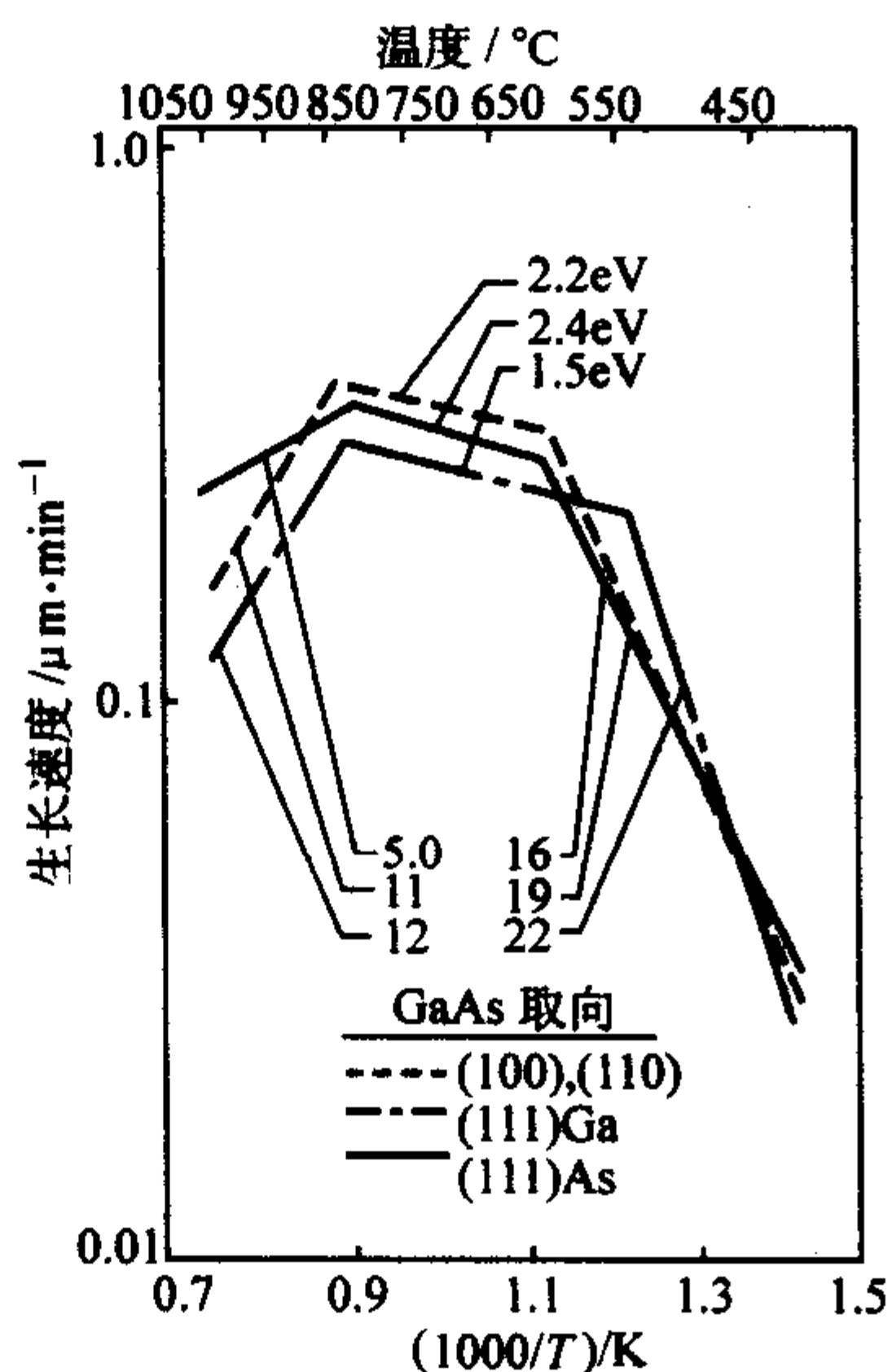


图 7.3-5 GaAs 生长速度与温度倒数的关系

### 1.3.2 热力学在 MOVPE 中的应用

在 MOVPE 反应室的衬底附近存在很大的温度梯度，反应剂流经反应室时，在衬底上滞留的时间较短，再加上金属有机化合物热分解的不可逆性，因此 MOVPE 是由化学动力学和流体传输现象所控制的非平衡过程。然而在生长速度的扩散控制区，表面反应速度相对于质量输运速度已足够快，因此在气-固界面和包括邻近界面的气相薄层内可以认为接近或达到反应平衡或相平衡状态，于是可以用热力学方法对 MOVPE 进行分析。不难理解，热力学所得到的结论只适于特定的温区。热力学分析的主要优点是进行平衡计算时仅需要热力学数据。这一优点在研究新材料体系时尤为突出。热

力学分析已用于解释和预言气-固分配系数、单相区范围和点缺陷浓度等。即使当理论值与实验数据不相符时，对数据的对比分析也可以帮助辨认动力学势垒，这有助于对反应机构的研究。

热力学方法分析 MOVPE 的途径是利用已有的化学知识，首先建立与外延层固相成平衡的气相中存在的化学品种的种类。实际上选择主要气相品种就可以了。当然我们必须已知它们的热化学数据。求解平衡气相分压的方法可以采用“自由能最小化”法或“质量作用定律方程组”法。在质量作用定律方程组方法中，首先要根据系统中存在的物质数确定独立的化学反应方程组，应用质量作用定律写出包含组分摩尔分数和反应平衡常数的相应的质量作用方程。然后再根据物质守恒定律写出约束条件方程。求解得到的与品种数相同的线性-非线性方程组，就可以计算出固相-气相的平衡组分关系。

#### (1) 固溶体的固相-气相关系

热力学分析已成功地用于 III-V 族和 II-VI 族化合物半导体生长相图和三元以及多元固溶体的固相-气相关系的解释和预言中。其方法要点是在一定的生长条件（温度、压力、输入源分压等）下求解与固相成平衡的气相组分关系。这里省略计算过程，举几个典型例子说明其应用价值。

1) III-III'-V 体系 计算表明，III-III'-V (V = P, As, Sb) 体系在 V/III > 1 的情况下，固-气组分分配系数为 1，因此固相成分易于控制。图 7.3-6 为 Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As、Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>As 和 Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>Sb 三个体系的固相-气相组分关系的实验值与热力学计算曲线。理论计算与实验数据符合得很好。由图可见，在富 V 族的情况下，所有达到表面的各种 III 族原子全部并入晶格，使得固相-气相组分分配系数为 1。然而并非所有的 III-III'-V 体系的特性都如此，InGa<sub>1-x</sub>N 体系中由于存在混溶隙使固相-气相组分分配呈现复杂关系。

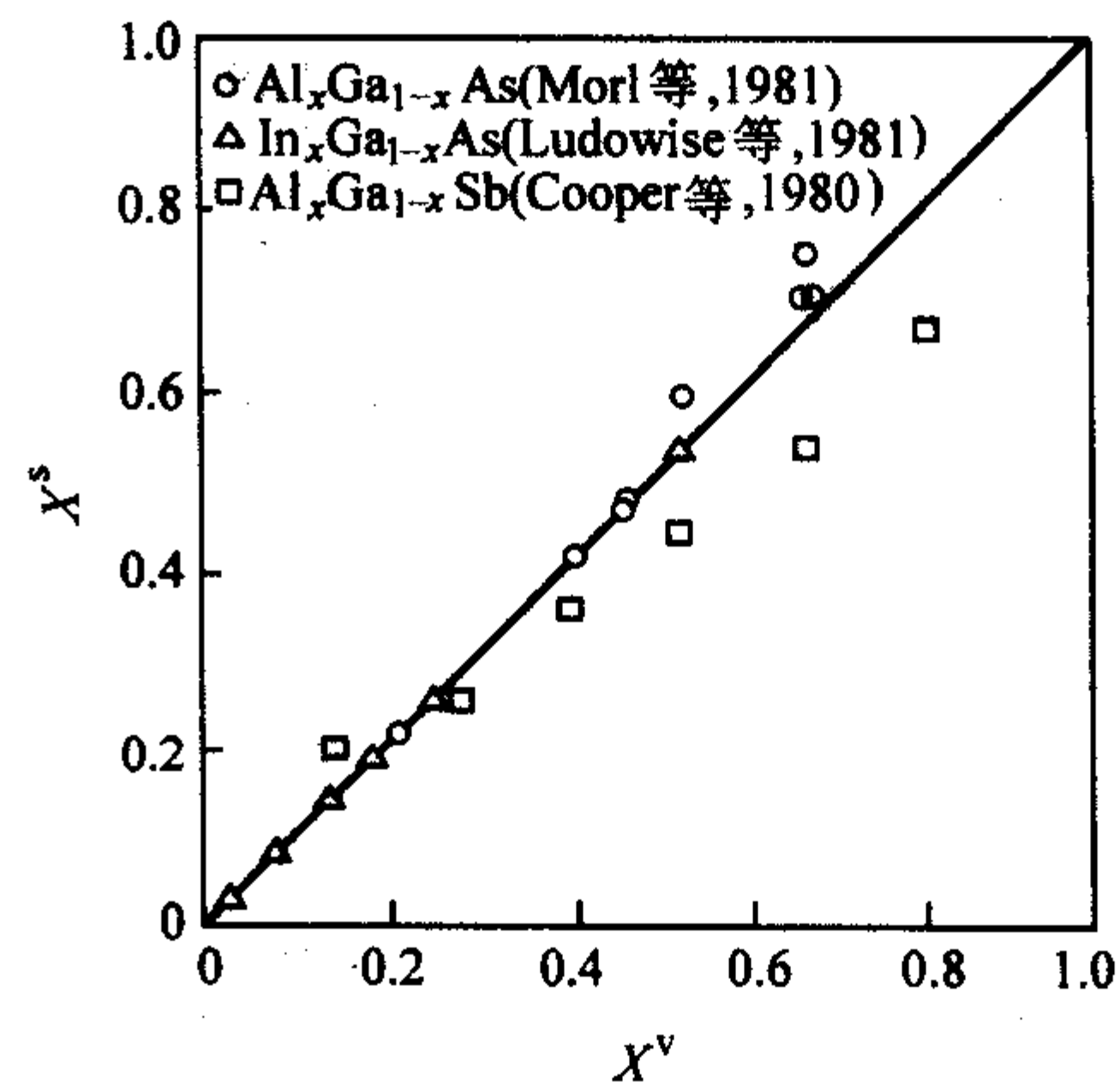


图 7.3-6 III-III'-V 体系的固相成分与气相成分关系的理论计算与实验值的比较

III 族氮化物生长中普遍使用氨作为氮源，由于氨分解速率慢，为了描述这一现象，发展了准热力学模型。在准热力学模型中，引入氨分解率概念，可以较好地描述氮化物 MOVPE 的特征。图 7.3-7 为 In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 的准热力学模型计算曲线与实验值比较。该体系存在很宽的混溶隙，在计算选用的生长条件下，仍有一段 x 值范围是不能生长的。对于 Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 体系准热力学模型预言，Al 表现优于 Ga 并入晶格的倾向，并且与某些实验结果吻合。但许多实验表明，Ga 优先于 Al 并入晶格。也有人报道当反应室压力从低到高增加时，从 Al 优先并入转变为 Ga 优先并入。TMAI 与 NH<sub>3</sub> 有非常强的预反应，会造成在到达生长表面前 TMAI 的耗尽。如果我们在准热力学模型中计入 TMAI 的耗尽，计算曲线就仍然可以与实验值吻合，如图 7.3-8 所示。



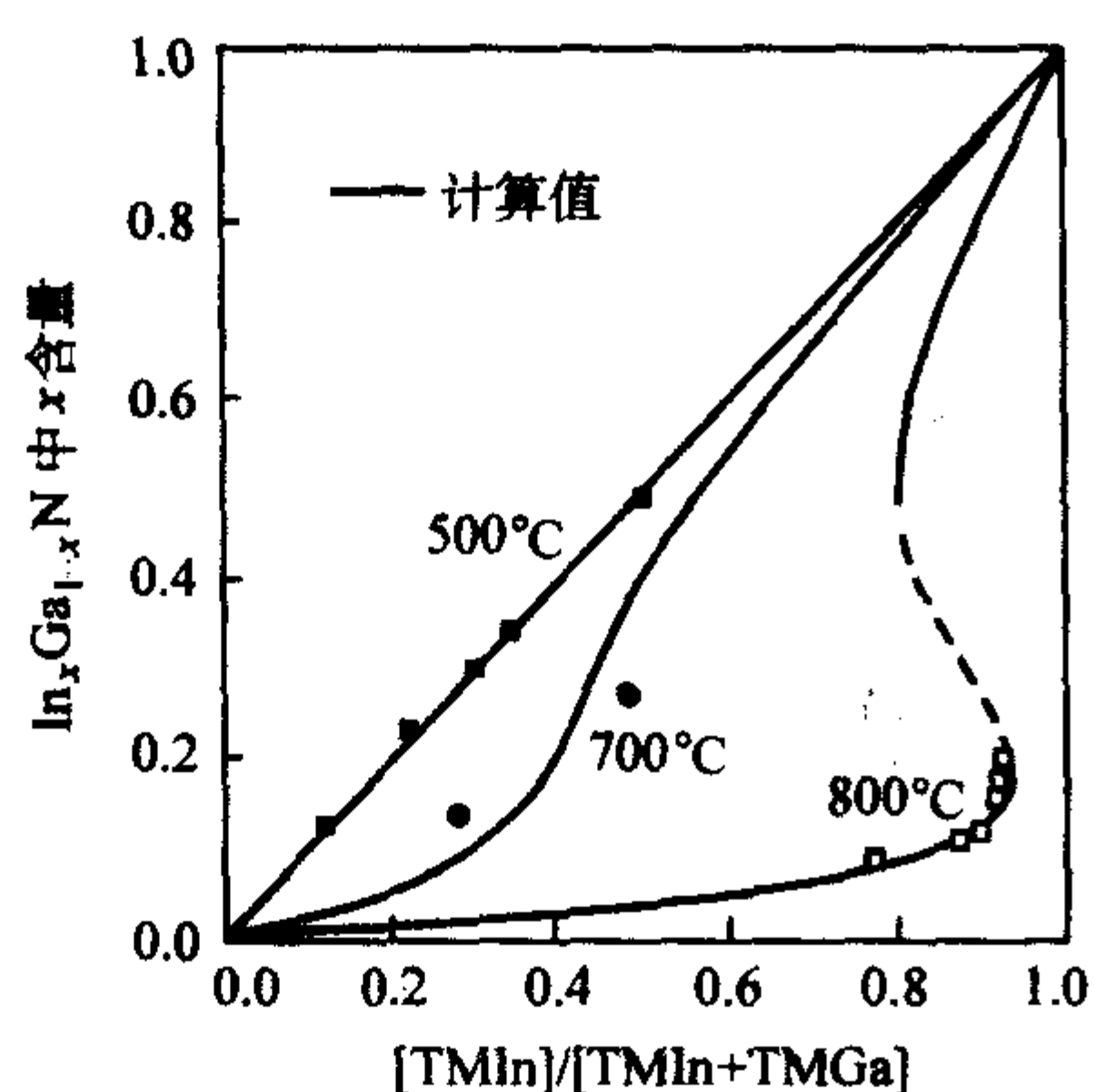


图 7.3-7  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  固相成分与气相成分关系的准热力学模型计算曲线与实验值比较

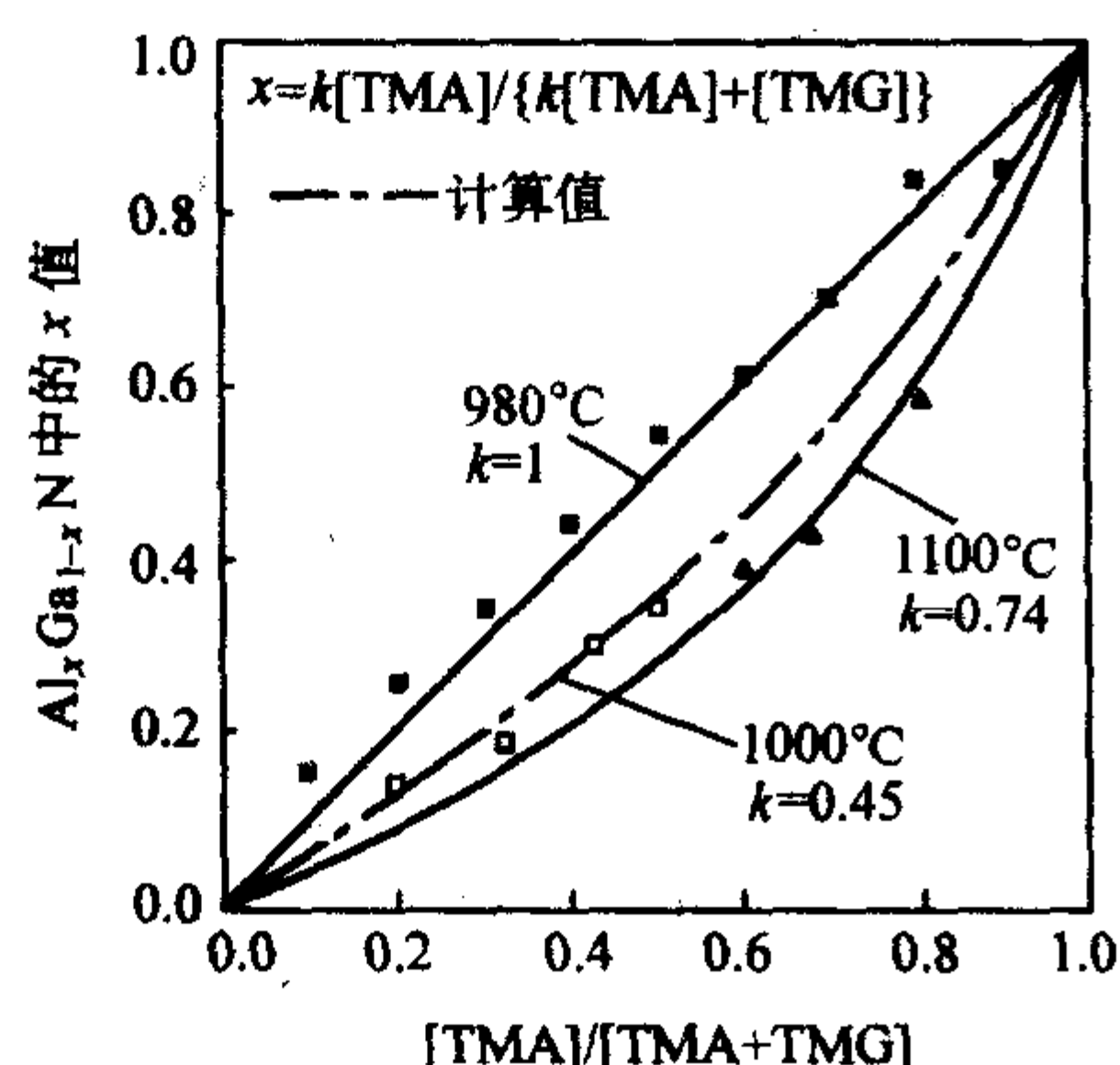


图 7.3-8  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  固相成分与气相成分关系的准热力学模型计算曲线与实验值的比较

2) III-V-V' ( $\text{InAsP}$ ) 体系 使用  $\text{TEIn}$ 、 $\text{AsH}_3$  和  $\text{PH}_3$  为源在  $600^\circ\text{C}$  以上生长  $\text{InAs}_{1-y}\text{P}_y$  时, 固相-气相组分关系呈现强烈的非线性。图 7.3-9 为计算结果 (实线) 与实验数据点的比较, 说明固相-气相组分间的非线性关系源于热力学原因。这种生长特性使得在某一范围内, 固溶体组分极难控制。计算表明  $V/\text{III}$  比对固相-气相分布具有极大的影响。当  $V/\text{III} = 1$  时固相-气相间组分呈线性关系。

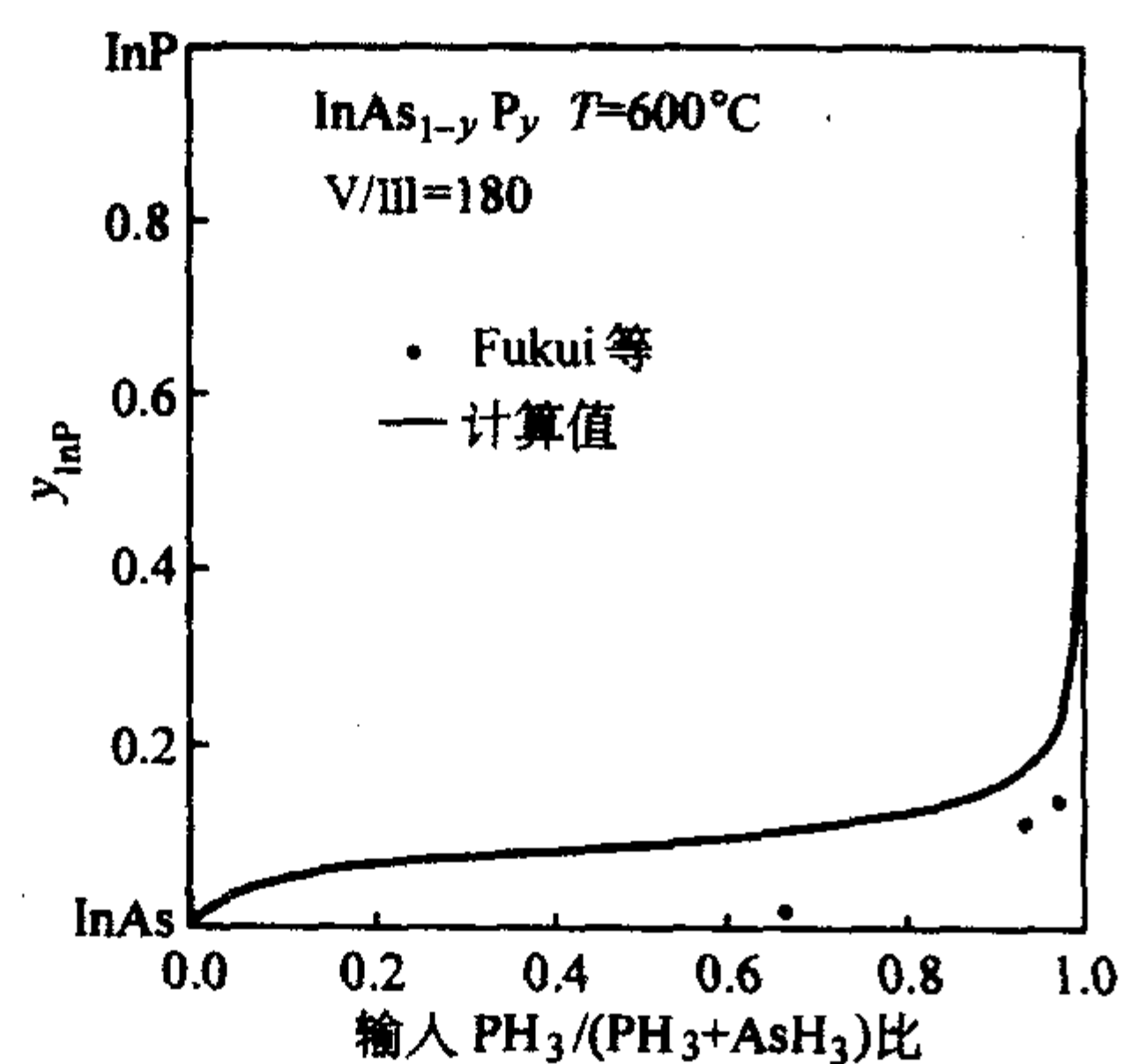


图 7.3-9  $\text{InAs}_{1-y}\text{P}_y$  固相成分与气相成分关系的热力学模型计算曲线与实验值比较

## (2) MOVPE 的单相生长区

Stringfellow 曾引入一种适于 MOVPE 生长的相图, 以阐明在不合适的生长条件下 Ga 滴可能与 GaAs 共同沉淀。通常 GaAs 总是在富 As 的环境下生长, 而砷的蒸气压很高, 因此两个凝聚相同时出现的情况实际上很少遇到。然而对于 GaSb 和其他锑化物, 因为在生长温度下 Ga 与 Sb 的蒸气压均很低, 研究锑化物的单相生长区的范围就具有实际意义。一般文献中通常只把两相共同沉积归因于  $V/\text{III}$  值。最近对

GaSb 和 GaAsSb 的 MOVPE 相图研究表明,  $V/\text{III}$  值只是影响因素之一, 输入到反应室的初始 TMSb 分压  $p_{\text{TMSb}}$  对富 Sb 凝聚相的出现则是更重要的因素。图 7.3-10 为 GaSb 的 MOVPE 生长相图, 图中的实验点与相图的相区符合得很好。理论计算表明, 对  $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$  固溶体来说, 单相区的范围还随  $x$  值的增加而减少, 这是因为砷的优先并入固体并使锑在气相富集的结果。上述计算表明, 若能正确选择输入 TMSb 分压, 锑化物也可以在很高的  $V/\text{III}$  值下进行单相外延生长。ZnTe 和 ZnSeTe 生长时也可能出现 Zn 或 Te 的凝聚相。当半导体进行掺杂时, 如果杂质浓度超过了该温度下杂质的溶解度, 在外延层中也会有第二相沉淀出现。

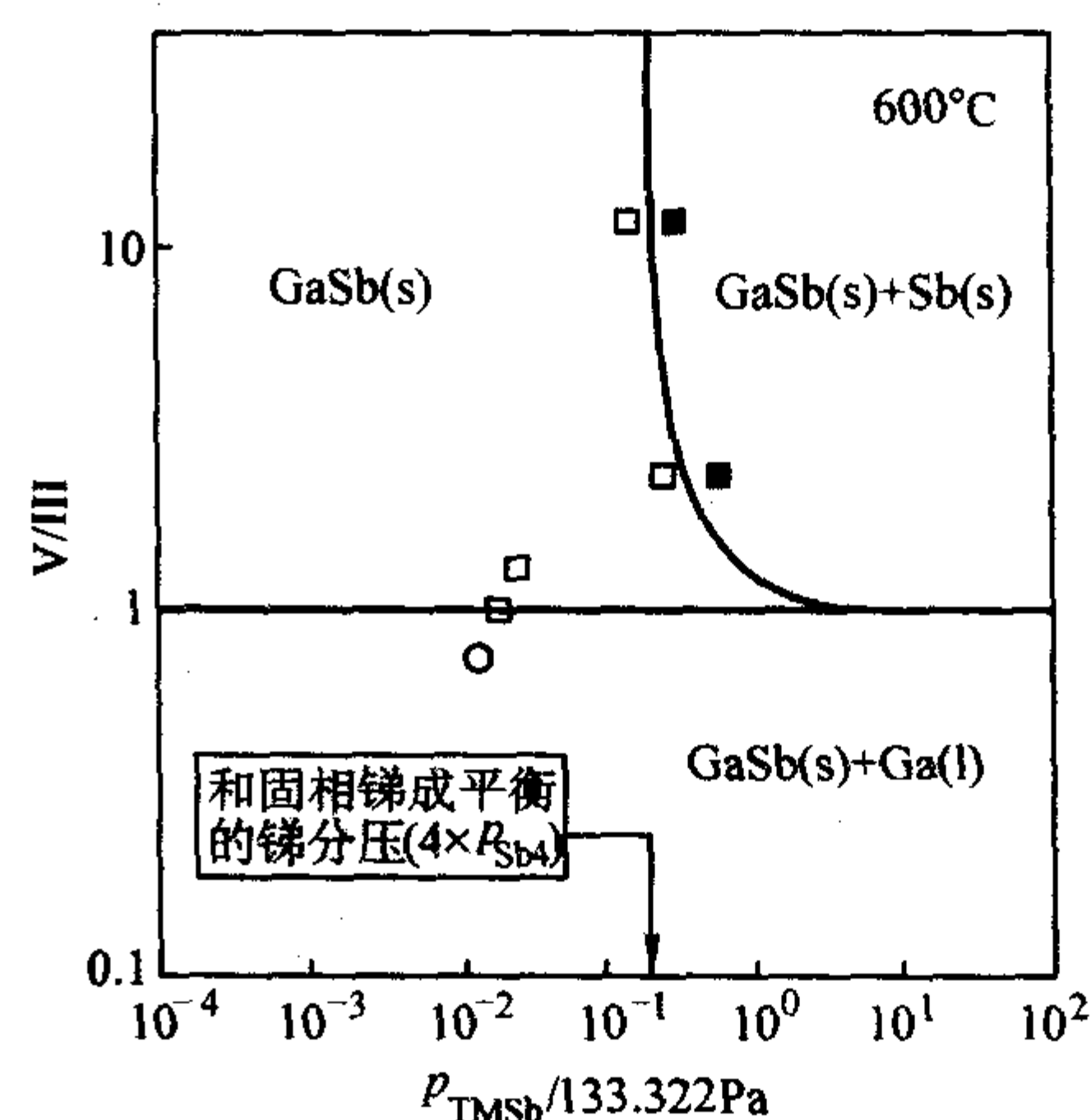


图 7.3-10 MOVPE 生长 GaSb 的相图 ( $600^\circ\text{C}$ )

□ GaSb 镜面表面; ■ GaSb + Sb 晶粒; ○ GaSb + Ga 滴

热力学模型虽然能提供我们关于外延层的某些重要的基本信息, 但对于生长速度、厚度均匀性和生长机构方面的了解, 需要研究生长过程的动力学。

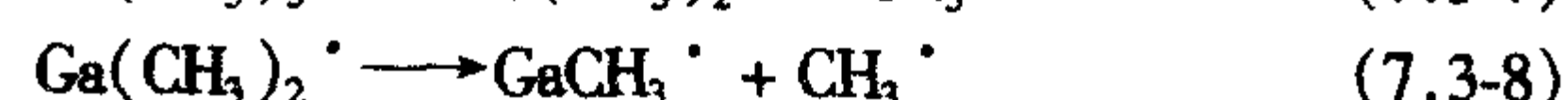
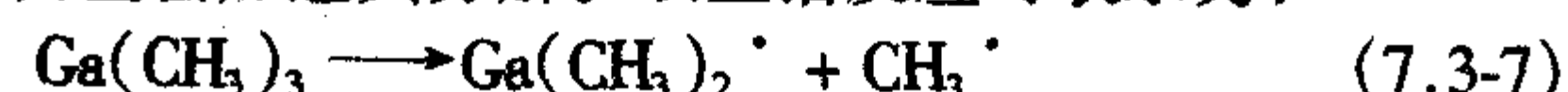
## 1.3.3 MOVPE 生长的反应动力学

MOVPE 反应动力学涉及气相反应和表面反应两部分。

### (1) 气相反应

为了分析气相化学品种, 采用了多种实验技术, 表 7.3-6 列出了用于气相化学品种的图谱方法。目前研究工作大部分集中于 III-V 族化合物方面, 这里介绍用 TMGa 和  $\text{AsH}_3$  生长 GaAs 时涉及生成自由基的气相反应。

TMGa 热分解时先失去一个甲基, 这个甲基接着与  $\text{H}_2$  或  $\text{AsH}_3$  反应, 或者从金属有机物 (或者碳氢化合物) 的品种中取得一个 H, 或者与其他的自由基复合。上述反应中产生的  $\text{H}^\cdot$  自由基会加速其分解。以上诸反应可表示为:



式中, MO 和  $\text{MO}^\cdot$  分别表示金属有机化合物 (或碳氢化合物) 的品种和碎片。

对  $\text{AsH}_3$  分解的早期动力学研究以及外位 (ex-situ) 质谱和红外光谱研究均表明,  $\text{AsH}_3$  是异相分解的, 它先吸附到表面, 然后丢掉 H。然而最近在位 (in-situ) CARS 研究认为, 其分解结构也可能涉及气相反应。

TMGa 和  $\text{AsH}_3$  共同存在时, 表现出很强的相互影响, 这种影响使得气相反应不同于原来的单独化合物时的反应。两者的热分解温度比它们各自单独存在时都降低了。当 TMGa 单独在  $\text{D}_2$  (氘) 中分解时, 主要产物是  $\text{CH}_3\text{D}$ , 而 TMGa 和



AsH<sub>3</sub> 生长时则观测到 CH<sub>4</sub>。对这种观测结果有几种可能的解释,如 CH<sub>3</sub>· 与 AsH<sub>3</sub> 的反应速度比氢与砷的反应快或者生成配合物。然而为了同时解释当 AsH<sub>3</sub> 存在时 TMGa 的分解温度降低,有必要包括吸附的 AsH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>· 和 Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 之间的表面反应。大部分甲烷是来自 CH<sub>3</sub> 和 Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 与吸附的 AsH<sub>3</sub> 的反应,少部分来自与 AsH<sub>3</sub> 的气相反应。虽然 TMGa 可能与 AsH<sub>3</sub> 在气相形成配合物,但是 TMGa-AsH<sub>3</sub> 的配位键太弱,在温度升高时倾向于分解成原来的成分,在 GaAs 淀积过程中不起主导作用。

在 TMGa 分解过程中产生的活泼的 CH<sub>3</sub>· 吸附到固体表面是引起碳沾污的原因。在晶格中 C 占据 As 位,是受主杂质。在 AsH<sub>3</sub> 大量过量的情况下,一方面降低了 GaAs 晶格中的 As 空位浓度,另一方面表面吸附的 AsH<sub>3</sub> 释放的活泼氢与 CH<sub>3</sub>· 反应形成稳定的甲烷而从表面解吸,于是外延层中的 C 浓度下降。

#### (2) 表面反应

当生长温度降低和反应剂分压下降时,气相反应的影响减弱,因此表面反应的研究经常是在高真空或者是在原子层外延模式下进行的。对大多数 MOVPE 过程的表面反应了解甚少。近来发射差分光谱(RDS)研究已经证明,表面反应在生长过程中起着很重要的作用,在原子层外延中表面反应特别重要。表面反应速度的估算也远比估算气相反应速度难得多。已经在高真空条件下观测到 TMGa 异相分解出的 CH<sub>3</sub>· 并吸附到 GaAs 表面。Memmert 和 Yu 提出一个模型,即 TMGa 吸附分解出 2 个 CH<sub>3</sub>·,成为 GaCH<sub>3</sub>。有趣的是,加入 AsH<sub>3</sub> 并未产生预期的 CH<sub>4</sub>,但是导致了 CH<sub>3</sub>· 解吸加快。TEGa 的吸附似乎比 TMGa 更复杂,它包括了表面 β 氢消去反应和含 Ga 品种[可能是 Ga(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]的挥发。目前还不清楚在真空条件下得到的结果是否可以用到接近大气压下的 MOVPE 过程中。

表 7.3-6 气相化学品种分析的图谱方法

| 分析方法               | 非破坏性 | 选择性 | 灵敏度 | 定量性 | 通用性 | 空间分辨率 | 简单 | 品种鉴别 | 主要稳定品种 | 反应中间物 | 备注       |
|--------------------|------|-----|-----|-----|-----|-------|----|------|--------|-------|----------|
| 质谱 (MS)            | 中    | 中   | 良   | 良   | 优   | 中     | 优  | 良    | 良      | 中     | 分子被击成碎片  |
| 气相色谱 (GS)          | 中    | 良   | 中   | 优   | 优   | 中     | 优  | 中    | 良      | 差     | 非实时      |
| 红外光谱 (IRS)         | 优    | 良   | 中   | 良   | 优   | 差     | 优  | 良    | 良      | 差     | 实用性强     |
| 拉曼 (Raman) 光谱      | 良    | 优   | 中   | 优   | 优   | 优     | 中  | 良    | 优      | 差     | 需要高功率激光器 |
| 相干反斯托克拉斯曼光谱 (CARS) | 优    | 优   | 良   | 良   | 优   | 优     | 差  | 良    | 优      | 中     | 非线性效应    |
| 紫外-可见光谱 (UVS)      | 优    | 良   | 良   | 中   | 良   | 差     | 良  | 良    | 中      | 良     |          |
| 激光感生荧光 (LIF)       | 优    | 优   | 优   | 中   | 中   | 优     | 中  | 优    | 中      | 优     | 限于小分子    |

#### 1.3.4 MOVPE 反应室内的输运现象与模型化

MOVPE 反应室的工作压力在绝大多数情况下都大于 1.33 Pa,因此反应室内的气体输运是黏性流动。反应室内的传热与传质决定了气相反应进程和反应剂向衬底表面的输运,从而影响外延层厚度与组分的均匀性,也影响异质结构的界面组分梯度。反应室的几何形状、工作压力和温度梯度以及载气的性质和流速都是影响输运过程的重要因素。由于在输运

过程中和在衬底表面伴随着化学反应,使研究 MOVPE 外延生长过程、设计反应室和寻找最佳生长条件都变得十分复杂。在 MOVPE 技术用于化合物半导体器件的生产以来,对外延层的厚度、组分和掺杂的均匀性以及生长的再现性的要求也越来越高,使得大型设备的研发、生长条件的优化变得越来越昂贵。这些需求推动着 MOVPE 模型化的发展。希望借助模型化的帮助来缩短优化设备设计的时间和减少生长条件时的实验次数。模型化通常包括对气体流动、传热、各个物质品种输运和它们在气相和生长表面发生的化学反应的仿真。目前数值模拟工作,都是在某种简化的条件下进行的。尽管如此,所得到的结果仍有助于对 MOVPE 过程的了解,也有助于反应室的设计和寻找最佳生长条件。

MOVPE 的流体力学模拟是在一定边界条件下求解在三维空间的质量(品种)、动量和能量守恒非线性偏微分方程组。如果反应室是轴对称形状,也可以简化为二维。通常,这些方程组是用计算机求解,例如有限元方法数值解。这里不准备讨论模型化的细节,而是通过近年来的实例强调模型化工作对于深入理解反应机构以及改善反应室设计和外延层特性方面的应用。表 7.3-7 列出了一些有代表性的反应室的模型化工作。这类模型可以使我们了解反应室内的流动情况、温度分布、各个品种的浓度分布和外延层生长厚度分布等信息。这些工作结合流场可视化观测使我们对反应室内强迫对流与热对流组成的混合对流、反应室由密度梯度和横截面突然变化引起的各种旋涡有了更清晰的认识。MOVPE 模型化的另一个重要进展是把化学动力学与输运现象结合起来考虑,逐渐形成对整个 MOVPE 过程的全面模拟。这种包含气相和表面化学动力学的细致模型,能更好地解释一些现象。例如从过去简单地认为, TMGa 和 AsH<sub>3</sub> 生长 GaAs 时,生长速度仅取决于 TMGa 的输运,发展到考虑了从气相到生长表面发生的一系列化学反应,于是不仅能精确预言生长层厚度的变化规律,也能预言碳沾污的趋向。又如图 7.3-11 为计算 AlGaIn 生长时考虑的有关 AlN 的 10 个气相反应(包括气相形成 AlN 纳米颗粒的反应)与 7 个表面反应历程。为了计算上述反应,需要确定它们的速度常数和活化能。对于没有实验值的动力学常数有些可以用量子化学方法估计,或者从理论计算与实验值的拟合中确定。包括了反应-输运的细致模型需调用大量计算机资源,并且使得计算过程消耗大量时间。但是此模型在两种不同类型反应室上都取得了与实验值符合的结果,如图 7.3-12 和图 7.3-13 所示。

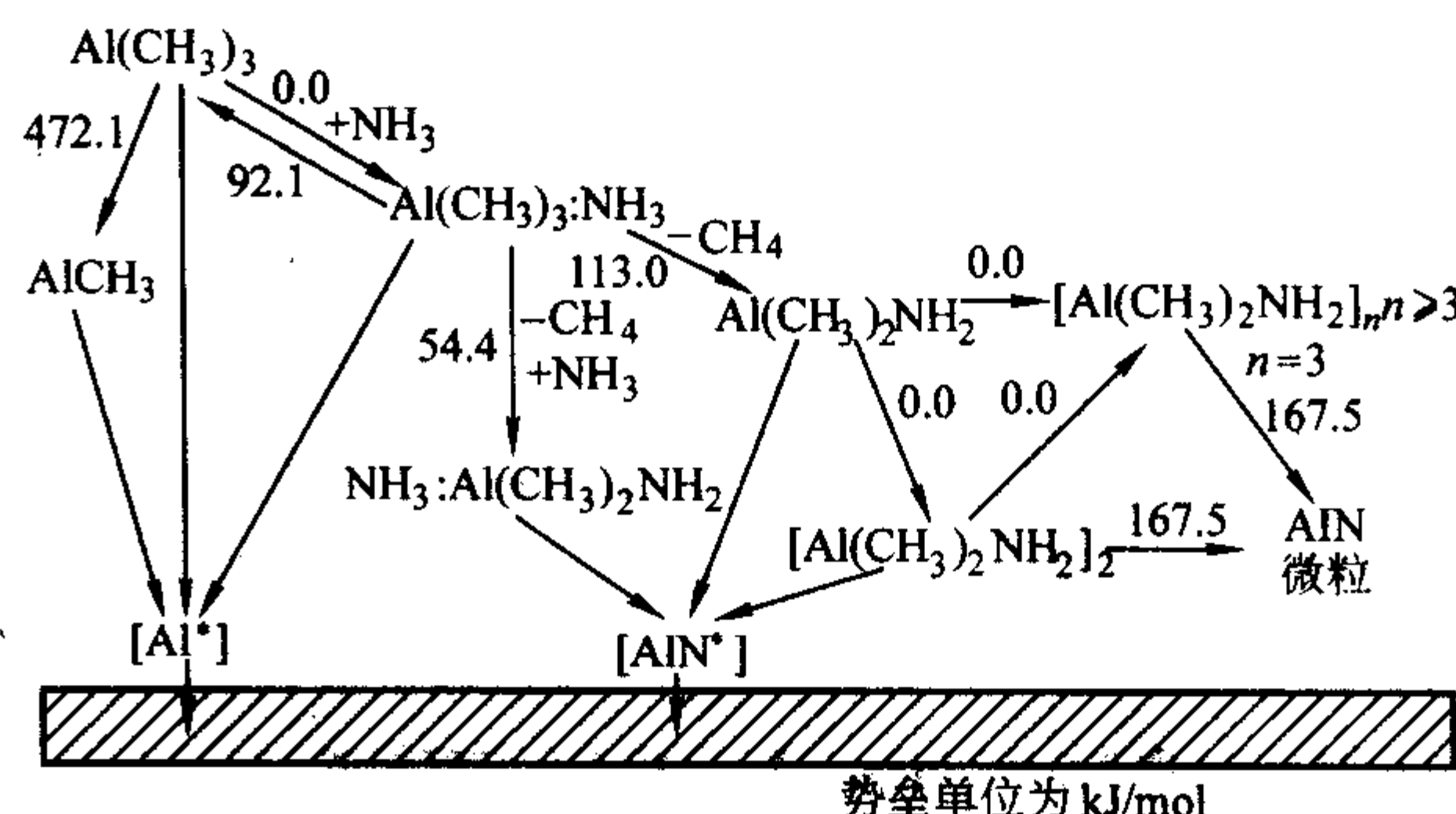


图 7.3-11 AlN 淀积反应途径示意图

Karpove 等人提出了“准热力学”方法(QTD)以简化计算。他认为如果表面品种的扩散长度远大于表面台阶的平均间距(即对应于层-层生长模式),在吸附层内的原子就可以假定与体晶体处于近平衡状态。此外还假设仅限制生长的那些表面反应按动力学处理,其他则假定处于平衡条件。于是人们就可以利用已知的气体 and 固体品种热力学性质来计算,而不是用未知的动力学常数来计算。在利用准热力学概



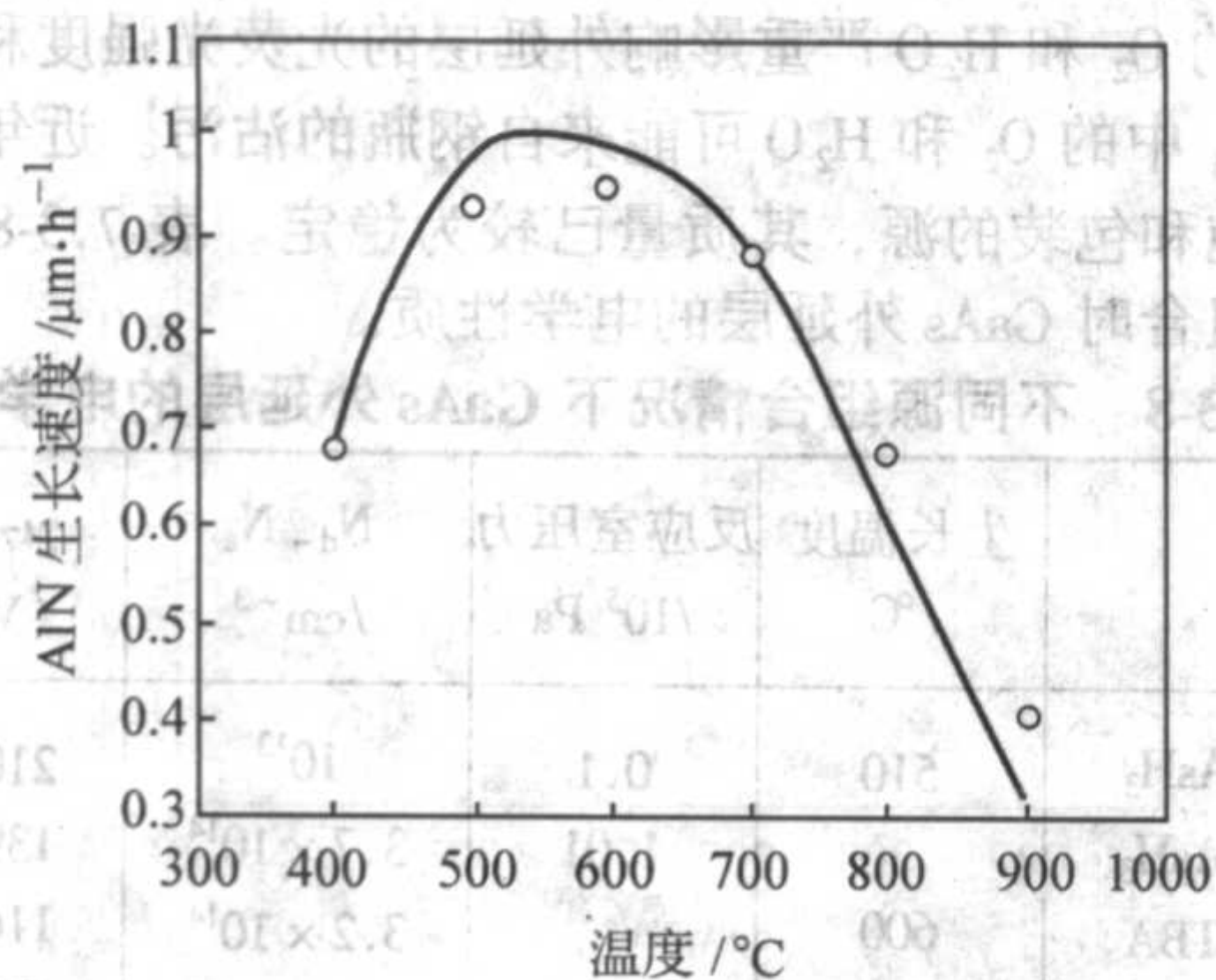


图 7.3-12 在水平反应室中 AlN 生长速度随温度的变化计算值(实线)与实验观测值的比较

念的总模型中, 将按准热力学处理的表面化学过程作为质量输运方程的边界条件简化了计算。该模型已成功地应用于大

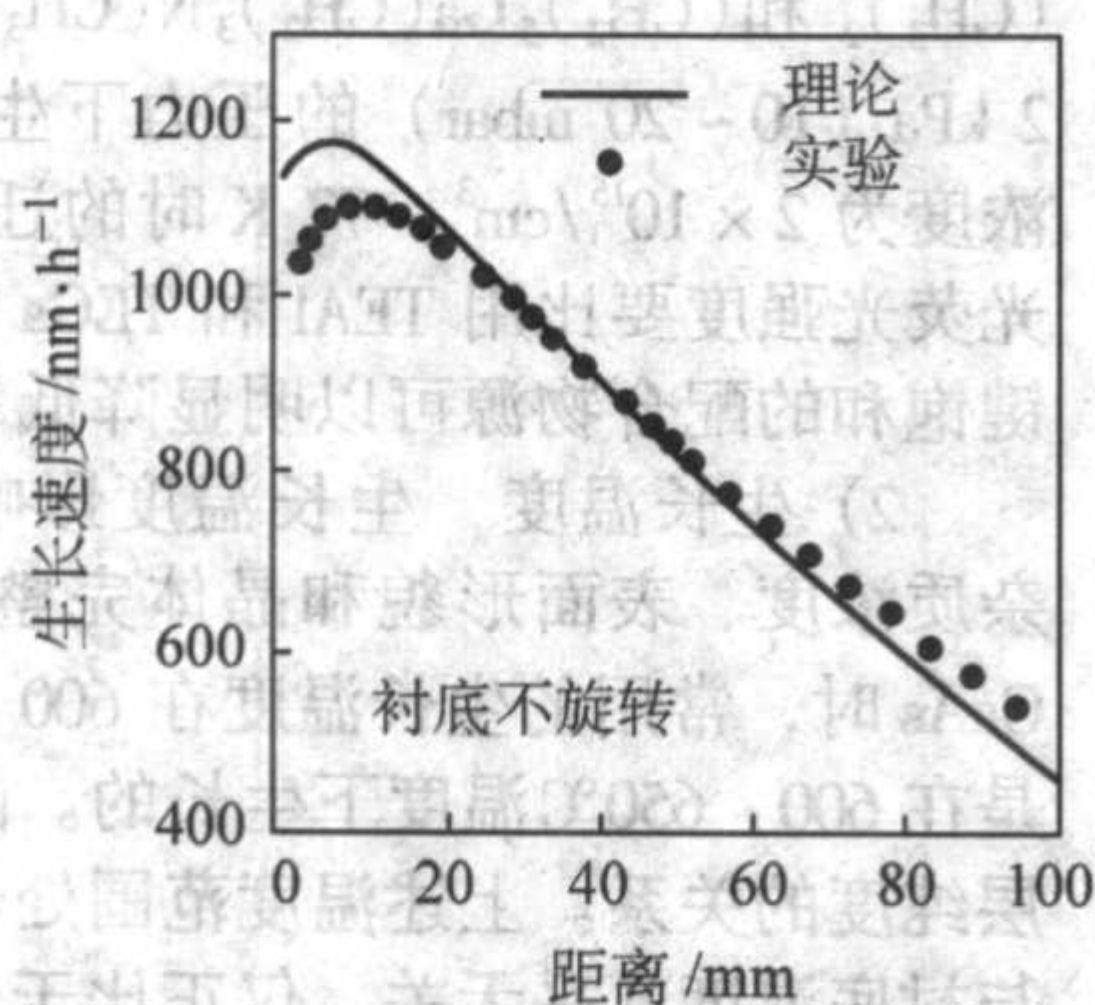
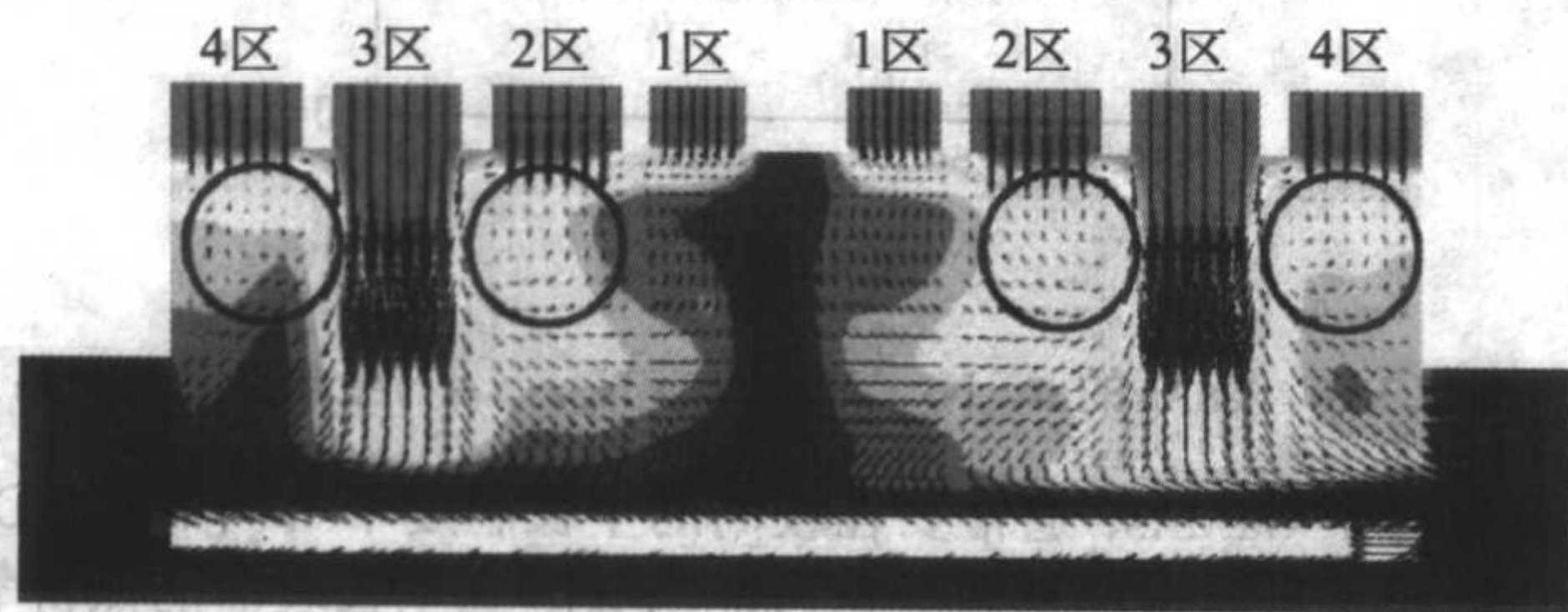


图 7.3-14 在 AIX-2400 G3 型行星式反应室上 InGaP MOVPE 外延层准热力学方法预言的结果与实验值的比较

即使在已经发展多年的商品设备上, 近来通过模型化工作仍发现了在反应室的 MO 源喷口处因流速差产生的涡流, 并提出了改进方案, 如图 7.3-15 所示。在原设计中, 为了避免Ⅲ族源与 V 族源之间的预反应, 它们是分别导入的, 并且Ⅲ族源通过多组喷口注入反应室以获得均匀外延层。通过对每组 MO 喷口增加附加的 MFC, 独立调节注入气流流速, 消除了涡流又不影响对外延层均匀性的调节。图 7.3-15 中 b 和 c 分别为 VEECO (原 EMCORE) 的 E300 大型设备上改进前后流速(箭头)与 MO 源浓度(衬度)计算值比较。明显看出设备改进后涡流已经消除, MO 源分布均匀。InGaP MQW LED 结构生长实验结果表明, 无论是厚度、组分还是亮度均匀性都大为改善。460 nm LED 片内波长均匀性 < 2 nm。MQW 的界面质量同样得到提高。由于消除了涡流, 源 MO 的利用率也显著提高, 例如 3 片 50.8 mm (2 in) 的 D180 反应室生长高温 GaN 利用率提高了 20.4%, InGaP/GaN 有源区提高了 28.5%, AlGaP 提高了 22.7%。



(a) 硬件改进前 MO 喷口流速有流速差, 箭头表示流速(圆圈表示涡流区), 衬度表示 MO 源浓度

型 MOVPE 装置中。GaAs、GaN、InP 材料的生长速度和 AlGaAs、AlGaP、InGaP 和 InGaP 材料的生长速度及组分, 模型计算值与实验值之间的偏差在 10% 以内, 如图 7.3-14 所示。

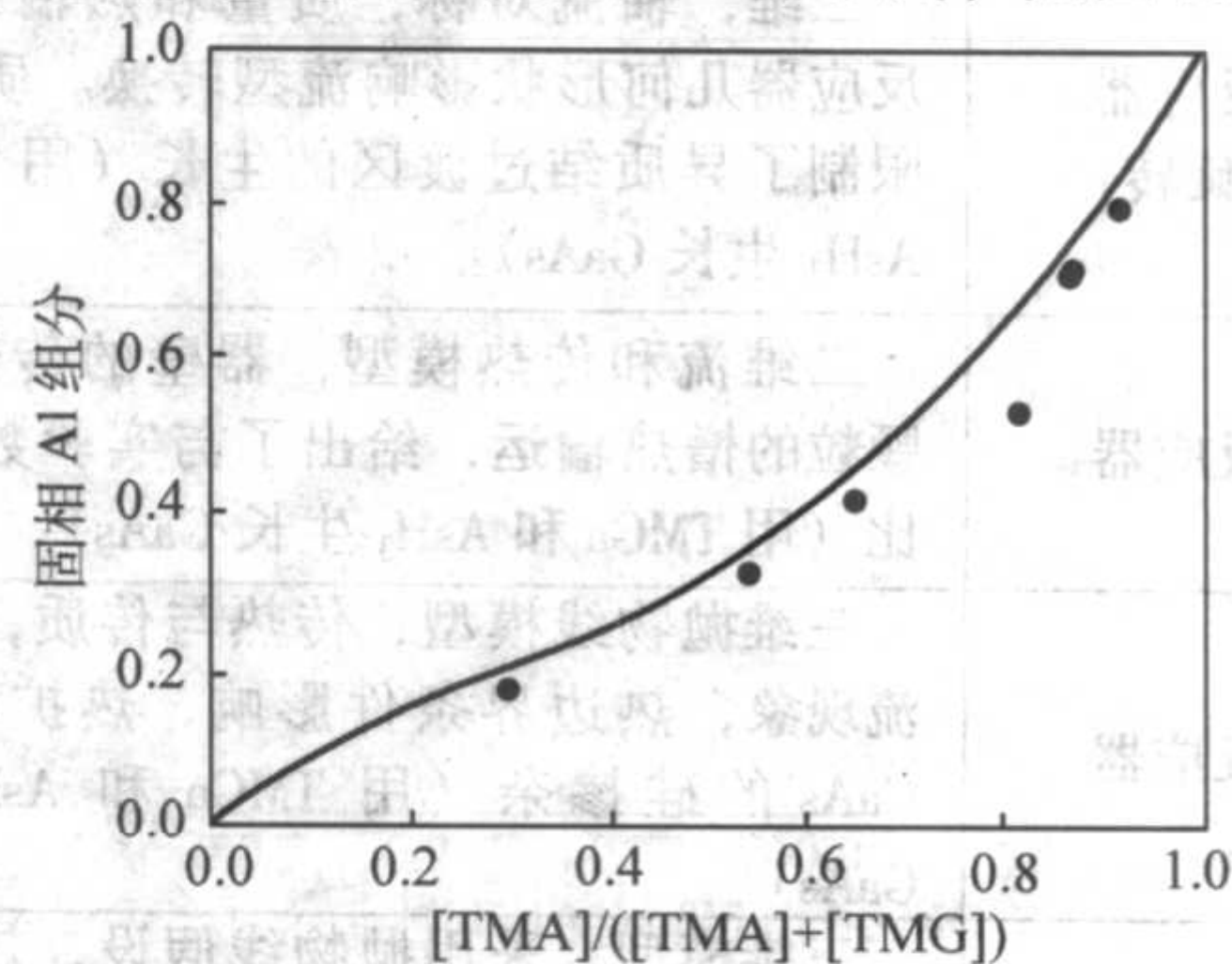
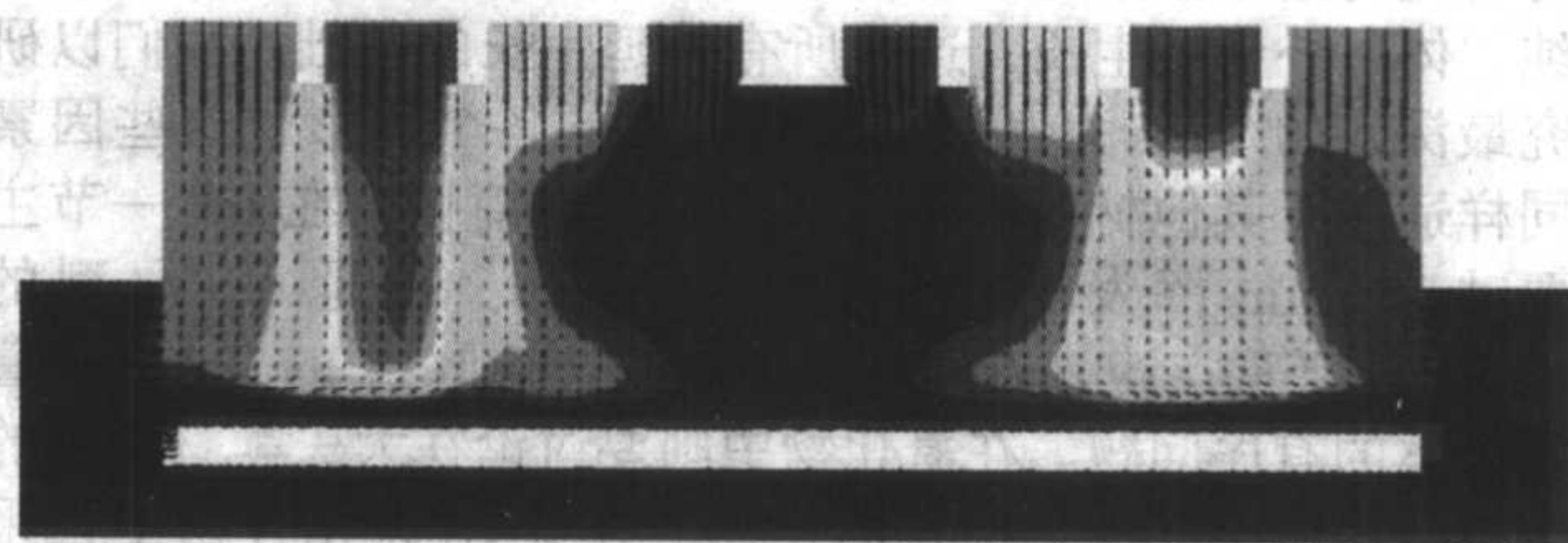
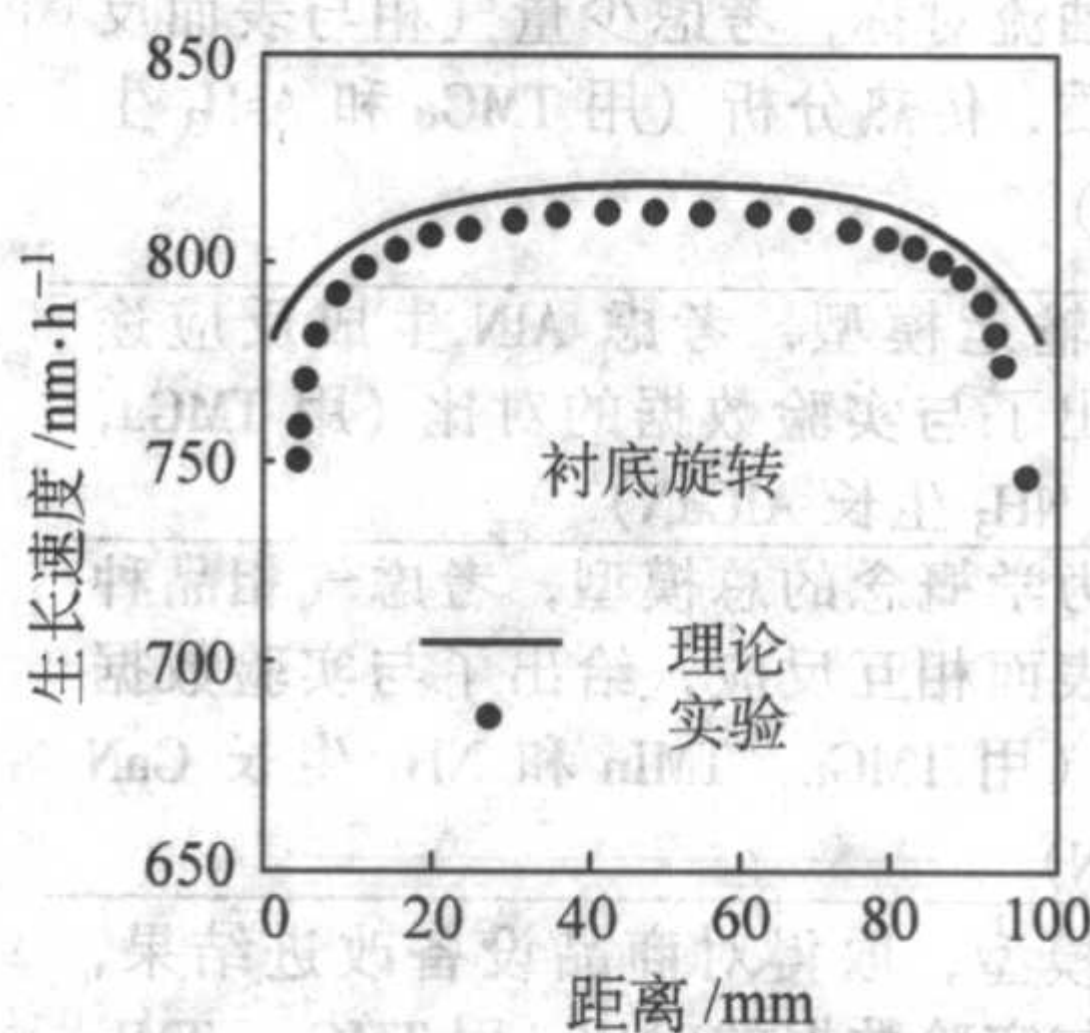
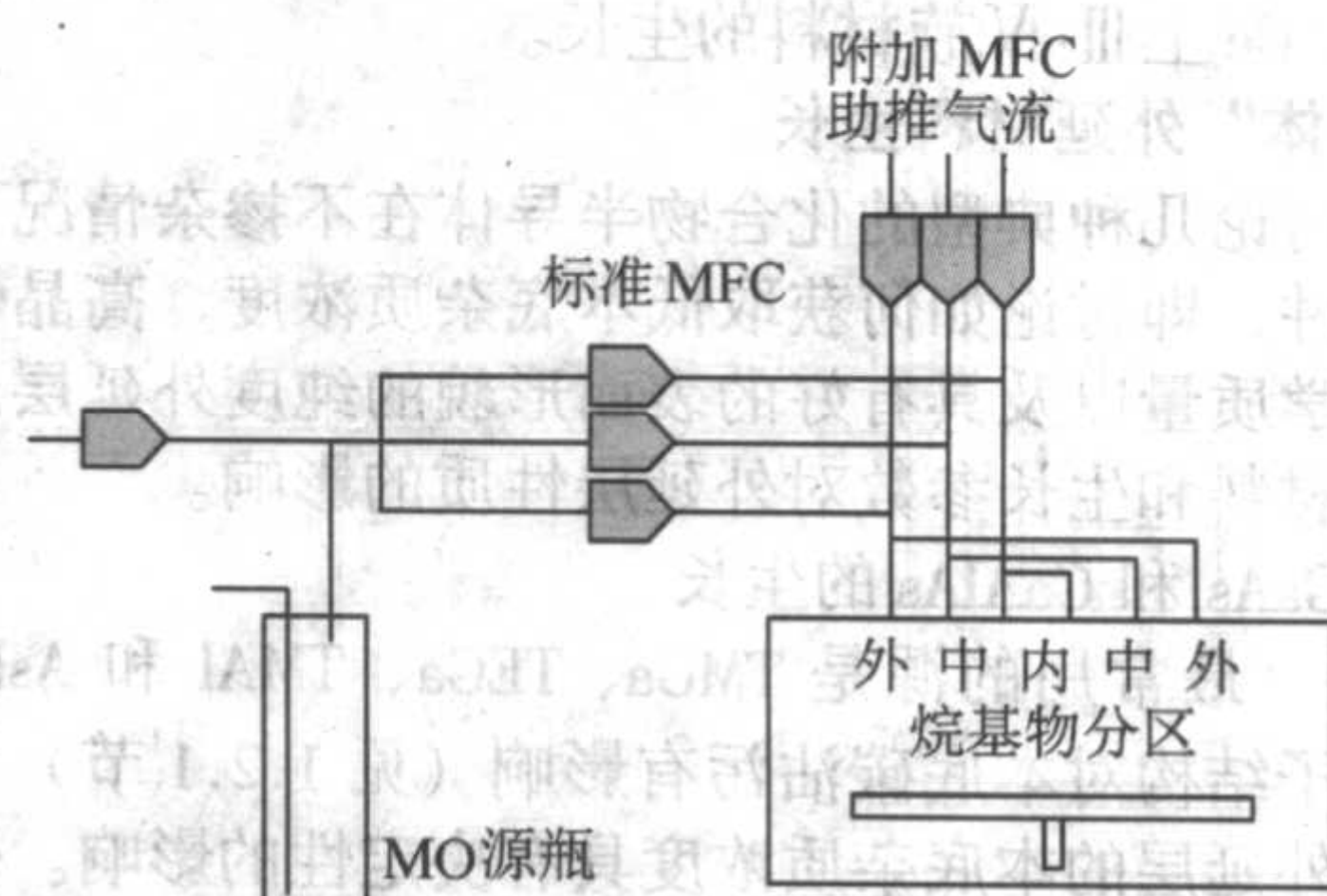


图 7.3-13 在 close-spaced-injection 反应室中 AlGaP 组分随气相组分的变化所得的计算值(实线)与实验观测值的比较



(b) 硬件改进后调整 MO 喷口流速后反应室内气流和 MO 源浓度情况



(c) 为增加调节 MO 喷口流速硬件改进方案示意图

图 7.3-15 对 VEECO 公司 E300 高速旋转盘反应室的计算机模拟



表 7.3-7 MOVPE 反应器模型的代表性实例

| 反应器            | 模型  |
|----------------|---|
| 垂直反应器<br>衬底旋转  | 二维, 轴流对称, 质量和热输运分析, 反应器几何形状影响流型转换。质量输运限制了异质结过渡区的生长 (用 TMGa 和 AsH <sub>3</sub> 生长 GaAs)      |
| 水平反应器          | 二维流和传热模型, 器壁的传热处理, 颗粒的传热输运, 给出了与实验数据的对比 (用 TMGa 和 AsH <sub>3</sub> 生长 GaAs)                 |
| 水平反应器          | 三维抛物线模型, 传热与传质, 混合对流现象, 热边界条件影响, 热扩散效应, GaAs 的硅掺杂 (用 TMGa 和 AsH <sub>3</sub> 生长 GaAs)       |
| 水平反应器          | 三维模型, 采用抛物线假设, 热扩散效应, 质量输运控制生长, 倾斜衬底, 给出了与实验数据的对比 (用 TMGa 和 AsH <sub>3</sub> 生长 GaAs)       |
| 桶型反应器          | 二维轴流对称, 考虑少量气相与表面反应的传质、传热分析 (用 TMGa 和 AsH <sub>3</sub> 生长 GaAs)                             |
| 水平反应与<br>垂直反应器 | 反应-输运模型, 考虑 AlN 生成反应途径, 给出了与实验数据的对比 (用 TMGa, TMAI 和 NH <sub>3</sub> 生长 AlGaIn)              |
| 水平反应器          | 准热力学概念的总模型, 考虑气相品种与生长表面相互反应, 给出了与实验数据的对比 (用 TMGa, TMIIn 和 NH <sub>3</sub> 生长 GaIn 和 InGaIn) |
| 垂直反应器          | 三维模型, 取得对商品设备改进结果, 给出了与实验数据的对比 (用 TMGa, TMIIn 和 NH <sub>3</sub> 生长 GaIn 和 InGaIn)           |

#### 1.4 化合物半导体材料的外延生长

MOVPE 目前主要用于化合物半导体的外延生长。本节将首先讨论不掺杂厚外延层 (约 10 μm) 的生长, 即所谓高纯“体”外延层生长, 这是所有外延生长的基础。我们以研究最深入的 GaAs 为例讨论影响纯度的各个因素, 这些因素同样适用于其他材料的生长。为了节省篇幅, 在 InP 一节主要讨论 TMIIn 挥发不稳定带来的问题。在 III-V-V' 型的 GaAsP 体系重点谈 As/P 比例控制。在 III-III'-V 的 GaInP 中着重晶体的有序问题。在氮化物中则要讨论在大失配材料系的生长中缓冲层 (核化层) 的作用。在 II-VI 族化合物中也采取类似安排。接下来讨论与器件结构生长的有关问题, 包括掺杂; 选择外延生长; 超晶格、量子阱和量子点等微结构的生长; Si、Ge 上 III-V 族材料的生长。

##### 1.4.1 “体”外延材料生长

本节讨论几种典型的化合物半导体在不掺杂情况下的最佳生长条件, 即讨论如何获取低本底杂质浓度、高晶体完整性和高光学质量以及具有好的表面形貌的纯度外延层。探讨所用的源材料和生长参数对外延层性质的影响。

##### (1) GaAs 和 GaAlAs 的生长

1) 源 最常用的源是 TMGa、TEGa、TMAI 和 AsH<sub>3</sub>。除了源的分子结构对本底碳沾污有影响 (见 1.2.1 节) 外, 源的纯度对外延层的本底杂质浓度具有决定性的影响。例如在 TMGa 中会含有 Sn、Si、Zn、S 以及可能残留有合成过程中使用过的有机试剂及溶剂, 氧也可能以烷氧基物的形式存在于 TMGa 和 TMAI 中。外延层的电学、光学性质与 TMGa 和 TMAI 中的杂质含量有关。杂质含量越低, 迁移率越高。杂质含量也影响 p 型到 n 型转变点的 V/III 比。AsH<sub>3</sub> 中含有 GeH<sub>4</sub>、SiH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O 和 O<sub>2</sub> 等杂质。在生长 GaAlAs 时, 来自

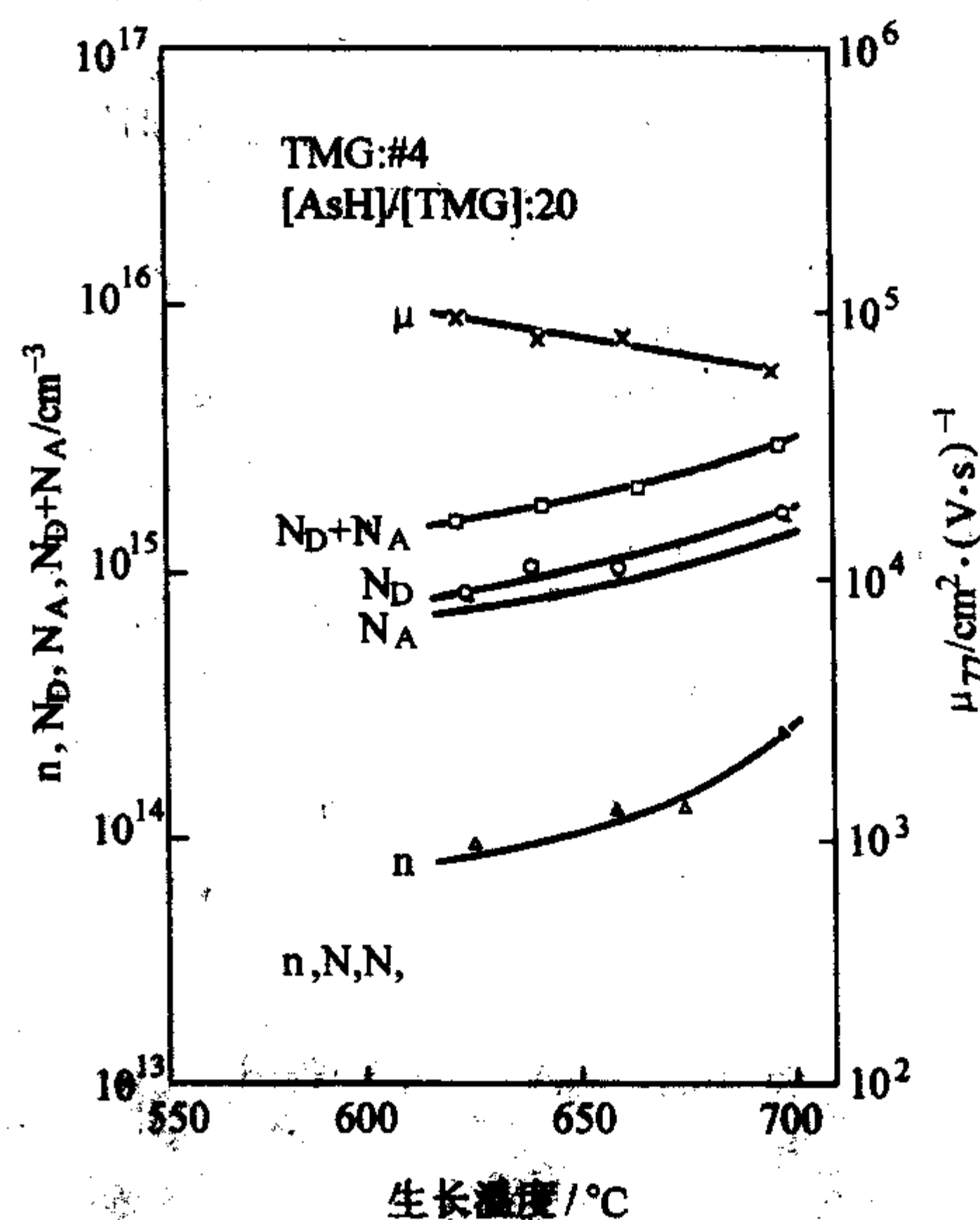
AsH<sub>3</sub> 中的 O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 严重影响外延层的光荧光强度和电学性质。AsH<sub>3</sub> 中的 O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 可能来自钢瓶的沾污。近年来经过仔细提纯和包装的源, 其质量已较为稳定。表 7.3-8 列出了不同源组合时 GaAs 外延层的电学性质。

表 7.3-8 不同源组合情况下 GaAs 外延层的电学性质

| 源                     | 生长温度<br>/°C | 反应室压力<br>/10 <sup>5</sup> Pa | N <sub>d</sub> - N <sub>a</sub><br>/cm <sup>-3</sup> | μ <sub>77</sub> /cm <sup>2</sup> ·<br>(V·s) <sup>-1</sup> |
|-----------------------|-------------|------------------------------|--|---|
| TEGa-AsH <sub>3</sub> | 510         | 0.1                          | 10 <sup>13</sup>                                     | 210, 000  |
| TMGa-AsH <sub>3</sub> |             | 1.01                         | 3.7 × 10 <sup>14</sup>                               | 139, 000  |
| TEGa-TBA              | 600         |                              | 3.2 × 10 <sup>14</sup>                               | 116, 000  |
| TMGa-TBA              | 580         |                              | 1.0 × 10 <sup>14</sup>                               | 80, 000   |

由于 Al 的化学活性高, Al—C 键和 Al—O 键的键能高, 使得 GaAlAs 的本底浓度高, 因此, 它比 GaAs 更难获得高纯度。使用 TEAl 和 TEGa 组合比 TMGa 和 TMAI 组合可以降低外延层中的碳含量。使用分子内配合物 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Al(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 与 TBA, 在 700°C 和 1~2 kPa (10~20 mbar) 的压力下生长的 GaAlAs, 其剩余电子浓度为 2 × 10<sup>15</sup>/cm<sup>3</sup>, 77 K 时的迁移率为 15 000 cm<sup>2</sup>/(V·s), 光荧光强度要比用 TEAl 和 TEGa 时高 10 倍。这表明使用价键饱和的配合物源可以明显降低氧含量。

2) 生长温度 生长温度影响生长速度 (见 1.3.1 节)、杂质浓度、表面形貌和晶体完整性。用 TMGa 和 AsH<sub>3</sub> 生长 GaAs 时, 常用的生长温度在 600~800°C 之间, 高纯 GaAs 则是在 600~650°C 温度下生长的。图 7.3-16 为生长温度与外延层纯度的关系。上述温度范围处于扩散控制区中, 生长速度与衬底温度几乎无关, 仅正比于 TMGa 的浓度, 此时生长速度也易于调节, 其典型值为 0.005 μm/min 到 0.03 μm/min。而且在扩散控制区生长时, 源的利用率较高, 外延层通常表面形貌也较好。使用 TEGa 时, 生长温度可以降低, 最高迁移率的 GaAs 外延层是在 510°C 得到的。

图 7.3-16 GaAs 的  $n$ ,  $N_D$ ,  $N_A$ ,  $N_D+N_A$ ,  $\mu_{77}$  与生长温度的关系

对于 GaAlAs, 通常要在较高的生长温度下 (例如 780°C) 才能获得高质量的材料。这可能与吸附到生长表面的低价氧化铝在高温下更容易挥发有关。然而随着生长温度的升高, 外延层中的碳浓度也增加了。但是对器件应用来说, 降低氧沾污更为重要。氧在 GaAlAs 中产生深能级, 不但降低了光荧光强度, 还使材料变成高阻。增加 V/III 比, 或使用 TEGa



和 TEAl 为源可以降低碳沾污, 这对需要高纯 GaAlAs 的器件是重要的。另外, 使用的  $\text{AsH}_3$  和载气纯度以及系统的漏气速率, 乃至反应室装片时的空气污染都会影响 GaAlAs 层中的氧含量。有意向反应室中引入  $\text{H}_2\text{O}$ , 只会降低外延层中的 Al 含量, 但不影响光荧光强度。而注入  $\text{O}_2$  则会使光荧光强度下降、表面形貌变差和电阻率升高。

在生长 GaAs/GaAlAs 异质结时, 可以分别在 GaAs 和 GaAlAs 各自的最佳生长温度下生长, 也有人供用统一的折中温度 (例如  $700^\circ\text{C}$ ) 生长。

3) 输入 V/III 比 输入 V/III 比定义为送入反应室的总 V 族与总 III 族元素的摩尔流量比。为了避免 GaAs 外延层表面出现 Ga 滴, 输入的 V/III 摩尔比值必须大于 1。然而 V/III 比的重要性还在于它对外延层中的剩余杂质浓度具有重大影响。应当注意, 如果 V/III 远大于 1, 由于 III 族元素在生长表面耗尽, 固定 V 族剂量而改变 III 族剂量, 虽然 V/III 数值变化但表面 V 族分压基本不变, 只是生长速度改变。所以研究 V/III 比对外延层特性的影响时, 应采用固定 III 族剂量而改变 V 族剂量的方式。当用 TMGa 和  $\text{AsH}_3$  为源时, 随着 V/III 比的增加, GaAs 外延层从 p 型转变到 n 型 (图 7.3-17)。在低 V/III 比时碳受主占优势, 随着  $\text{AsH}_3$  分压的提高, 碳浓度下降。而  $\text{AsH}_3$  中的 n 型杂质 (可能是  $\text{GeH}_4$ ) 的分压提高, 最终占优势。p 型到 n 型转变的 V/III 比与源的纯度和生长温度有关。当反应室的压力降低到 0.1 大气压时, p 型到 n 型转变的 V/III 比变大。当用 TEGa 代替 TMGa 生长 GaAs 时, 其电学性质与 V/III 比基本无关。

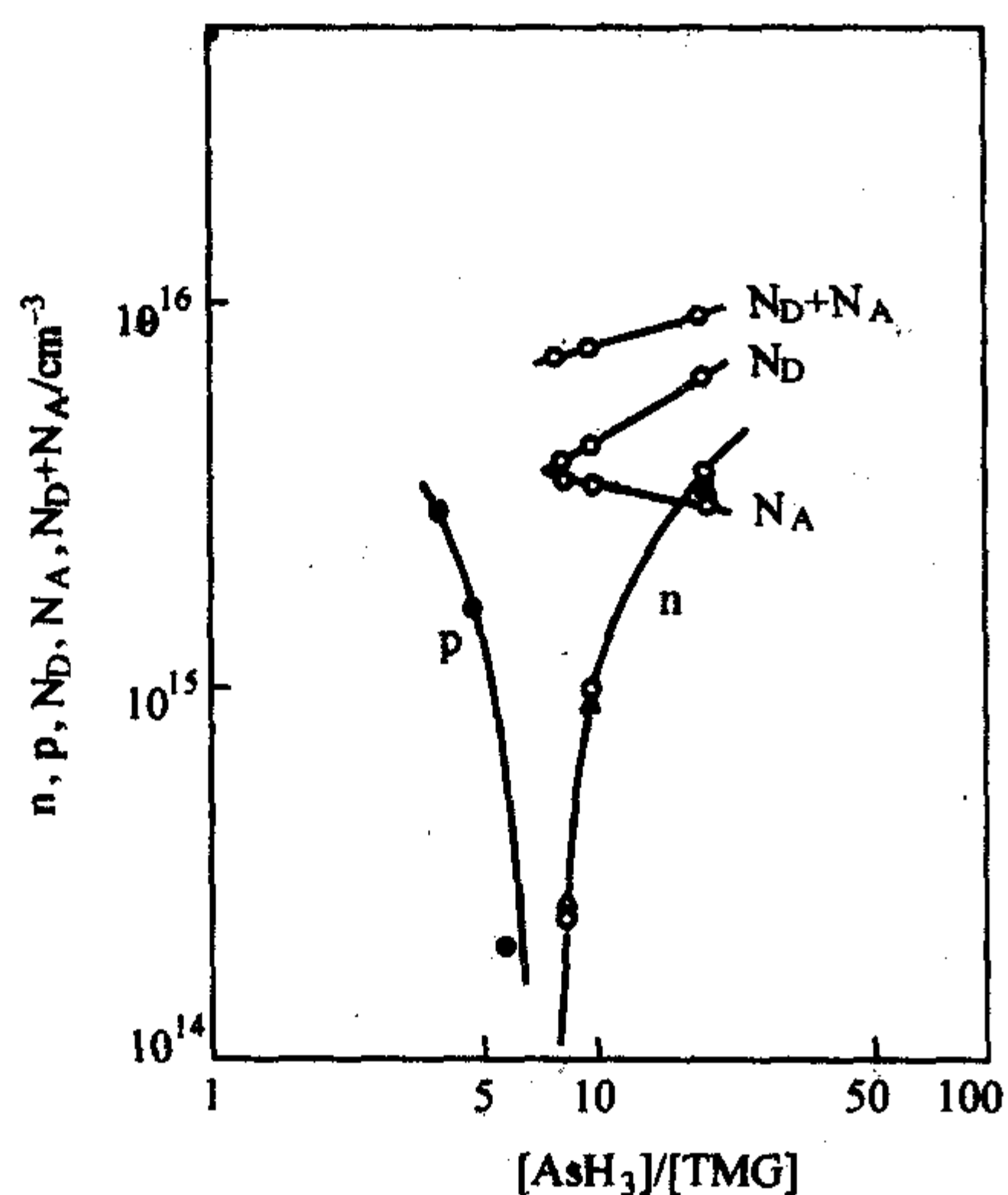


图 7.3-17 GaAs 外延层中  $n, p, N_A, N_D$  和  $N_D + N_A$  与输入 V/III 比的关系

V/III 比对与少数载流子寿命有关的  $\text{EL}_2$  深能级浓度也有影响。在用 MOVPE 生长的样品中总有较高的  $\text{EL}_2$ , 这与富砷生长条件有关, 其浓度随 V/III 比升高而上升。Watanabe 等人报道过两类  $\text{EL}_2$  中心:  $\text{EL}_{2a}$  (0.82 eV) 和  $\text{EL}_{2b}$  (0.78 eV)。  $\text{EL}_{2a}$  的浓度在高生长温度生长的 GaAs 中占主要地位, 其浓度与  $(\text{V/III})^{1/2}$  成正比; 而  $\text{EL}_{2b}$  在低生长温度生长的材料中为主, 其浓度与  $(\text{V/III})^{1/4}$  成正比。

$\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  外延层也有类似的导电类型随 V/III 比而转变。转变点的 V/III 比与 Al 含量有关。对于  $\text{Ga}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{As}$ , V/III 比大于 100 时才为 n 型材料。在  $x$  值小于 0.33 时,  $\text{EL}_2$  也是主要电子陷阱。当  $x$  值超过 0.3 时, 出现 DX 中心。

4) 衬底取向 衬底取向通常为低指数方向, 最常用的 III-V 族半导体衬底表面是 (100) 面。(100) 面易于化学抛

光, 易于获得好的表面形貌, 适于选择外延生长和图形衬底生长, 也适于后续的器件工艺要求。偏离 (100) 面  $1^\circ \sim 5^\circ$  的小角度提供了更多的生长台阶, 从而改善了外延层的表面形貌。小角度偏离对杂质的并入也有影响, 当偏角加大时, 掺硫 GaAs 的电子浓度下降。其他常用的衬底取向为  $\langle 311 \rangle \text{A}$ 、 $\langle 311 \rangle \text{B}$ 、 $\langle 111 \rangle \text{A}$  和  $\langle 111 \rangle \text{B}$ 。不同的衬底取向对外延层载流子浓度和迁移率都有影响。

5) 反应室压力 反应室压力对生长速度的影响较弱。反应室压力下降导致反应剂的扩散系数增大, 然而这种对生长速度的正影响被反应剂分压随总压力降低的负影响所抵消。降低压力有助于消除反应室内的热驱动对流和抑制气相寄生反应, 使得外延层的厚度与组分均匀性以及界面陡峭程度均会有所改善。

反应室压力对非故意掺杂 GaAs 层电学性质的影响如图 7.3-18 所示。当压力从  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$  (1.01 bar) 下降到  $0.027 \times 10^5 \text{ Pa}$  (0.027 bar) 时 GaAs 的迁移率略有上升。压力进一步下降时, 碳并入增强。到了分子流区, 气相分子间无相互作用, 此时碳浓度骤然上升。

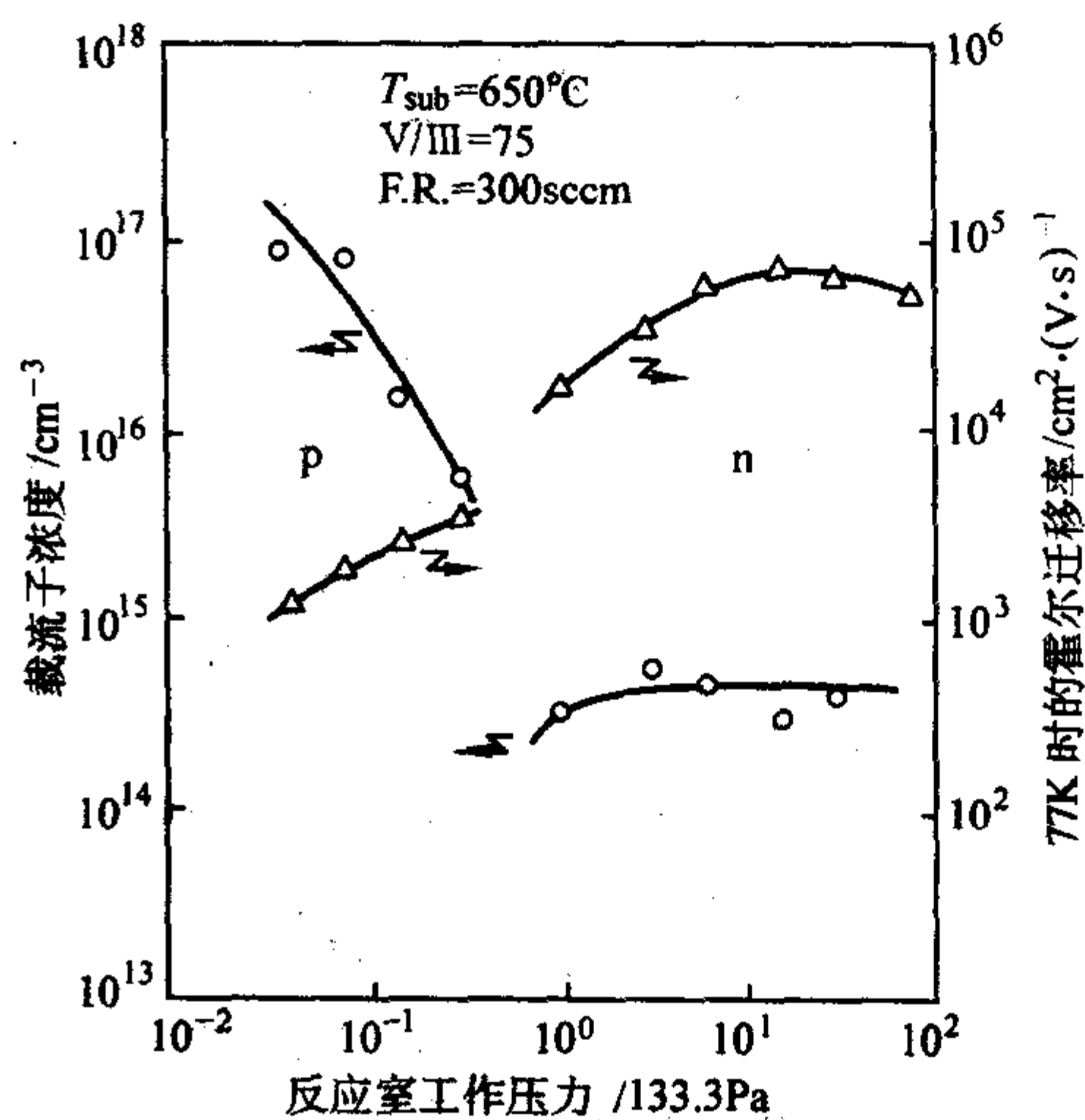


图 7.3-18 GaAs 净载流子浓度和 77 K 霍尔迁移率与反应室压力的关系 外延层生长温度为  $650^\circ\text{C}$ ,  $[\text{AsH}_3]/[\text{TMGa}] = 75$

## (2) InP 及其有关化合物

1) InP 以 TMIn 和  $\text{PH}_3$  为源生长 InP 时, 既可以在常压下生长也可以在低压下进行。InP 的生长速度在  $550 \sim 700^\circ\text{C}$  的温区内与生长温度无关, 是 TMIn 摩尔流量的线性函数, 而且与  $\text{PH}_3$  的摩尔流量无关。从 InP 的光荧光强度和电子迁移率数据来看, 最佳生长温度在  $575 \sim 675^\circ\text{C}$  之间。对于常压 MOVPE, 生长温度为  $650^\circ\text{C}$ , V/III 比等于 40 时曾得到 77 K 的电子迁移率为  $130\,000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  的 InP 层。对于低压 MOVPE, 则需要高的 V/III 比 ( $> 500$ ) 才能得到高迁移率外延层。曾在 1 Pa (100 mbar) 和  $550^\circ\text{C}$  的条件下得到了净载流子浓度为  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、室温迁移率为  $6\,000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 、70 K 迁移率高达  $200\,000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  的样品。V/III 比对光荧光光谱也有很大影响。图 7.3-19 示出了上述样品在 2 K 时的光荧光光谱, 其中激子峰 (x) 最强, 其次是束缚到中性施主的激子发射 ( $\text{D}^0\text{x}$ ) n。在低能侧即使把灵敏度提高 100 倍, 也未观测到束缚到中性受主的激子峰 ( $\text{A}^0\text{x}$ ) n, 这表明样品中补偿度很低。在高纯 InP 外延层中 C 不是主要杂质, 而 Si 可能是主要的剩余施主。TMIn 除了纯度高以外, 还有蒸气压比 TEIn 高和与  $\text{PH}_3$  发生寄生反应的倾向弱的优点。TMIn 的主要问题是固态源在挥发时会形成沟流, 造成载气与 TMIn 接触不充分, 使剂量不稳定。把两个甚至三个常规 TMIn 串联起来并让氢气反方向流过鼓泡瓶, 使用特殊设计



的消除沟流的鼓泡瓶,在鼓泡瓶中加入高沸点溶剂,形成所谓的 TMI<sub>n</sub> 饱和溶液源或者采用超声浓度计,在线控制离开

鼓泡瓶的气相 TMI<sub>n</sub> 浓度,均可以获得稳定的挥发。表 7.3-9 列出使用不同源组合情况下的未掺杂 InP 的典型电学参数。

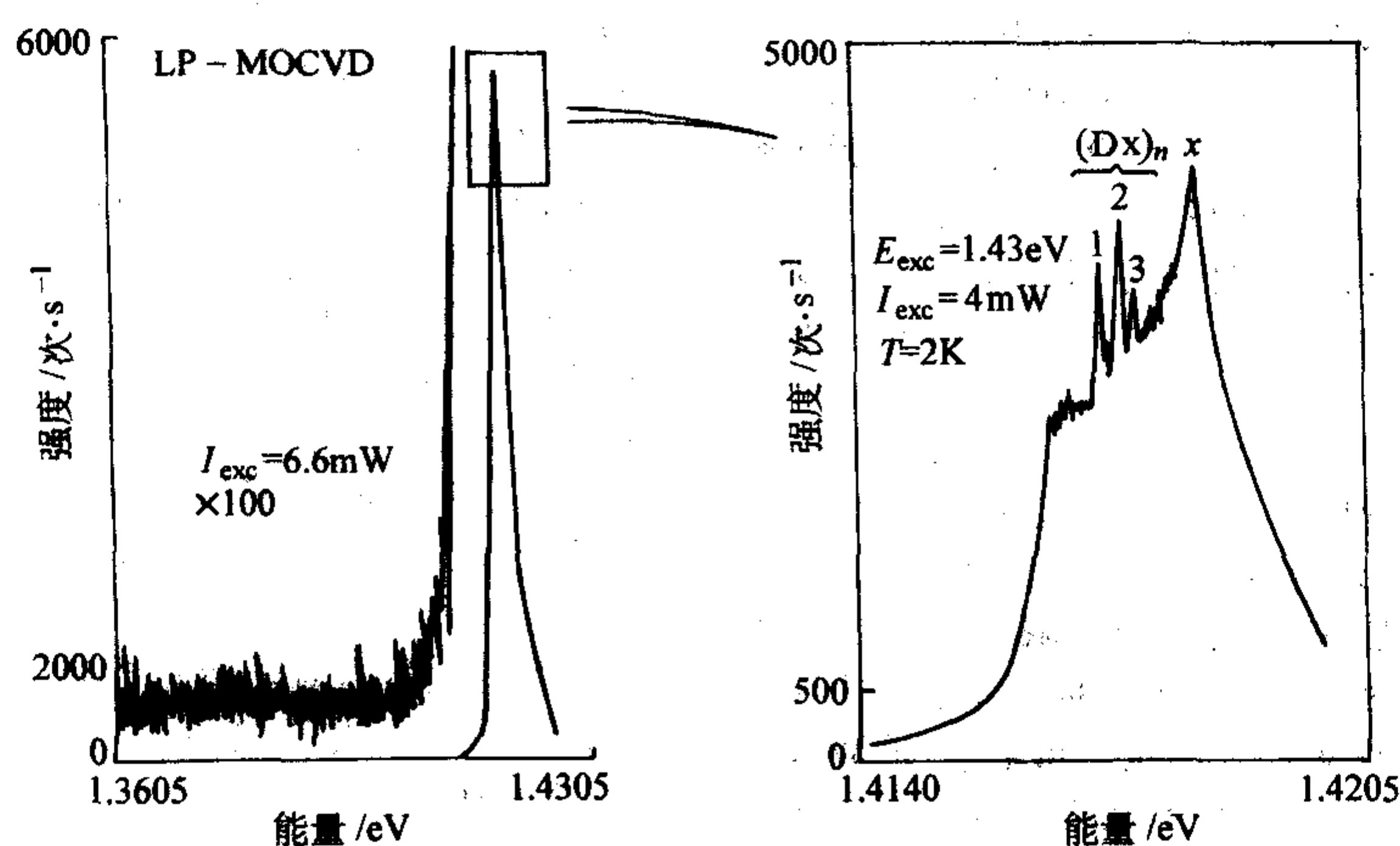


图 7.3-19 InP 外延层的低温光荧光谱 (2 K)

表 7.3-9 不同源组合情况下 InP 外延层的电学性质

| 源                                 | 生长温度 / °C | V/III     | $N_d - N_a$ / $\text{cm}^{-3}$ | $\mu_{300}$ / $\text{cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ | $\mu_{77}$ / $\text{cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ |
|-----------------------------------|-----------|-----------|--------------------------------|--|---|
| TMI <sub>n</sub> -PH <sub>3</sub> | 510       | 450 ~ 800 | $6 \sim 8 \times 10^{13}$      | 5 400  | 287 000   |
| TMI <sub>n</sub> -TBP             | 580 ~ 600 | 20        | $1.5 \times 10^{14}$           | 4 850  | 140 000   |

2) GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> 属于 III-V-V' 型三元固溶体。在 V/III 比远大于 1 的生长条件下, As 比 P 优先并入晶格。P 的分配系数同时受热力学和动力学因素的影响。PH<sub>3</sub> 比 AsH<sub>3</sub> 的热稳定性高。在通常的生长温度 (550 ~ 700 °C) 下, PH<sub>3</sub> 的热分解速度也比 AsH<sub>3</sub> 慢得多。P 的分配系数小于 1, 高磷含量合金的成分极难控制。用热分解温度低的 TBP 代替 PH<sub>3</sub> 时, 在 610 °C 的生长温度下, 磷的气-固分配系数得到了很大改善。图 7.3-20 示出了 MOVPE 生长的 GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> 和 InAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> 固相与气相组分间的关系。

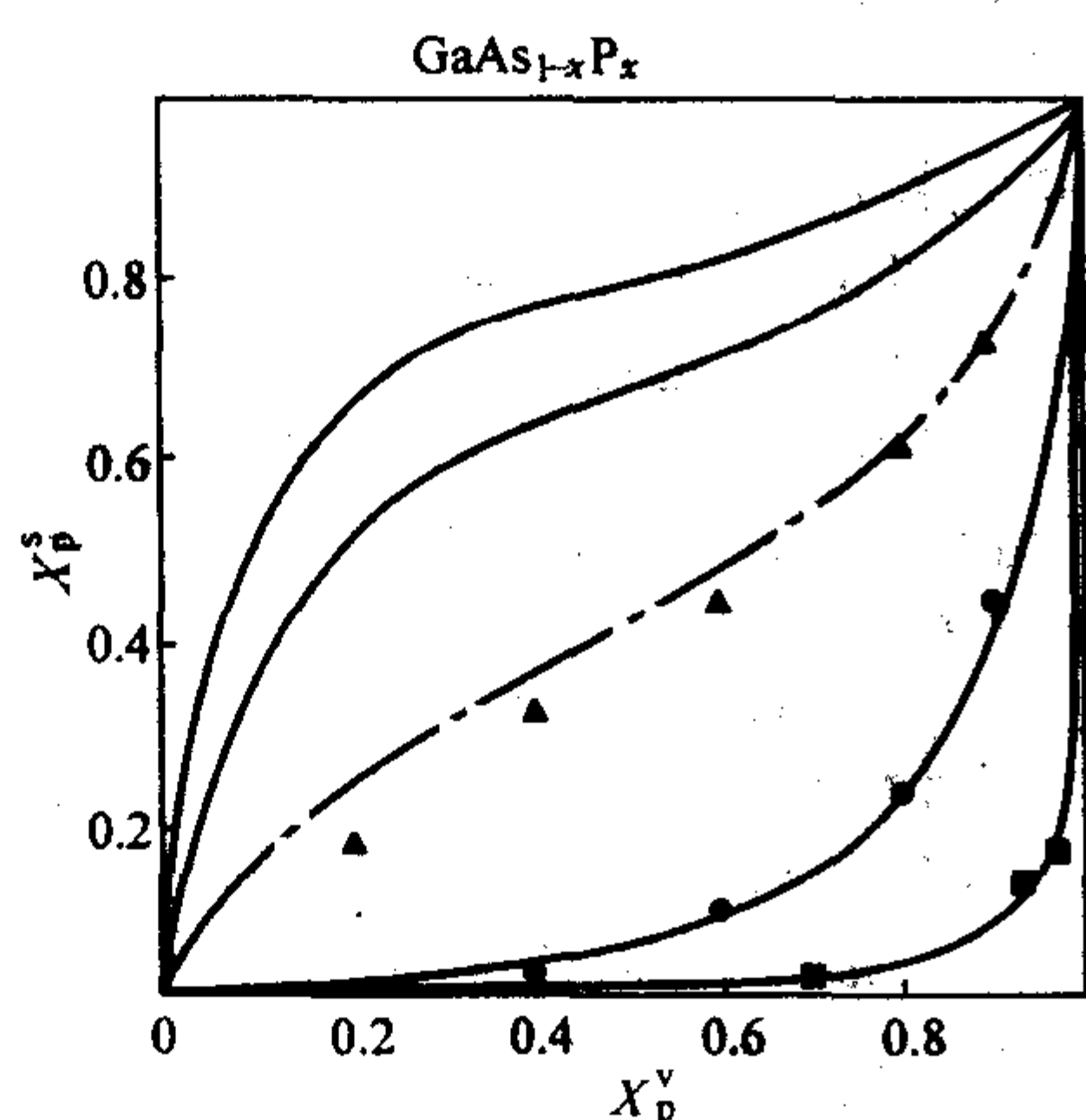


图 7.3-20 MOVPE 生长的 GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> 和 InAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> 固相与气相组分关系

▲ 代表 GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>, 以 TBP 和 AsH<sub>3</sub> 为源, 610 °C 生长; ● GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>, 以 PH<sub>3</sub> 和 AsH<sub>3</sub> 为源, 650 °C 生长; ■ InAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>, 以 PH<sub>3</sub> 和 AsH<sub>3</sub> 为源, 600 °C 生长

3) GaInP GaIn<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> 属于 III-III'-V 型三元固溶体。在 V/III 比大于 1 的生长条件下, 固相  $x$  值与输入的  $p_{\text{TMCa}} / (p_{\text{TMCa}} + p_{\text{TMIIn}})$  分压比呈线性关系。在 575 ~ 650 °C 的生长温度范围内, 分配系数与温度无关, 约为 1.24。

GaIn<sub>0.5</sub>P<sub>0.5</sub> 的晶格与 GaAs 衬底晶格匹配, 是理想的红光激光器 (670 ~ 630 nm) 有源区材料。实验发现, 在 Ga<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>P 外延层中可能出现 III 族原子亚晶格排列上的长程有序结构。有序结构的 Ga<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>P 的禁带宽度比 Ga 和 In 原子完全随机分布的无序结构的禁带宽度约低 200 meV。对制造红光激光器来说, 通常希望生长出无序结构的 Ga<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>P 的有源区。外延层的有序化程度受下列生长条件的影响: 生长温度、生长速度、衬底取向、V/III 比和掺杂浓度。向 [011] 方向偏离 5° ~ 15° 的 (100) 衬底或 (311) B 的 GaAs 衬底有利于无序结构的生长。生长温度与生长速度对 GaInP 外延层中有序化的影响较为复杂, 如图 7.3-21 所示。当生长速度为 90 nm/min 时, 在 650 ~ 670 °C 下生长的 GaIn<sub>0.5</sub>P<sub>0.5</sub> 外延层有序化程度较高, 因而呈现最小的禁带宽度。而这一有利于有序化生长的温度区间又随生长速度而变化。在生长掺 Se、Zn 或 Mg 的 Ga<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>P 外延层时, 发现当掺杂浓度大于 10<sup>18</sup> / cm<sup>3</sup> 时, 有序结构会向无序结构转化。

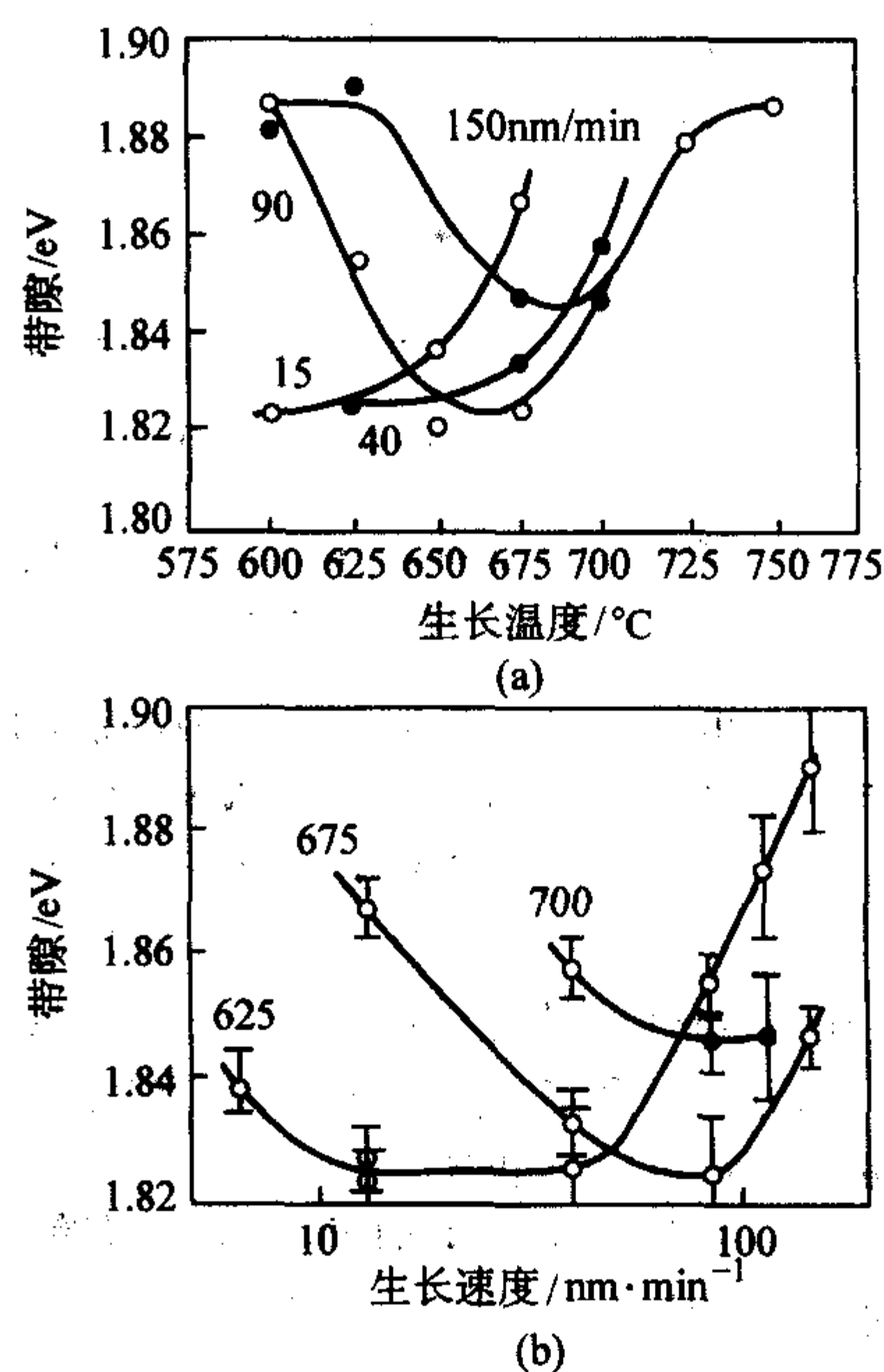


图 7.3-21 Ga<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>P 禁带宽度与生长温度 (a) 和生长速度 (b) 的关系 (V/III 比为 65)



针对上述现象已经提出一些模型,一般认为开始吸附到生长表面上的Ⅲ族原子是随机分布的,有序结构的形成与表面Ⅲ族原子排列的有序化过程有关。而这一过程又与表面再构、台阶形成和成核机构有关。例如偏向的(100)衬底提供了更多的表面台阶,随机分布的Ⅲ族原子迅速并入晶格,于是得到无序结构的外延层。

在很多Ⅲ-V固溶体中都已观察到不同的有序结构,这些固溶体包括 GaAlAs、GaInAs、GaAsSb、InAsSb、GaPSb、InPSb、GaInAsP 和 GaAlInP 等等。

4) GaInAs  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$  也属于Ⅲ-Ⅲ'-V型三元固溶体。 $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$  与 InP 衬底晶格匹配,其禁带宽度为 0.75 eV,电子迁移率和峰值迁移率都比 GaAs 高。早期生长 GaInAs 时使用 TEIn 作为 In 源,但是由于 TEIn 与  $\text{AsH}_3$  发生寄生反应,近来多使用 TMIn 与 TMGa 或 TEGa 的组合。在 V/Ⅲ比大于 1 的条件下,热力学估计的 In 的分配系数为 1,实验值在 0.7~1 之间。GaInAs 的生长温度范围是在 540~680℃之间, V/Ⅲ比在 30 (对于常压系统)~100 (对于低压系统)之间。在较高温度下生长的外延层的电子迁移率较高,碳沾污较少。GaInAs 中碳的并入行为与生长温度的关系与 GaAs 中碳的并入行为恰好相反,对此尚无很好的解释。在非故意掺杂的 GaInAs 中, Zn 和 Si 是另外两种常见的剩余杂质。与 InP 衬底的晶格失配会降低 GaInAs 中的电子迁移率并使光荧光峰展宽。生长晶格匹配的 GaInAs 层的主要困难是固态 TMIn 挥发的不稳定性 and 反应管内 TMIn 沿气流方向的耗尽,导致固相中 In 含量的变化。后者可用降低反应室压力和旋转衬底等方法来解决。

5) GaAlInP GaAlInP 是Ⅲ-Ⅲ'-Ⅲ"-V型四元固溶体,广泛用于红光发光器件。与 GaAs 晶格匹配的组分为  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 。虽然热力学模型估计在 V/Ⅲ比大于 1 的条件下,三个Ⅲ族元素的分配系数均为 1,但实验发现当生长温度从 660℃升到 740℃时, Al 的分配系数上升。这是因为在高温区 In 的耗尽现象严重, Ga 的气相耗尽也不可忽视。在使用 TEIn 时, In 的分配系数为 0.32。在 GaAlInP 中也存在有序化结构问题,采用偏向 5°的(100)衬底和 750℃的生长温度,可以得到具有高的光荧光强度、窄线宽和短发射波长的无序材料。生长该材料还需注意克服 Al 引起的氧沾污问题。为了抑制氧沾污,通常采用 700~750℃的生长温度,高纯度  $\text{PH}_3$ , 并使用氮气手套箱或空气锁闭装置以避免装、卸衬底过程中空气对反应室的沾污。在较高的生长温度下, p 型杂质 Zn 不易进入晶格,因此低阻 p 型 GaAlInP 的生长较为困难。采用偏向衬底有助于 Zn 的并入。

6) GaInAsP  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  是在光电器件中广泛应用的Ⅲ-Ⅲ'-V-V'型四元固溶体,调节  $x$  与  $y$  值可以改变它的禁带宽度和晶格常数。与 InP 晶格匹配的 GaInAsP 覆盖了 0.92~1.65  $\mu\text{m}$  波段,可用于石英光纤通讯,与 GaAs 晶格匹配的这种四元固溶体用于可见光器件中。

当以 TMIn、TMGa、 $\text{AsH}_3$  和  $\text{PH}_3$  为源在 LP-MOVPE 设备中生长 GaInAsP 时,生长温度为 600~650℃, V/Ⅲ比为 50~100。Ⅲ族元素的分配系数接近于 1,而 P 的分配系数小于 1。图 7.3-22 示出了与 InP 匹配的 GaInAsP 的光荧光波长  $\lambda$  与Ⅲ-Ⅲ'和 V-V'摩尔分数之间的依赖关系。Ⅲ-Ⅲ'摩尔分数比  $[\text{TMGa}]/[\text{TMIn}]$  几乎是波长  $\lambda$  的线性函数,而 V/V'摩尔分数比  $[\text{PH}_3]/[\text{AsH}_3]$  却是  $\lambda$  的高次函数。由于  $\text{PH}_3$  比  $\text{AsH}_3$  的热稳定性高得多,在生长较短波长的 GaInAsP 时需要很高的  $[\text{PH}_3]/[\text{AsH}_3]$  比,因此送入反应室的  $\text{AsH}_3$  的浓度动态调节范围要大于 3 个数量级才能完成发射波长从 1 到 1.6  $\mu\text{m}$  的四元层生长。为了生长与 InP 晶格失配小于  $3 \times 10^{-4}$  的 GaInAsP 外延层必须仔细控制组分,为此要精确控

制各生长参数,包括生长异质界面时气体的开关顺序。表 7.3-10 列出与 InP 晶格匹配的非故意掺杂 GaAlInAsP 材料系的典型电学参数。

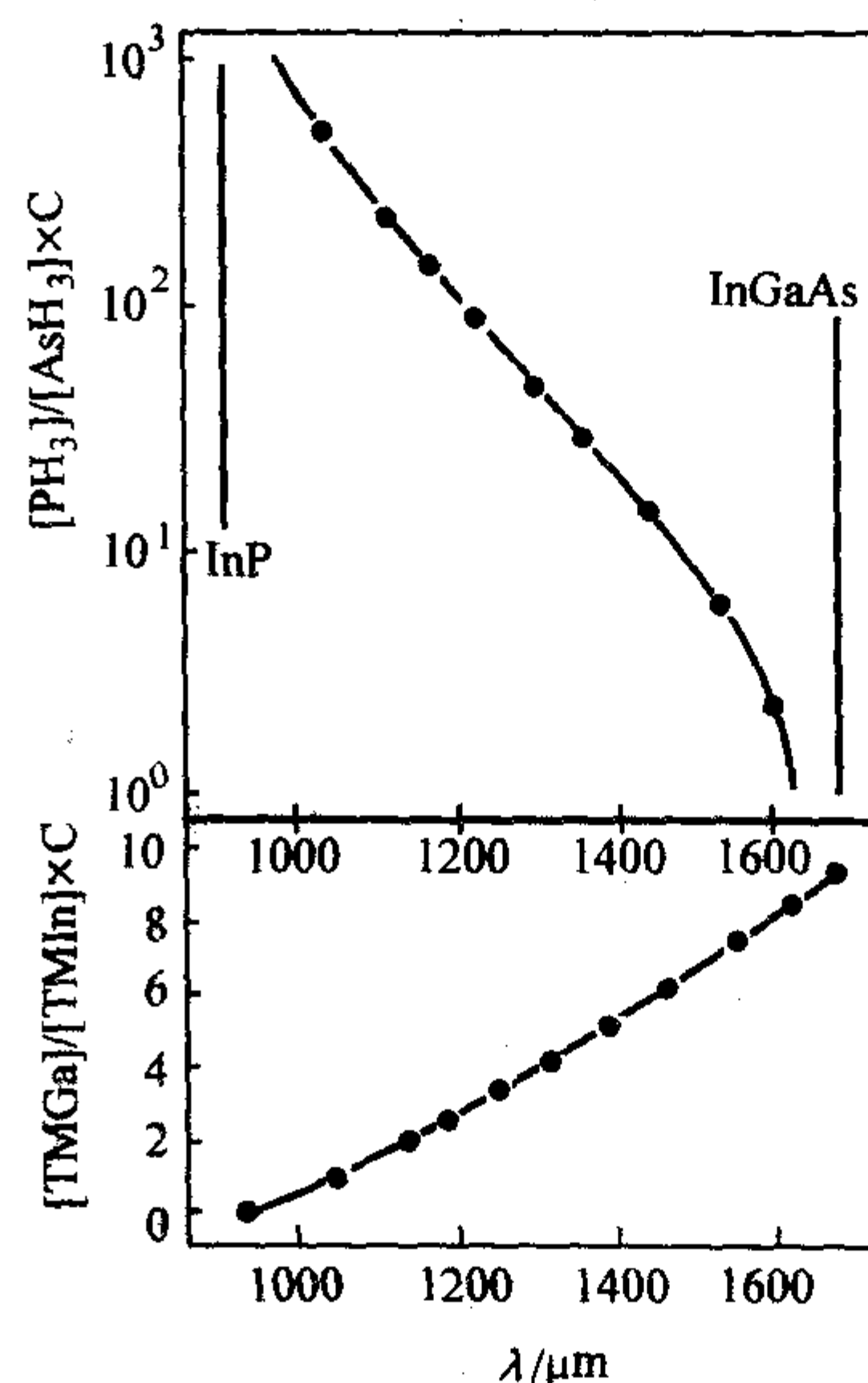


图 7.3-22 生长与 InP 晶格匹配的 GaInAsP 外延层时,气相Ⅲ-Ⅲ'和 V-V'摩尔分数与外延层光荧光波长的关系

表 7.3-10 与 InP 晶格匹配的 GaAlInAsP 材料系典型本底电子浓度与迁移率数据

| 材料      | $n_{300K}$<br>/ $\text{cm}^{-3}$ | $\mu_{300K}$<br>/ $\text{cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ | $\mu_{77K}$<br>/ $\text{cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ |
|---------|----------------------------------|--|---|
| InP     | $1 \times 10^{14}$               | 5 500  | 156 000   |
| GaInAs  | $5 \times 10^{14}$               | 11 500   | 110 000   |
| InAlAs  | $7 \times 10^{15}$               | 2 600  | —   |
| GaInAsP | $\lambda = 1.3 \mu\text{m}$      | $1 \times 10^{15}$   | 5 900   |
|         | $\lambda = 1.5 \mu\text{m}$      | $5 \times 10^{14}$   | 10 500  |

### (3) Ⅲ族锑化物

在Ⅲ-V族化合物半导体中,锑化物的禁带宽度较小。例如,在 InAsSb 三元固溶体中最小禁带宽度为 0.1 eV,可应用于 8~12  $\mu\text{m}$  远红外区。GaInSb 和 GaAlSb 则可分别用于 2~5  $\mu\text{m}$  和 1~2  $\mu\text{m}$  的近红外区。

锑化物的 MOVPE 生长与砷、磷化物的不同之处在于,在生长温度下元素 Sb 的蒸气压很低,而 As 和 P 的蒸气压都很高。因此要注意选择合适的输入 Sb 源分压和 V/Ⅲ比以避免 Sb 颗粒或 Ga 滴沉积在生长表面上。

GaSb 的生长通常以 TMGa 和 TMSb 为源,生长温度在 550~600℃之间, V/Ⅲ比略大于 1。非故意掺杂的 GaSb 外延层总是 p 型的,这可能与化学剂量比的偏离有关。为了获得载流子迁移率数据,通常是在半绝缘 GaAs 衬底上生长 GaSb。目前报道的 77 K 时的空穴迁移率最高值为  $6 500 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ 。

InSb 的生长温度通常在 450~480℃之间,在此温度区内 TMSb 分解不完全,因此要用较高的输入 V/Ⅲ比(例如 10)才能避免表面出现 In 滴。一系列低分解温度的新的 Sb 源,如叔丁基二甲基锑(TBDMSb)都在研究中。等离子增强 MOVPE 也已用于 InSb 的生长。

MOVPE 生长 GaAsSb 的生长温度一般在 570~640℃之间,在此温度区内 GaAsSb 存在混溶隙。实验表明,用 TMGa、TMSb 和 TMAAs 或  $\text{AsH}_3$ , 在常压水平反应室中可以生长



全部组分的 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 固溶体, 包括组分位于混溶隙中的亚稳相。

$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$  四元固溶体系同样存在很宽的混溶隙。利用MOVPE技术已经获得分别与GaSb、InP和InAs衬底晶格匹配的亚稳四元固溶体。该四元固溶体的生长温度范围在富GaSb侧为550~650℃, 在富InAs侧为486℃。在富GaSb侧, 当 $V/\text{III}=1$ 时, 实验发现In的分配系数为1, 与热力学的估计一致, 而Sb的分配系数随气相中In和As的含量而变。

#### (4) III族氮化物

以GaN为代表的III族氮化物包括GaN、InN、AlN, 以及由它们组成的合金 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{Al}_y\text{N}$ 都是直接带隙材料, 室温下禁带宽度在0.8~6.28 eV范围内连续可调。氮化镓化学性质稳定, 且具有高热导率、高电子饱和速度等优点。这些特点使其在短波长光电子器件(尤其是蓝、绿光到紫外波段的)发光二极管、激光器和紫外探测器, 以及高温、大功率电子器件方面具有广阔的应用前景, 近十年来发展极为迅速。III族氮化物有三种晶体结构: 纤锌矿结构(六方相)、闪锌矿结构(立方相)和盐矿结构(NaCl结构)。纤锌矿结构是III族氮化物材料的热力学稳定结构, 其应用也最为广泛, 所以本书只讨论六方相氮化物的MOVPE生长。在III族氮化物的MOVPE生长中, 通常以TMGa、TMIn和TMAI为III族源, 以 $\text{NH}_3$ 为氮源。

1) GaN的生长 GaN的熔点高达2800℃, 此时GaN的平衡蒸气压高达4.55 GPa (45 000大气压), 因此体单晶生长困难, GaN的外延生长基本上是在异质衬底上进行的。目前最常用的衬底是化学性质稳定的蓝宝石( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 其次为导电导热好的SiC, 但其价格较贵。价格便宜的Si也是被广泛研究的衬底之一。异质衬底与外延层之间的晶格常数差会在外延层中引起高密度失配位错, 而线胀系数差则会导致外延层的龟裂, 克服这些问题最常用的方法是在衬底与外延层之间引入“缓冲层”(核化层)。例如, 目前最常用的是(0001)蓝宝石衬底(c面 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 它与(0001)GaN的晶格失配约为15%。在(0001)的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 衬底上生长GaN时, 由于晶格失配和化学性质的差异, GaN倾向于岛状生长。为了改善外延层结晶学、电学、光学质量和形貌, 需要先在低温下(约500℃)生长约为20 nm的AlN或GaN的缓冲层(图7.3-23)。然后提高生长温度到1050℃左右, 在 $10^3 \sim 10^4$ 的 $V/\text{III}$ 比下生长主外延层。两步法生长的未掺杂GaN外延层为n型, 室温电子迁移率可达800~900  $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , X光双晶衍射回摆曲线半高宽可以减小到小于 $10'$ , 并且其近带边光荧光强度高而深能级光荧光强度极低。两步法生长的GaN外延层为具有镜面表面的透明层。尽管采用缓冲层技术并优化生长工艺, GaN外延层的位错密度仍高达 $10^9/\text{cm}^2$ 。不过这种GaN外延层已经可以满足高亮度蓝、绿色发光二极管的制造。然而GaN基激光器需要更高质量的GaN外延层, 采用多重缓冲层可以使位错密度降到 $5 \times 10^6/\text{cm}^2$ 。有关基于选择外延生长技术发展出多种改善GaN外延层质量的方法将在2.4.3节讨论。使用 $\text{NH}_3$ 、Ga和HCl为源的氢化物外延生长的GaN衬底(自支撑GaN衬底)提供了获得高质量GaN外延层的另一条重要途径。

6H-SiC衬底与GaN的晶格失配为3.5%, 与AlN几乎是匹配的, 在6H-SiC衬底上采用1000℃高温的AlN(绝缘)或AlGaN(导电)缓冲层。有关在Si上生长GaN的问题将在3.1.4.5节讨论。

2) AlN及AlGaN的生长 在AlN的MOVPE生长中需要更高的生长温度, 而不需要高的 $V/\text{III}$ 比。在蓝宝石上生长AlN首先在690℃和 $V/\text{III}=2.9$ 的条件下淀积缓冲层, 在1130℃和 $V/\text{III}=36.4$ 条件下生长外延层。1.05  $\mu\text{m}$ 和2.1  $\mu\text{m}$

的AlN层的穿透位错密度分别为 $1.1 \times 10^{10}$ 和 $5 \times 10^9$ 。 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 可以在全部组分生成固溶体, 其生长温度约为1100℃, 比GaN高。 $\text{NH}_3$ 与TMAI的预反应可能消耗TMAI使Al的并入呈现复杂情况, 即从铝优先并入到镓优先并入。预反应会造成在衬底上游AlN在反应室器壁上的淀积或在气相生成AlN纳米颗粒随气流逸出生长区。提高 $V/\text{III}$ 比, 降低反应室压力和改进反应室几何形状使反应剂尽快到达衬底, 都会因抑制了预反应从而增加铝的并入。

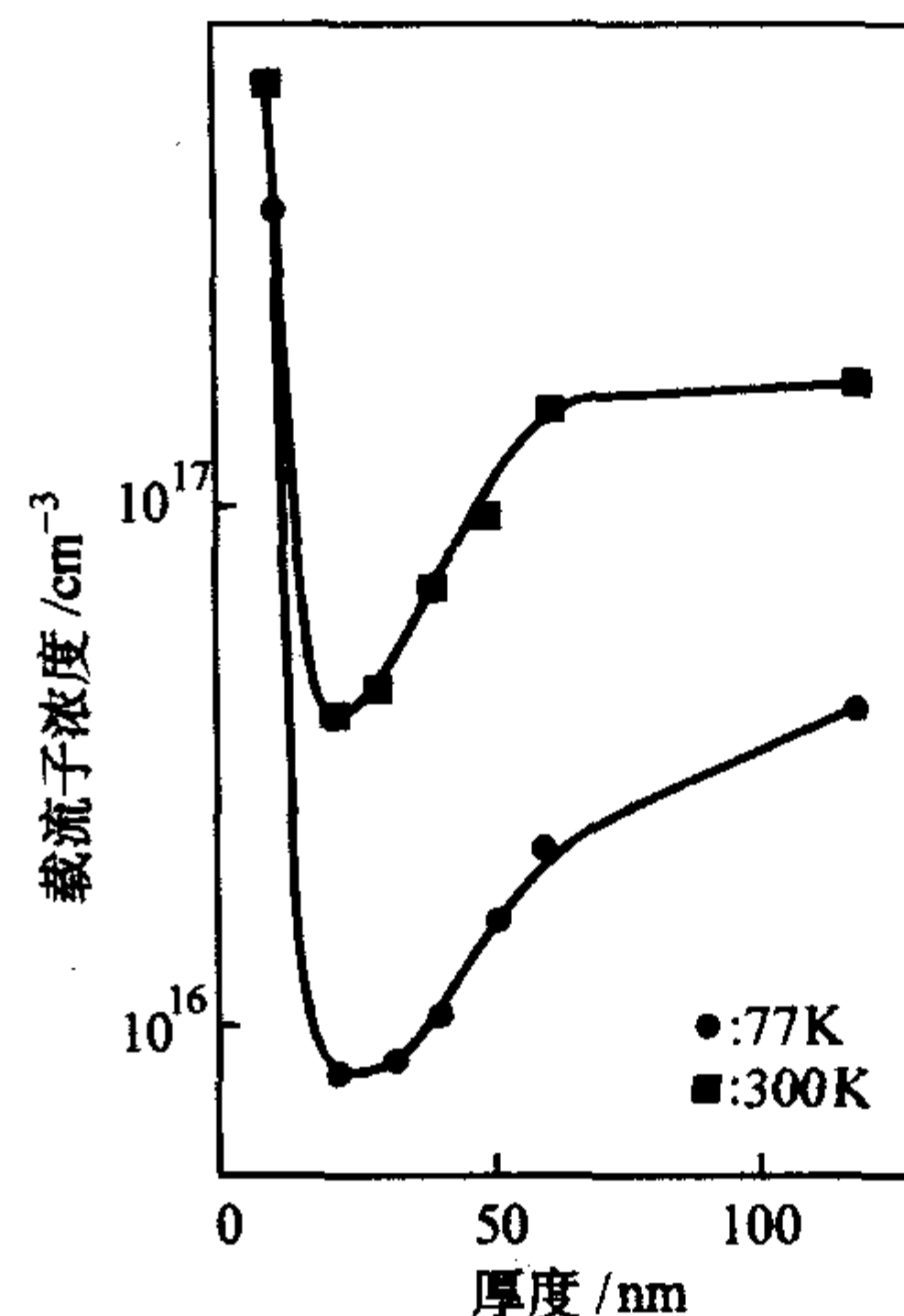


图 7.3-23 蓝宝石衬底上 GaN 外延层载流子浓度与 GaN 缓冲层厚度的关系

3) InN 及 InGaN 的生长 InN 的生长最为困难, 因为在生长温度下氮的离解压要比砷化物或磷化物的砷或磷的离解压高得多, 因此生长温度较低。InN 缓冲层生长温度为400℃, 外延层生长温度范围在500~550℃之间, 而 $V/\text{III}$ 比要高达 $2 \times 10^4 \sim 4 \times 10^6$ , 同时载气需使用 $\text{N}_2$ 而不用 $\text{H}_2$ , 才能得到InN膜。

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料系因InN与GaN的晶格常数差大, 导致在该体系中存在较大的混溶系。 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的生长主要问题是In的并入。单纯提高TMIn的分压的效果是有限的, 过高的分压会造成衬底表面出现钢滴而外延层的钢含量仍不高。生长温度对In的并入有很大影响。500℃低温生长的InGaN的质量不好, 生长温度宜选择在750~850℃之间。 $V/\text{III}$ 比需增大到 $10^4$ 。由于氢分压对In的并入效率影响很大, 同样需要使用氮载气。实验还发现In的并入随生长速度的增大而提高。

4)  $\text{Al}_y\text{In}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$  四元合金 四元合金 $\text{Al}_y\text{In}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ 因其禁带宽度和晶格常数可独立调节而引起人们的兴趣。当 $y=4.8x$ 时,  $\text{Al}_y\text{In}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ 与GaN晶格匹配。晶格匹配的AlInGaN/InGaN量子阱, 能够减小压电场并提高异质结界面质量, 从而有效提高量子阱的发光效率。该材料生长较难, 一方面是在此体系中也存在大的混溶隙, 另一方面是In的并入条件与Al的并入条件有很大不同。一般生长温度选在800~900℃之间, 使用 $\text{N}_2$ 载气和高 $V/\text{III}$ 比以利于In的并入。尽管如此,  $\text{Al}_y\text{In}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ 还是为许多光电器件, 尤其是紫外范围内高效率发光二极管、探测器开辟了新的研究方向。

5) GaN基窄带化合物 窄带隙氮化物包括GaAsN, InGaAsN和GaAsSbN等。其中InGaAsN最受人重视, 其晶格常数可以调节得与GaAs匹配。由于其能带弯曲因子很大, 在InGaAs中掺入少量N, 带边就可以落在1.3~1.55  $\mu\text{m}$ 波段, 成为制作此波段激光器的有力竞争者。 $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ 与GaAs的晶格匹配点在 $y=3.5x$ 左右。在GaAs上生长晶格匹



配的 InGaAsN 有源层, 采用 AlGaAs 盖层和 GaAs/AlAs 布拉格反射层 (DBR) 有可能制作出高特征温度 ( $T_0$ ) 的垂直腔面发射激光器 (VCSELs)。带隙约为 1 eV 的 InGaNA 还是高效多结太阳能电池中的电池材料。

此类合金生长的最大困难是 N 的并入。由于 N 的共价半径小, 导致 N 的溶解度极低。InGaAsN 的生长温度约在 500 ~ 600℃ 之间, 因此广泛使用分解温度低的有机氮源 (见表 7.3-2)。最广泛应用的 N 源为二甲基肼, 与 AsH<sub>3</sub> 相配合制备的 GaNA 材料中 N 含量已经达到 5.742% 左右, 所制备的 GaInNA/GaAs 多量子阱 PL 谱波长已经达到 1.61 μm。但是在外延材料中的杂质含量, 尤其是 C、H 和 O 的含量较高, 影响了材料的质量, 并且导致材料具有高达  $10^{17}/\text{cm}^3$  的本底空穴浓度。通常认为, 高的 C 含量可能与 DMHy 中的甲基有关。O 可能与源中杂质 H<sub>2</sub>O 有关。为了降低 C 沾污, 近来采用本身并不含有 C 的 NF<sub>3</sub> 作为 N 源。但是实验结果表明, 采用 NF<sub>3</sub> 和 DMHy 制备的 GaNA 样品中的 C 含量和本底空穴浓度并没有很大的不同, 在相同的 N/As 比时, 采用 NF<sub>3</sub> 可以获得更高的 N 含量。采用 NF<sub>3</sub> 时, In 掺入对 N 含量的影响被大大降低了。NF<sub>3</sub> 源的主要缺点是具有在位腐蚀作用, 它的应用会降低 GaN 的生长速率。

用于太阳电池的, 带隙在 1.0 ~ 1.2 eV 之间的 GaInNA 生长采用 TEGa (TMGa)、TMIn、TBAs、DMHy、DETe 和 MeCp<sub>2</sub>Mg 为源。典型的生长温度 550 ~ 580℃, 反应室压力 5 ~ 7 kPa (50 ~ 70 mbar)。[TBAs] / [III] 在 2 ~ 3 之间, [DMHy] / [TBAs] 为 5 ~ 8。生长速率约为 2 μm/h。采用 TEGa 的 GaInAsN 的空穴本底浓度为  $10^{16}/\text{cm}^3$ , 最好的器件短路电流密度已经达到 10.9 mA/cm<sup>2</sup> (AM0)。

MOVPE 生长的 (GaIn) (NA) 垂直腔面发射激光器 (VCSEL) 在 1293nm 单模连续输出, 最大输出功率在 25℃ 时为 1.4 mW, 阈电流密度为 2.5 ~ 3.5 kA/cm<sup>2</sup>。数据传输速度已经达到 10 Gbit/s。

#### (5) ZnSe 及其有关化合物

ZnSe 室温下禁带宽度为 2.7 eV, 是制作蓝光波段器件的材料之一。在 20 世纪 80 年代曾是研究的热点。采用 MBE 技术率先解决了 p-ZnSe 的生长问题, 于 1991 年就已观测到基于 ZnSe 的蓝光激射, 但是时至今日其激光器的寿命问题仍未解决。Ⅲ族氮化物发展起来后 ZnSe 的研究进入低潮。MOVPE 生长 ZnSe 时, 通常使用 DMZn 作为锌源, 而硒源可以用 H<sub>2</sub>Se 或者硒的有机化合物如 DESe。以 H<sub>2</sub>Se 和 DMZn 为源时, 生长温度多在 280 ~ 350℃ 范围内。以钼扩散提纯的 H<sub>2</sub> 和纯度为 6 个 9 的元素 Se 在位合成的高纯 H<sub>2</sub>Se 和 DMZn 为源, 在 325℃, VI/II 值为 1.75 和 40 hPa 反应室压力下得到高纯 n 型 ZnSe 层。77 K 迁移率高达 9 250 cm<sup>2</sup>/(V·s)。净载流子浓度为  $6 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ , 其 9 K 下的光荧光呈现强的近带边发射, 主峰能量为 2.795 4 eV (通常被称为 I<sub>x</sub> 线)。使用同一反应室以 DESe 取代 H<sub>2</sub>Se, ZnSe 的生长温度升高到 500℃ 左右, ZnSe 层呈高阻, 低温光荧光仍以近带边发射为主, 然而在 2.5 ~ 2.0 eV 低能侧总能观测到与深能级有关的发射。使用 DESe 的优点是它与 DMZn 没有预反应, 能得到均匀和镜面的外延层。H<sub>2</sub>Se 和 DMZn 之间在室温就会发生预反应, 因此需要分别导入反应室, 这样就很难获得大面积的均匀生长层。使用 DMZn←N (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 配位体锌源可抑制与 H<sub>2</sub>Se 之间的预反应, 并已在 350℃ 生长出 77 K 时电子迁移率为 6 455 cm<sup>2</sup>/(V·s) 的 ZnSe 外延层。Al(TMAI), Ga (TMGa) 和 Cl<sub>2</sub> (HCl) 均可用来作为 n 型掺杂剂。目前生长低阻 p 型 ZnSe 的问题尚未解决。在 I 族元素中, Li 在 ZnSe 中形成浅受主杂质, 其缺点是扩散系数太大。等电子杂质氧在 ZnSe 中产生的受主浓度太低。最有希望的 p 型杂质是 N, 在 LP-

MOVPE 中使用等离子体分解 NH<sub>3</sub>, 已使 ZnSe 中的 N 浓度提高到  $10^{17}/\text{cm}^3$ 。

II-II'-VI 型三元合金 ZnCdS 的 MOVPE 生长, 通常以 DMZn, DMCd 和 H<sub>2</sub>S 为源, Cd 的分配系数近于 1, 这与使用的 VI/II 值大于 1 有关。在 II-VI-VI' 型 ZnSSe 三元合金中, 在 VI/II 值大于 1 的条件下, 由于 S 的优先并入固相, 呈现出固-气成分的非线性关系, 并且依赖于所使用的 VI/II 比。Zn-SeTe 的情况比 ZnSSe 复杂, 因为在该体系中存在混溶隙。理论与实践均表明利用 MOVPE 技术可以生长各种组分, 包括亚稳的 ZnSeTe 外延层。

#### (6) ZnO 及其有关化合物

氧化锌 (ZnO) 为 3.37 eV 的直接带隙材料, 其晶体结构为闪锌矿类型, 具有压电效应。ZnO 已经应用于压电传感器、气敏传感器、光波导、透明电极、变阻器和 SAW 表面声波过滤器、荧光粉等方面。近年来 ZnO 在紫外和蓝光 LED 方面的应用引起人们广泛的关注。室温下 ZnO 就在紫外 (UV) 区有强激子发射, 其激子束缚能高达 60 meV, 为 GaN (24 meV) 的激子束缚能的 2 倍。MgZnO 和 CdZnO 三元合金的带隙分别大于或小于 ZnO, 因此可以用于与 ZnO 形成量子阱结构。与 GaN 相比, ZnO 的外延生长温度低, 可用湿法刻蚀加工, 又有 ZnO 单晶衬底可供进行同质外延生长等优点, 因此 ZnO 被认为是具有竞争潜力的高效紫外发光器件材料。此外, 掺入磁性杂质还有可能制造出在室温具有磁性的半磁半导体, ZnO 的强抗辐照能力预示着它在空间方面应用的潜力。

ZnO 的薄膜可以用多种方法获得, 对于光电子应用来说 MBE 和 MOVPE 是生长高质量和复杂结构外延层的主要方法。虽然已经有 ZnO 单晶衬底供应, 目前 MOVPE 生长使用的衬底多为蓝宝石或生长了 GaN 模版的蓝宝石以及 Si。运载气体可用 Ar、N<sub>2</sub> 等惰性气体, 在使用有机氧源时也可使用 H<sub>2</sub>。锌源使用 DEZn, 为了降低生长温度, 可以使用二异丙基锌 (Di-PrZn)。使用的氧源包括 O<sub>2</sub>、一氧化二氮 (N<sub>2</sub>O)、二氧化氮 (NO<sub>2</sub>)、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、丙酮 (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>)、异丙醇 i-PrOH (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH) 和特丁醇 tBuOH [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CHO] 等。目前到底使用哪种氧源更好尚待进一步研究。O<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>O 会猛烈地与 DMZn 或 DEZn 反应是其缺点, 因此它们必须分别进入 MOCVD 反应室, 但生长温度低。丙酮以及醇类则是反应能力较弱的源, 与 DEZn 组合时典型的生长温度在 400 ~ 600℃ 之间。Di-PrZn 与 tBuOH 组合使用 N<sub>2</sub> 为运载气体, 生长温度可以降低到 300℃。N<sub>2</sub>O 与 DEZn 组合的生长温度为 800℃。生长低温缓冲层和外延层生长后的高温氧气氛下退火 (800 ~ 1 000℃) 等手段也经常用来改善 ZnO 外延层的质量。未掺杂的 ZnO 外延层为 n 型 ( $10^{17}/\text{cm}^3$ ), 这与氧空位和锌间隙 (非化学计量比) 造成的自补偿本底电子有关。B、Al、Ga、In 均可以作为 n 型掺杂剂, 以得到低阻材料。然而 p-ZnO 的生长却困难得多, 首先氧空位和锌间隙等本征缺陷必须控制得很低。p 型杂质为 N、P、As 等。UDMHy 由于分解温度低, 为目前常用的 N 源。现在报道的 p-ZnO 膜的电阻率较高 (约为 100 Ω·cm), 甚至 p 型导电不稳定。用 MOVPE 方法生长出稳定的 p 型材料仍然是 ZnO 工作的首先需要解决的问题, 然后才是好的同质 p-n 结和异质结结构。ZnO 在 UV 发光器件方面仍有许多问题需要克服, 才能显现出 ZnO 材料的本征优点。

#### (7) HgCdTe

Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 是重要的红外探测器材料, 它可工作在 3 ~ 5 μm (x 约为 0.3) 或 8 ~ 14 μm (x 约为 0.2) 波段。对于 8 ~ 14 μm 的红外成像列阵器件来说, 在 1 cm<sup>2</sup> 面积上组分变化应小于 ±0.005。由于 HgTe 的生成热低于 CdTe 较多, 使得



Hg 不易并入晶体, 生长 HgCdTe 所需的 Hg 分压较高。换言之, 是在 VI/II 值大于 1 的条件下生长的。通常以元素汞为汞源, DMCD 为镉源, DETe 或 DIPTe 为碲源。直接将这三种源导入生长区以淀积 HgCdTe 的方法称为直接合金法 (DAG)。气相 Hg 分压通常为 3 030 Pa (0.03 atm) 左右, 生长温度在 400~440℃ 之间。DMCd 的少量变化也会引起固相中 Cd 含量的很大变化和生长速度的变化, 这使得组分控制十分困难。当 DMCD 分压等于或大于 DETe 分压时, 尽管存在过量的 Hg 蒸气, 也只淀积 CdTe。正是基于这一特性, 提出了一种内扩散多层工艺 (IDP)。该法是在各自最佳条件下交替生长 HgTe 和 CdTe 薄层, 例如 45 nm HgTe 层和 12 nm CdTe 层, 然后在生长温度下在位退火, 通过内扩散均匀化而得到 HgCdTe 固溶体。其  $x$  值取决于 CdTe 层和 HgTe 层的厚度比。此法大大改进了横向组分均匀性, 可以满足上述器件要求。由于 HgTe 与 CdTe 的晶格失配为 0.3%, 如果每个单层的厚度超过临界厚度 (约 150 nm), 则会在 CdTe-HgTe 界面处产生失配位错。

直接合金法不会产生失配位错, 较易满足新型器件结构需要的陡峭界面和纵向均匀掺杂。因而近年来重又引起注意。仔细设计反应室以改善衬底温度的均匀性, 精确控制各反应剂特别是 DMCD 的分压, 可在直径为 50.8 mm (2 in) 的 GaAs 衬底的 25.4 mm (1 in) 直径中心区得到  $x = 0.2 \pm 0.01$  的外延层。采用 DIPTe 为碲源, 降低生长温度到 380℃ 甚至 300℃, 或者在降低生长温度的同时降低 Hg 分压到  $5.555 \times 10^{-3}$  Pa ( $5.5 \times 10^{-8}$  atm), 均可改进 DAG 法生长 HgCdTe 的组分均匀性。低生长温度还有利于降低汞空位浓度。除了采用低分解温度碲源外, 预分解法和光辅助 MOVPE 法均可降低生长温度。由于存在汞空位, 非故意掺杂材料总呈 p 型。

表 7.3-11 GaAs 和 GaAlAs 中常用的掺杂剂

| 掺杂剂                            | 主体化合物        | 分配系数 $K$ | 温度升高   | V/III 升高 | 说明  |
|--------------------------------|--------------|----------|--------|----------|---|
| 施主                             |              |          |        |          |   |
| SiH <sub>4</sub>               | GaAs/AlGaAs  | <1       | $K$ 升高 | 无影响      | 掺杂量与 $p_{\text{SiH}_4}$ 呈线性关系                 |
| Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | GaAs         | 0.5      | 无影响    |          | 掺杂量与 $p_{\text{Si}_2\text{H}_6}$ 呈线性关系        |
| Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | GaAs         | <0.5     | $K$ 升高 |          | 低压  |
| TESn                           | GaAs         |          | 无影响    |          | 掺杂量与 $p_{\text{TESn}}$ 呈线性关系                  |
| TMSn                           | GaAs         |          | $K$ 升高 | 无影响      | 掺杂量与 $p_{\text{TMSn}}$ 呈线性关系                  |
| H <sub>2</sub> S               | GaAs/AlGaAs  |          | $K$ 下降 | $K$ 下降   | 掺杂量与 $p_{\text{H}_2\text{S}}$ 呈线性关系           |
| H <sub>2</sub> Se              | GaAs/AlGaAs  |          | $K$ 下降 | $K$ 下降   | $K_{\text{Se}} \gg K_{\text{S}}$              |
| DETe                           | AlGaAs       |          | $K$ 下降 | $K$ 下降   | $K_{\text{Te}} \gg K_{\text{Se}}$             |
| 受主                             |              |          |        |          |   |
| DEZn                           | GaAs         |          | $K$ 下降 | $K$ 升高   |   |
| DMZn                           | GaAs         |          | $K$ 下降 | $K$ 升高   | 掺杂量与 $p_{\text{MZn}}$ 呈线性关系                   |
| DEBe                           | GaAs         |          |        |          | 剧毒  |
| C <sub>2</sub> Mg              | GaAs         |          | 无影响    | 无影响      | 熔点为 27℃, 掺杂量与 $p_{\text{C}_2\text{Mg}}$ 呈线性关系 |
| DMCd                           | GaAs         |          |        |          |   |
| CCl <sub>4</sub>               | GaAs, AlGaAs |          |        |          |   |
| TMA <sub>s</sub>               | GaAs         |          |        |          | 引入受主碳   |
| 半绝缘                            |              |          |        |          |   |
| Cr (CO) <sub>6</sub>           | GaAs         |          |        |          |   |

TEIn 和 AsH<sub>3</sub> 也分别用作 n 型和 p 型掺杂剂。

1.4.2 掺杂

为了形成器件结构, 在外延生长主体化合物的同时往往要进行可控掺杂, 为此要向反应室输送含有所需杂质元素的掺杂剂。因此对半导体进行掺杂包括选择何种掺杂元素和选择何种掺杂剂。选择掺杂剂要考虑杂质元素在半导体中产生的溶解度、扩散系数、能级位置、激活率、载流子浓度与迁移率的关以及元素本身的蒸气压。同时还要考虑掺杂剂本身的热分解温度、化学活性和是否会产生因为掺杂剂吸附到反应室壁所产生的杂质记忆效应等。对同一杂质元素来说, 不同分子结构的掺杂剂其掺杂规律是不同的。非金属氢化物和金属有机化合物是使用最广泛的两类掺杂剂。影响杂质并入主体化合物的因素包括: 生长温度、生长速度、反应室压力、V/III (或 VI/II) 比、三元或四元固溶体的成分以及衬底取向等。利用二次离子质谱 (SIMS) 可以测量杂质浓度分布剖面, 用电化学 C-V 测试仪可以得到自由载流子浓度剖面, 杂质的不完全离化, 两性行为或因超过固溶度而产生的淀积, 均会使载流子浓度低于掺杂元素本身的浓度。本节仅以 GaAs、GaAlAs、InP 和 GaN 为例讨论影响杂质并入的因素及有关问题。表 7.3-11 和表 7.3-12 分别列出 GaAs、GaAlAs 和 InP 常用的掺杂剂的特性。

在生长温度下杂质元素的蒸气压力对杂质并入外延层有密切关系。例如对 GaAs 来说, C、Si、Ge 和 Sn 的蒸气压较低, 到达生长界面的杂质基本上全部并入晶格中。Zn、Cd、S 和 Se 等元素的蒸气压较高, 只有一部分杂质进入生长层, 其量由再蒸发返回气相的平衡或者由占据晶格位置的平衡所决定。



表 7.3-12 常用的 InP 中掺杂剂

| 掺杂剂  | 分配系数                   | V/Ⅲ比 | 生长温度/℃ |
|--|------------------------|------|--------|
| 施主   |                        |      |        |
| H <sub>2</sub> S                                 | 0.7                    | 24   | 638    |
|  | 2.36                   | 946  | 550    |
| H <sub>2</sub> Se                                | 9.1                    | 24   | 638    |
| DETe   | 3.6                    | 90   | 650    |
| SiH <sub>4</sub>                                 | 10 <sup>-3</sup>       |      | 600    |
| 受主   |                        |      |        |
| DMZn   | 2.8 × 10 <sup>-3</sup> |      | 600    |
| DEZn   |                        |      |        |
| DMCd   |                        |      |        |
| DECd   |                        |      |        |
| 半绝缘  |                        |      |        |
| (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Fe |                        |      |        |

在 GaAs 和其他Ⅲ-V族化合物中使用最广泛的受主杂质是锌，在 MOVPE 中以 DEZn 或 DMZn 为锌的掺杂剂。从图 7.3-24 中可以看出，生长温度升高时，GaAs 的空穴浓度急骤下降。增加气相烷基锌浓度，增大 V/Ⅲ比或生长速度均能使锌的并入增加。在生长温度和 DEZn 浓度不变的条件下 Zn 的掺杂率随 Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As 中的 Al 含量增加而减少，如图 7.3-25 所示。Zn 作为 p 型掺杂剂的缺点除了蒸气压高外还有扩散系数大，因而不利于获得陡峭结。Cd 的蒸气压比 Zn 还高，当生长室的压力下降时，Cd 的掺杂效率明显减小。Mg 的蒸气压也较高，而且由于二茂镁 (C<sub>12</sub>Mg) 对于 O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 太敏感，不易得到重复的掺杂结果。C<sub>12</sub>Mg 有强的记忆效应，造成掺杂剂剖面分布的“软开启”和严重的“拖尾”，得不到陡峭的界面。Be 是低蒸气压 p 型杂质，并且可以得到高空穴浓度 (约 2 × 10<sup>20</sup>/cm<sup>3</sup>)，但是由于 DMBE 和 DEBe 剧毒而较少被人采用。近来用碳作为 GaAs 和 GaAlAs 的 p 型掺杂剂很引人注目。碳的蒸气压极低，扩散系数小 (800℃在 GaAs 中小于 10<sup>16</sup>cm<sup>2</sup>/s)，在 GaAs 中可以产生高达 10<sup>20</sup>/cm<sup>3</sup>的空穴浓度。通常以 CCl<sub>4</sub> 或 TMAc 为源，均没有记忆效应，但 CCl<sub>4</sub> 会有腐蚀作用使生长速度降低。由于碳的原子半径较小，在重掺杂情况下会引起晶格收缩，并在厚外延层表面形成“布格状”缺陷。

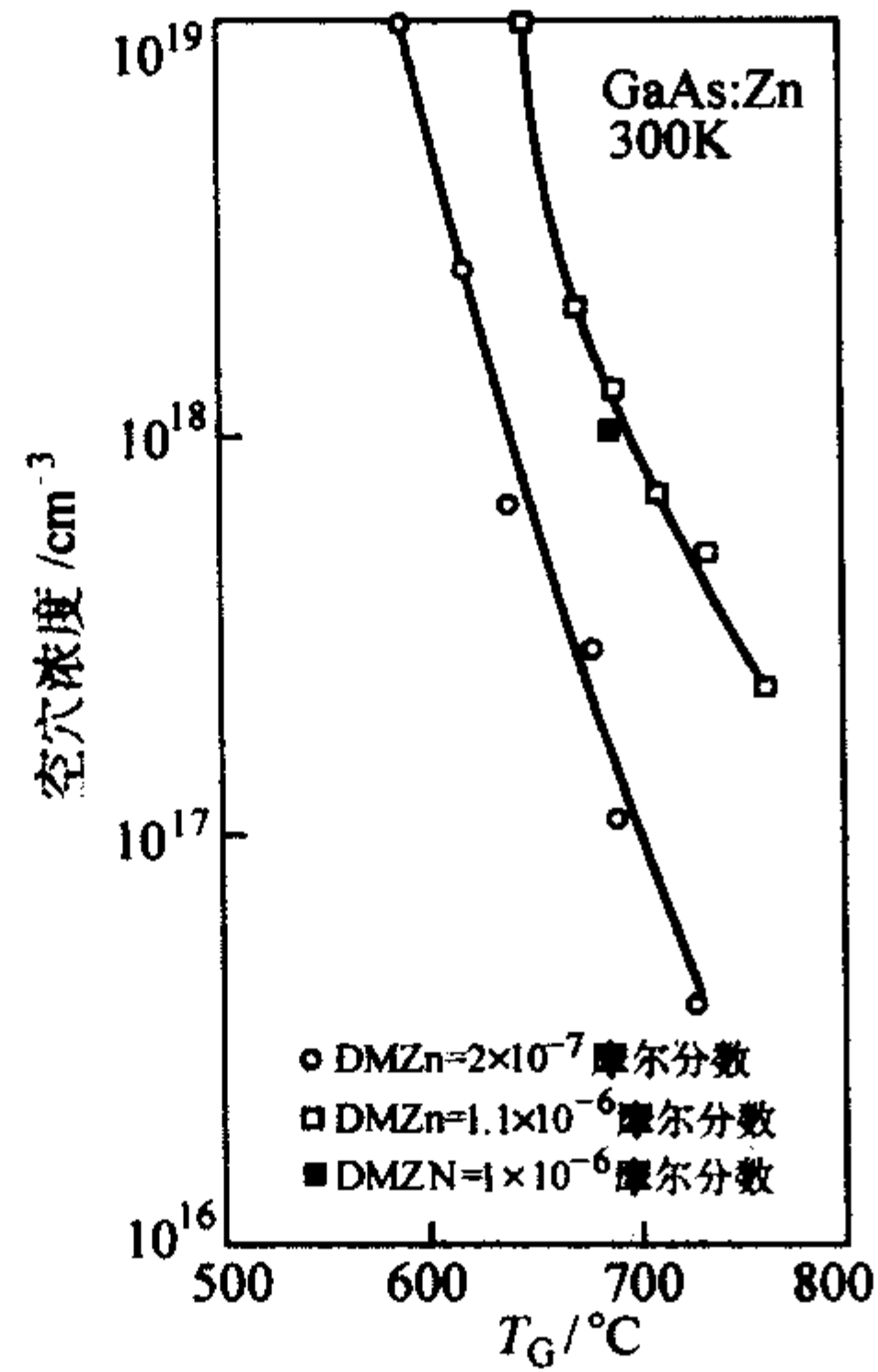


图 7.3-24 GaAs 中空穴浓度 (300 K) 与生长温度和烷基锌浓度的关系

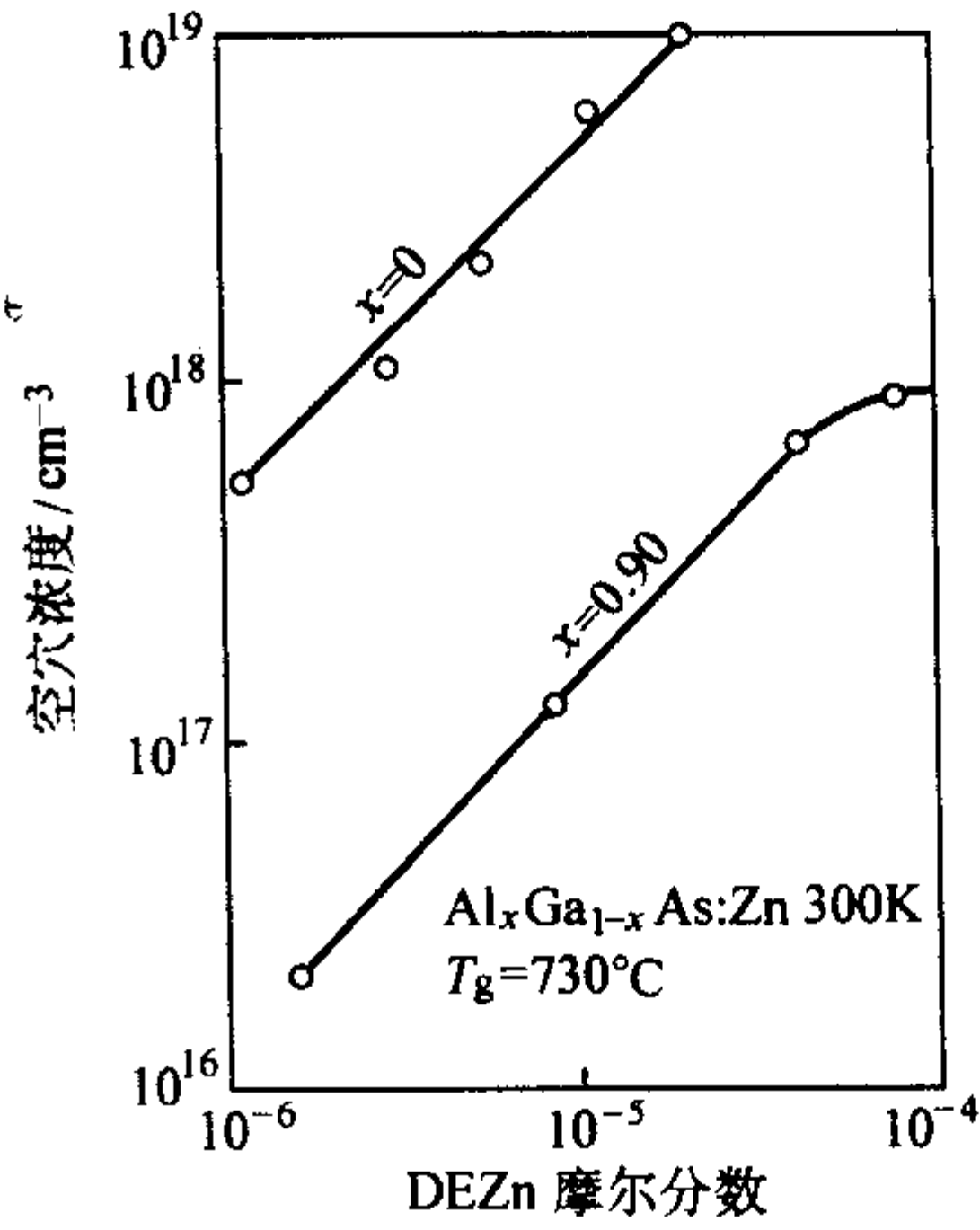


图 7.3-25 Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As 中空穴浓度 (300 K) 与 DEZn 摩尔分数和 x 值的关系

InP 的最常用 p 型掺杂剂也是 DEZn 和 DMZn，可以达到 4.5 × 10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup> 的空穴浓度。DMCd 也是 InP 的 p 型掺杂剂。用锰 (COTMn) 对 GaInAs 进行 p 型掺杂，得到了很陡峭的分布剖面。

如何获得 p 型 GaN 曾经是阻碍 GaN 器件发展的瓶颈之一，掺锌 (DEZn) 通常只得到高阻 GaN。刚生长出来的掺 Mg (C<sub>12</sub>Mg) 的 GaN 同样为高阻，因为 Mg 离子被外延层中的氢钝化。只有再经过真空电子束辐照激活或在氮气气氛中 900℃ 的退火处理激活才能呈现 p 型导电。为了获得 p 型 GaN，使用的 C<sub>12</sub>Mg 的计量有最佳值，空穴浓度已经可以达到 10<sup>17</sup>/cm<sup>3</sup> 以上，但 Mg 原子浓度远大于空穴浓度，达到 10<sup>19</sup>/cm<sup>3</sup> 以上。

在 MOVPE 生长的Ⅲ-V族半导体中，Si、Ge 和 Sn 总是起施主作用。SiH<sub>4</sub> 和 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 是较常用的掺杂剂，它们无记忆效应。当用 SiH<sub>4</sub> 掺杂时，GaAs 外延层的电子浓度随生长温度增加呈指数上升并且与衬底的取向有关，这表明 Si 的并入过程被 SiH<sub>4</sub> 在异相或表面催化分解所控制。在固定的生长温度下，电子浓度与输入的硅烷分压在低浓度时呈线性关系，当 SiH<sub>4</sub> 的摩尔分数超过 10<sup>-6</sup> 时，由于 Si 沉淀的形成电子浓度呈现饱和趋势。当使用 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 时在 600 ~ 800℃ 范围内电子浓度与生长温度无关，这可以解释为 Si 的并入是受质量运输限制的。图 7.3-26 示出上述二种硅掺杂剂在 GaAs 中的不同掺杂行为。GaN 掺 Si (SiH<sub>4</sub> 或 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) 可以得到电子浓度高达 10<sup>20</sup>/cm<sup>3</sup> 的 n 型 GaN，再增加掺杂剂的量会导致 GaN 外延层产生龟裂。H<sub>2</sub>S 和 H<sub>2</sub>Se 也是常用的 n 型掺杂剂，

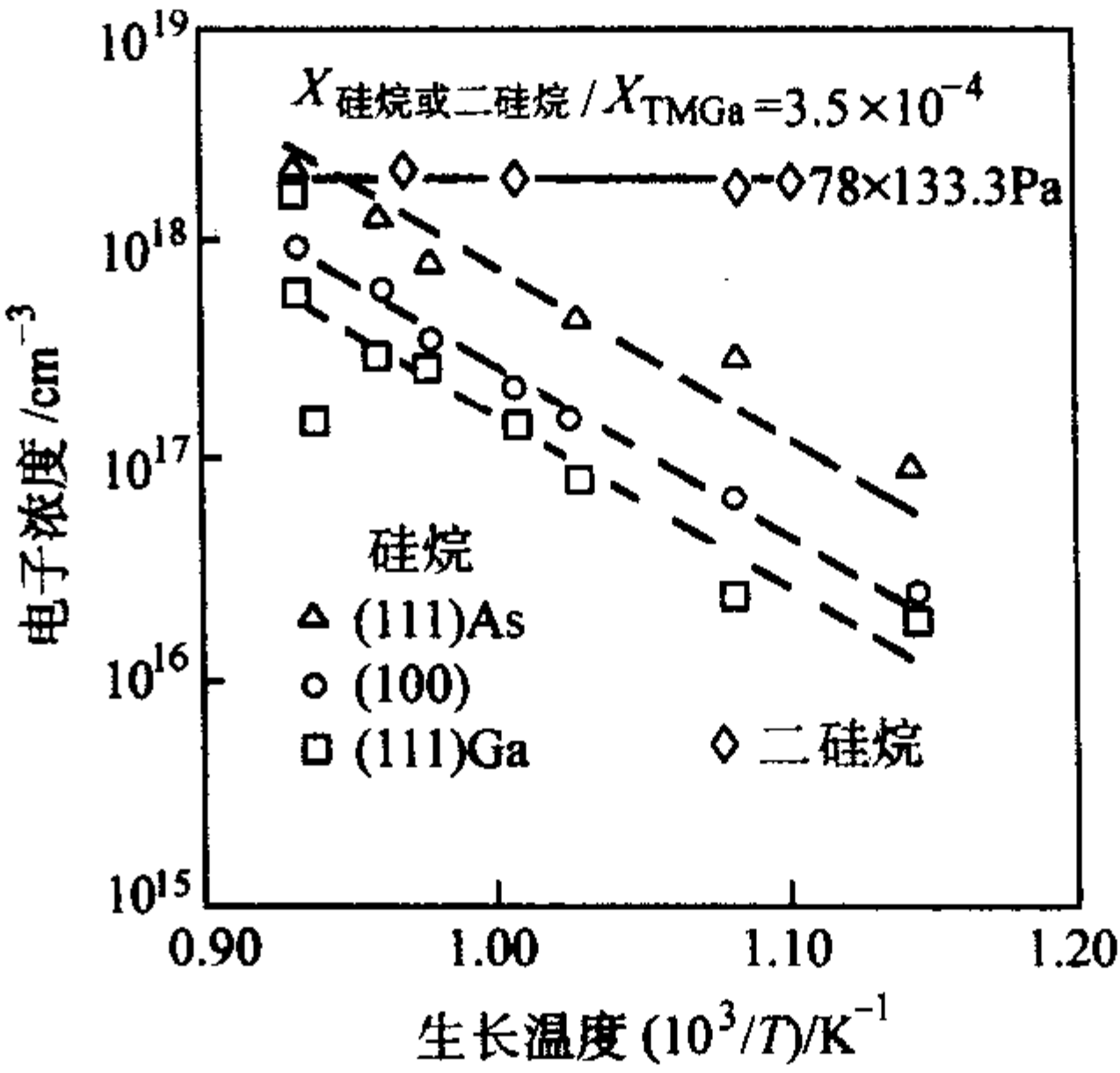


图 7.3-26 不同 Si 源、SiH<sub>4</sub> 和 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、衬底取向和衬底温度对 GaAs 中掺硅效率的影响



它们的掺入效率随生长温度升高而呈指数下降。 $H_2Se$  和  $DETe$  均有较强的记忆效应。另外, S 和 Al 在生长温度下起反应, 所以也很少用于 GaAlAs 的掺杂。

Fe 是生长半绝缘 InP 常用的掺杂元素, 可获得电阻率大于  $10^8 \Omega \cdot cm$  的外延层。通常以二茂铁  $(C_5H_5)_2Fe$  和羰基铁  $Fe(CO)_5$  为源, 前者为固态源。生长温度升高时, 外延层中铁的浓度增高。铁在 InP 中的溶解度在  $650^\circ C$  时为  $7 \times 10^{16}$  原子/ $cm^3$ , 当浓度超过此值时可能出现沉淀。Fe 虽然能产生高阻外延层, 但在掺 Fe 的 InP 上继续生长掺 Zn 的 InP 时, 发现增强了 Zn 的外扩散。这种铁激活的锌外扩散与 Zn 与 Fe 的强相互作用有关。当在器件结构上使用 InP: Fe/InP: Zn 结构时, Zn 的外扩散可能影响器件性能。

#### 1.4.3 选择外延和和横向外延生长

##### (1) 选择外延

选择外延是指仅在衬底的特定局部区域内进行外延生长。通常是利用掩膜技术实现的, 也可借助局域光激励实现无掩膜的选择外延。有掩膜的选择外延方法是在衬底上先淀积一层介电层 ( $SiO_2$ 、 $Si_3N_4$  等), 然后用光刻方法在介电层上开窗口, 由于介质表面上成核能量较高, 选择适当的生长条件使外延生长只发生在窗口区的半导体表面上。为了避免在掩膜上发生沉积, 可以采用提高生长温度、降低生长速度、降低反应室压力、增加非敷盖与敷盖面积比、在反应室中引入 HCl 腐蚀剂或采用含 Cl 的有机金属化合物等方法。从热力学的角度可以理解为: 在两种性质不同的表面共存时, 适当控制驱动生长的过饱和度, 使窗口区有适当的生长速度而掩膜上又不致发生淀积。

在 InP 上选择外延生长  $Ga_{1-x}In_xAs$  时, 发现选择生长区的外延层中的 In 含量比无掩膜的参考片上的 In 含量高, 较窄窗口宽度生长层中的 In 含量要高于较宽窗口的。进一步的实验表明, In 含量增加的程度还与窗口区的间距和窗口总面积有关。对于宽的窗口区, 边缘区的 In 含量高于中心区的 In 含量。上述这种现象在 GaAs 上选择生长 GaInP 时也观察到了。

在选择外延时, 生长速度和 In 含量的变化都说明窗口处衬底得到了额外的 III 族源的供应, 它们来自不发生沉积的掩膜区。有两种可能的机理来解释上述现象: III 族源从掩膜区到窗口区的输运时沿着表面迁移, 或者是通过气相扩散。由于这种发生在选择外延时的组分变化效应依赖于掩膜的形状, 就使得在生长晶格失配的异质结构时, 要仔细考虑掩膜的设计和选择外延生长条件。降低反应室的压力, 不但容易抑制外延层在掩膜上的生长, 也减弱了上述的组分的变化效应。

##### (2) 横向外延生长

早已发现在选择外延生长时, 在掩膜边缘可能出现过度生长, 并且发展成低指数的小平面或向横向(垂直于衬底表面)过度生长。这种在窗口外的横向外延生长(Epitaxial Lateral Overgrowth, ELO)已经用于提高 GaN 外延层晶体的质量。ELO 是在 GaN 外延层上形成条形  $SiO_2$  掩膜窗口, 然后在适当条件下进行选择外延生长, 当窗口区生长出的 GaN 薄膜厚度超过掩膜层厚度时, 外延层会在继续垂直生长的同时在掩膜层上进行横向生长, 随后相邻的生长面相互连接, 最终又融合成新的平面。利用  $SiO_2$  掩膜阻挡穿透位错的传播和位错弯曲来降低 ELO 外延层中的位错。图 7.3-27 显示在  $SiO_2$  上方的翼区穿透位错密度明显减少。ELO 方法可以使位错密度降至  $10^6 cm^{-2}$  量级。1997 年, Nakamura 利用横向外延技术成功地制备出了寿命超过 10 000 h 的 GaN 蓝光激光器, 并在此基础上实现了器件的商品化。现在, 横向外延生长技术已经成为 GaN 基激光器制备的关键技术, 多种衍生

技术也已经出现。如悬垂外延生长、无掩膜横向外延和微区横向外延等。

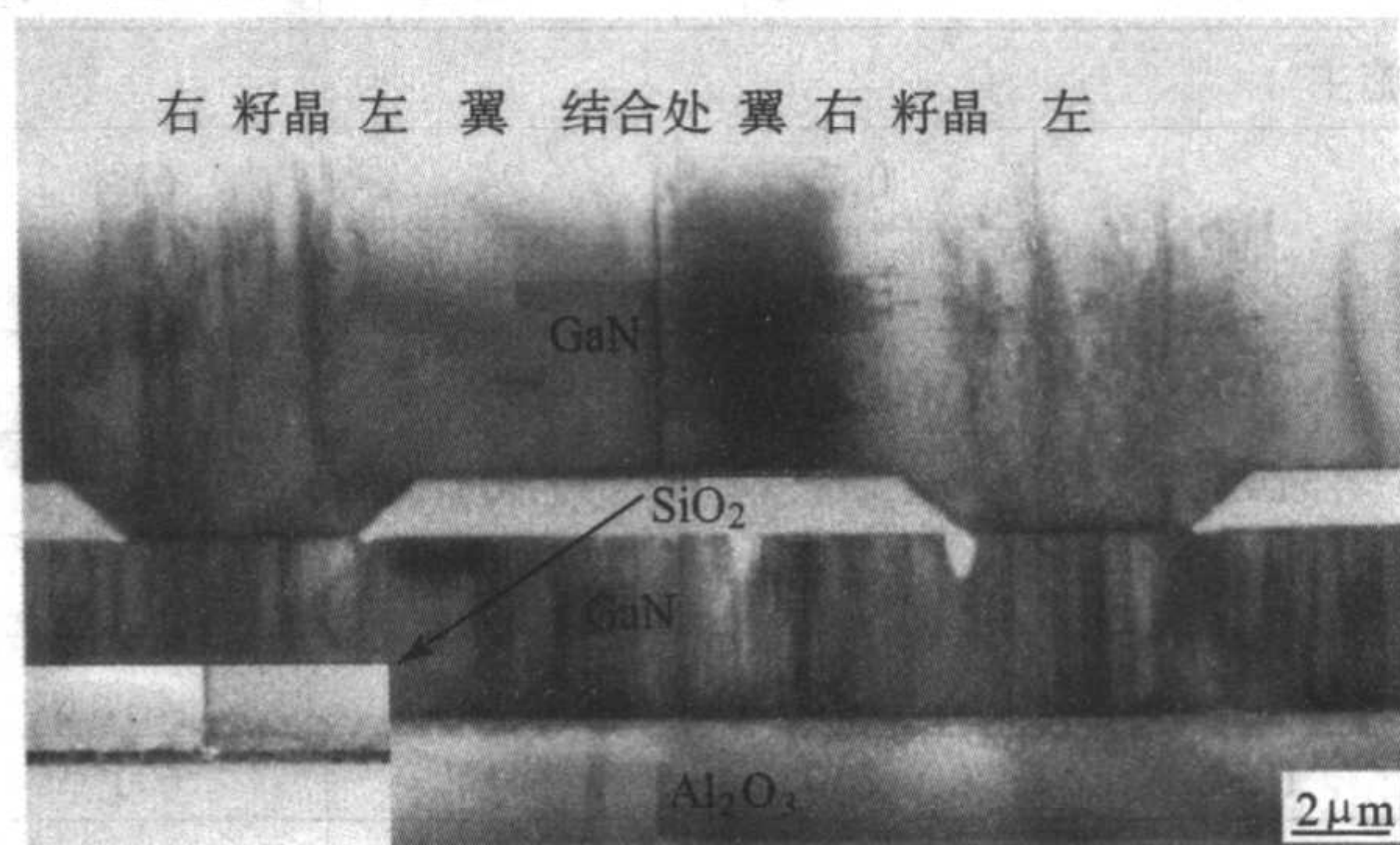


图 7.3-27 在蓝宝石上生长 ELO-GaN 样品剖面的透射电子显微像

图中示出籽晶区和翼区。左和右分别表示籽晶区和翼区的左、右界面, 也标出两翼的结合处。注意在籽晶区有高密度穿透位错, 在结合处的位错和结合处两侧衬度不同。插图示出界面粗糙度和  $SiO_2$  界面形成的小空洞。

#### 1.4.4 超晶格、量子阱及量子点结构的生长

量子阱(QW)和超晶格(SL)结构需要生长层厚为纳米级乃至单分子层(ML)的薄层。原则上讲, 利用调节生长速度和控制生长时间就可以获得所需要的任意厚度的薄层。实际上 MOVPE 所能生长的薄层厚度被异质界面质量所控制。界面质量包括平坦度、组分变化的陡峭度和界面缺陷密度等。

界面平坦度不仅与衬底取向和表面制备有关, 而且与外延层的生长成核机构有关。一般而言, 层状生长(二维成核)易得到平坦的界面, 而岛状生长(三维成核)会使表面粗糙化。成核机构取决于形成异质界面的两种材料自身的性质以及生长条件。

异质结组分的陡峭度则受到下列因素的影响。首先是生长界面的气相成分能否突变。生长系统中的死空间、反应室内的涡流、器壁和基座表面的吸附效应均可造成反应剂的储存或记忆效应, 都会影响气相成分的突变。除了气体输运系统和反应室的设计以外, 生长条件, 特别是那些影响换气速度和产生涡流的总气体流速、反应室压力、生长温度等也是影响气相成分突变的重要因素。为了改善异质界面的陡峭度而广泛采用的技术是“生长中断”, 即在生长相邻层时中断生长若干秒, 以等待气相成分完全改变。其次是新的气相与原来固相最顶层几层原子之间是否会发生交换反应也是原因之一, 这与材料本身的化学性质和生长异质结构中进入反应室的反应剂的顺序有关。第三是异质结生长后固相中的内扩散, 这主要与生长温度有关。目前有关内扩散影响的研究结果报道尚少。本节将以几个典型材料系为例着重讨论生长中断与气体开关顺序对异质界面的影响。

##### (1) GaAs/GaAlAs QW 和 SL

生长 GaAs/GaAlAs 量子阱只需要切换 Al 源。如前所述, 由于生长 GaAs 的温度与 GaAlAs (包括 AlAs) 的最佳生长温度不同, 为此需在不同的温度下生长。例如在  $650^\circ C$  下生长 GaAs, 在  $700^\circ C$  下生长 GaAlAs。调整温度时中断生长。也可以在统一的折中的生长温度下生长。在生长超晶格时, 为了便于精确控制层厚, 往往在恒定的生长温度下生长。

Duipis 在  $750 \sim 780^\circ C$  和 6 s 的界面生长中断条件下生长  $GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs$  ( $0.23 < x < 0.30$ ) 的 QW 结构, 其阱宽为 6~28 ML, 在 4.2 K 光荧光谱的半高宽(FWHM)已达到 6~4 meV。

##### (2) GaInAs(P)/InP QW

GaInAs(P)/InP QW 材料的发射和接收波长由于量子尺



寸效应可以从  $1.6\ \mu\text{m}$  一直改变到  $1.1\ \mu\text{m}$ , 覆盖了长波长光纤通讯的  $1.3\ \mu\text{m}$  和  $1.55\ \mu\text{m}$  两个窗口, 是近年来研究得较多的材料系。生长 GaInAs/InP QW 要比生长 GaAs/GaAlAs QW 材料困难得多。一方面要求精确控制势阱  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  组分使之与 InP 晶格相匹配, 以避免界面处产生失配位错。TMIn 在反应室内沿气流方向的耗尽引起外延层厚度以及组分的不均匀, 使 GaInAs 层的组分控制变得困难。另一方面在生长异质界面时要同时切换进入反应管的 III 族和 V 族的反应剂。由于 V 族大量过量 ( $\text{V}/\text{III} \gg 1$ ) 和生长层中 V 族元素容易挥发, 使得异质结两个 V 族元素的突变不容易实现。如果不采取生长中断, 在界面处可能出现 InAsP 或 GaInAsP 的夹层。图 7.3-28 示出量子阱结构生长时的气体开关顺序。其中  $t_{1B}$  为 InP 暴露在  $\text{AsH}_3$  气氛中的时间, 如果  $t_{1B} = 0$ , 则反应室内的  $\text{PH}_3$  将进入 GaInAs 阱中, 对于好的反应系统,  $t_{1B} = 0.5\ \text{s}$ , 就可以消除  $\text{PH}_3$  的存储效应。过长的  $t_{1B}$  则发生 P/As 的交换反应, 使已生长的 InP 顶层转变为 InAsP。为了得到好的 GaInAs 表面,  $t_{2A}$  不能为 0, 否则出现 GaInAsP 夹层, 使界面变得粗糙。如果  $t_{2A}$  为 0, As 则进入 InP 势垒层, 使有效阱宽增加, 光荧光波长向长波方向移动。至此我们可以看出 InP  $\rightarrow$  GaInAs 界面与 GaInAs  $\rightarrow$  InP 界面是不同的。

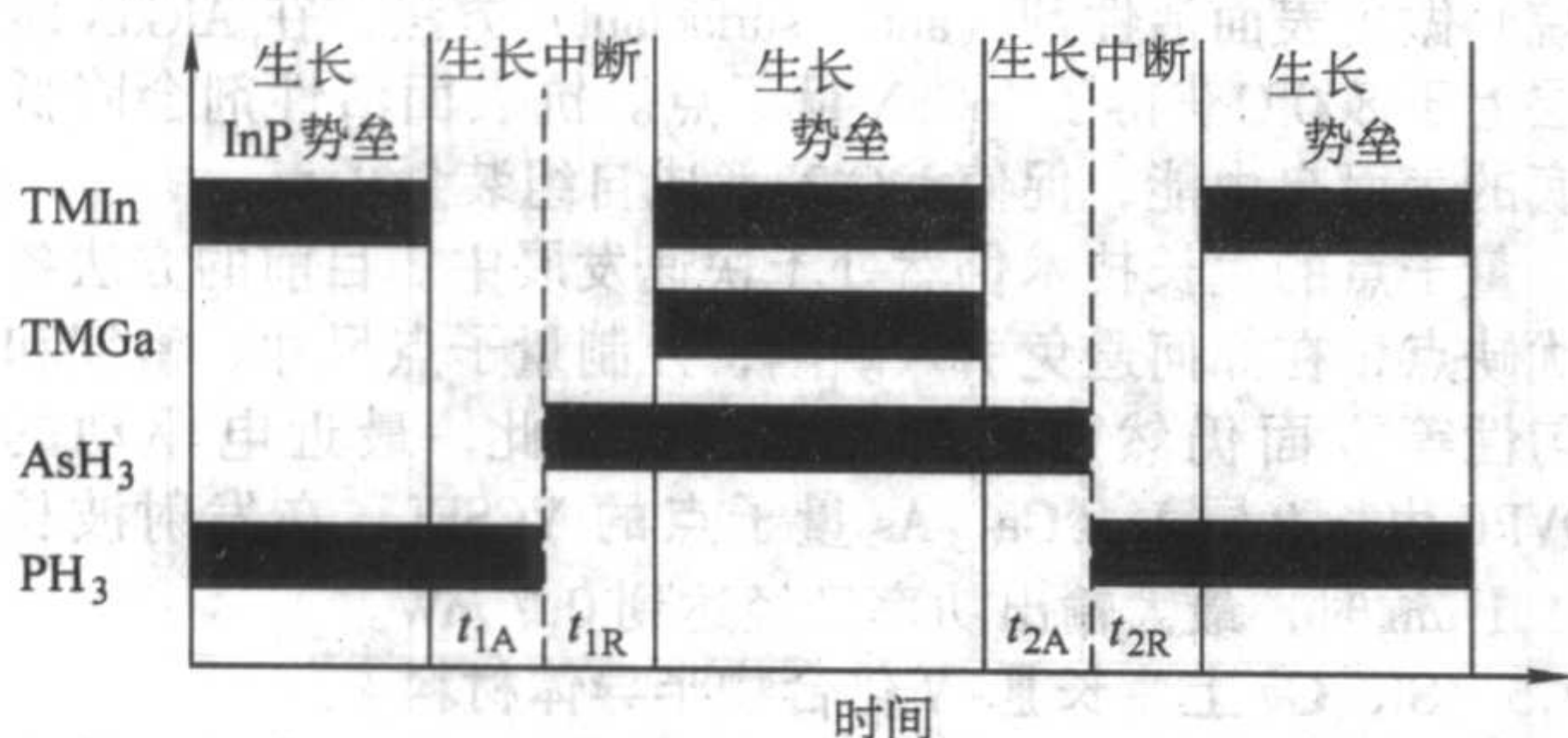


图 7.3-28 气体开关顺序示意图  
水平粗实线表示该种气体通入反应室

图 7.3-29 示出具有四个单量子阱的 GaInAs/InP QW 结构的光荧光谱。这些阱的生长时间分别为 1 s, 2.5 s, 5 s 和 10 s, 曲线 A 为连续生长的样品, B 为  $t_{1A} = t_{1B} = t_{2A} = t_{2B} = 0.5\ \text{s}$  的情况。显然在最佳生长中断情况下, PL 峰的半高宽比连续生长的要窄, 同时峰的位置也不同。在薄阱宽的 PL 谱中, 时常观察到双峰或三峰对应于一个阱的现象。这归因于量子阱厚度的单层张落。

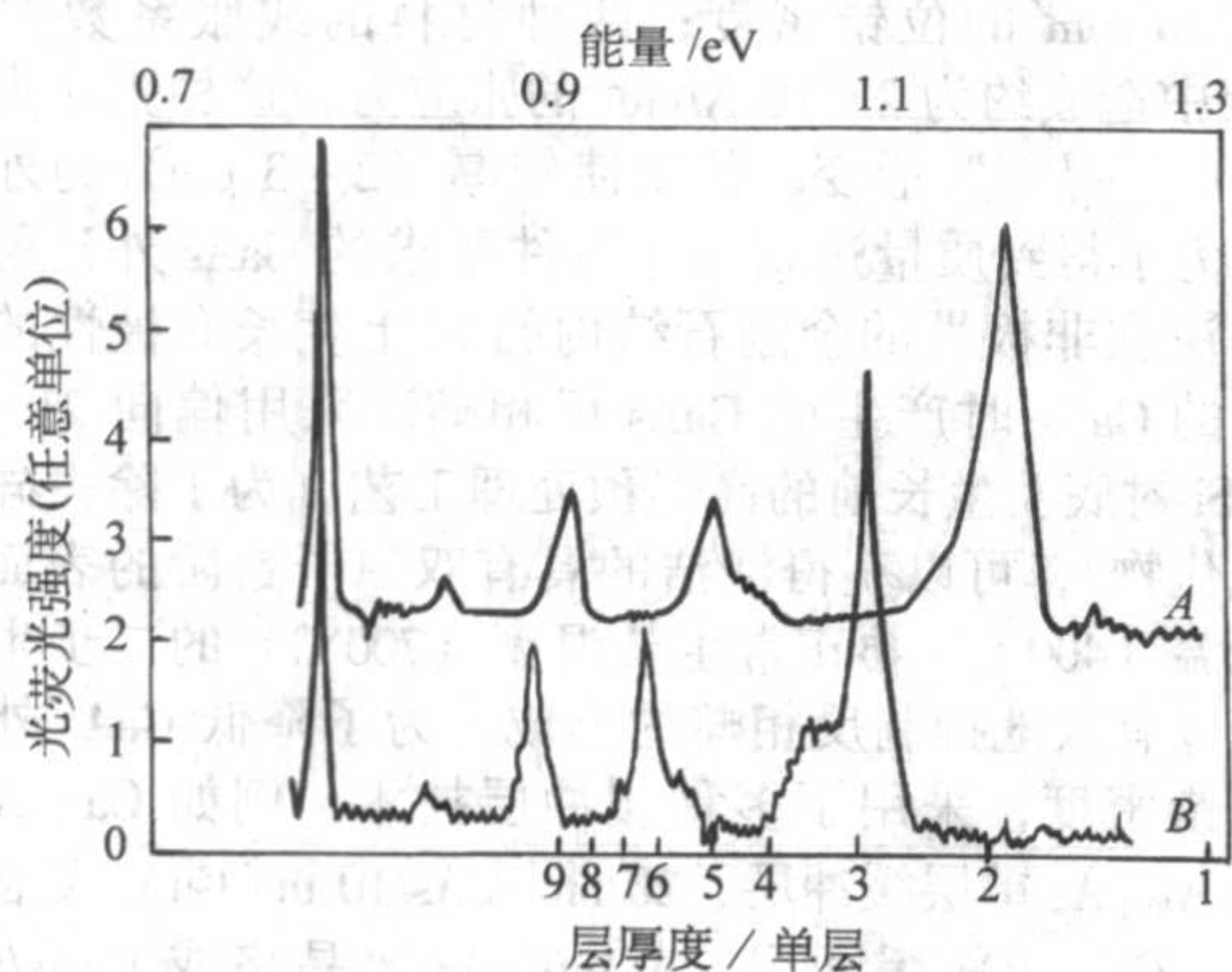


图 7.3-29 两个 InGaAs/InP 四量子阱和参考层样品的 4 K 光荧光谱

A—连续生长; B—在每个异质界面均生长中断

除了界面组分梯度层以外, 另一种偏离理想原子级平坦的情况是界面粗糙度。原则上界面晶体生长可以有三种情况: 二维核化 (2-D) 的层状生长, 三维核化的岛状生长

(3-D), 生长中断可能使岛状生长的表面重排而变得平滑 (3-D-平滑)。图 7.3-30 示意地表示出这三种生长机构与生长中断对异质结构界面的综合影响。图 7.3-31 则给出对应的 PL 谱与生长时间 ( $t_g$ ) 的关系。二维成核不论有无生长中断和三维成核加生长中断时平滑效应均形成包含原子台阶的平坦界面。因此 PL 谱峰值随生长时间是不连续变化的。3-D 成核或没有中断生长均使界面粗糙, PL 峰位置随生长时间则是连续变化的。对于 GaInAs/InP QW 的生长机构, 从上述模型推断, 在  $640 \sim 610^\circ\text{C}$  时, 在  $0.9\ \mu\text{m/h}$  到  $2.4\ \mu\text{m/h}$  的生长速度范围内, GaInAs/InP 呈现 2-D 成核情况; 然而在  $6.3\ \mu\text{m/h}$  的高生长速度并且没有生长中断情况下, 此时 PL 峰值位置随生长时间连续变化。而在两个界面都采用生长中断时, PL 峰又呈非连续变化。这与 3-D 平滑生长机构的推论符合。这项研究还表明, 对“体”外延层测得的生长速度适合于超薄层生长。

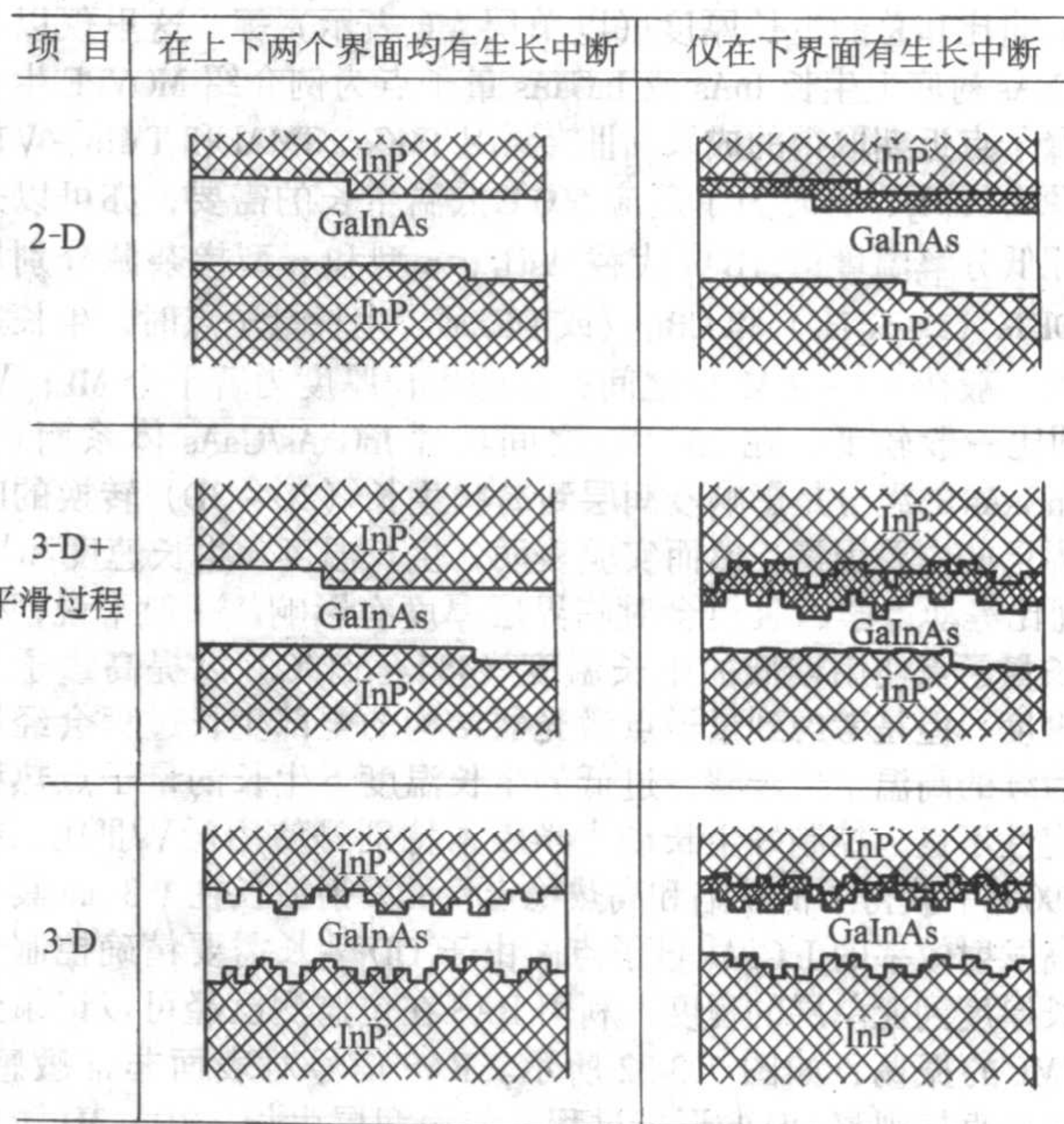


图 7.3-30 2-D, 3-D, 3-D 带重排生长机构与生长界面结构示意图

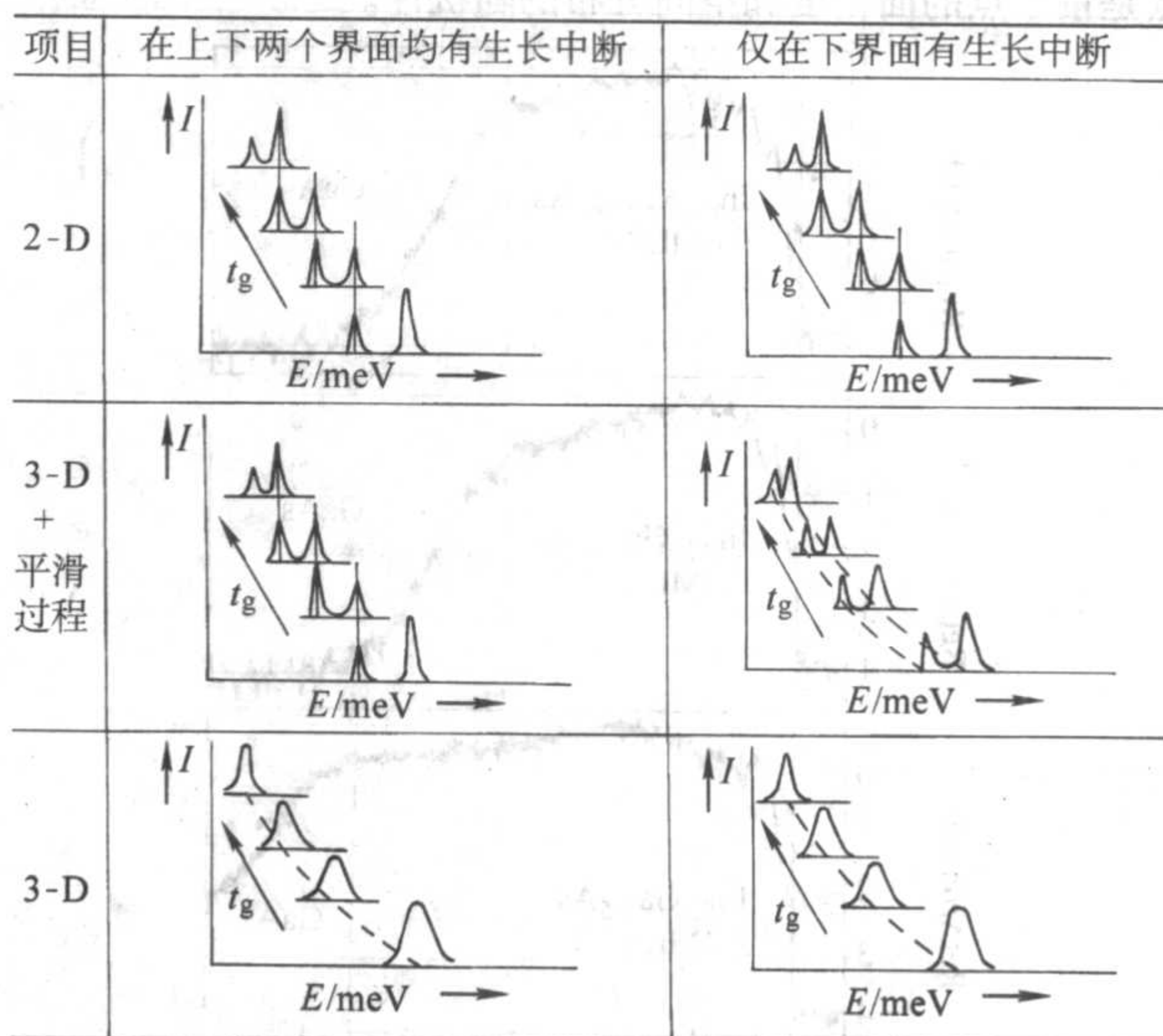


图 7.3-31 在两个界面均有生长中断和在上界面没有生长中断的 2-D 与 3-D 生长的界面结构对光荧光谱的影响

### (3) MOVPE 生长量子点结构

量子点具有量子尺寸、量子隧穿、库仑阻塞、量子干



涉、多体关联和非线性光学效应明显,及其在微电子、光电子器件、超大规模集成电路和超高密度存储以及量子计算等方面的潜在应用优势。例如理论上来说,以量子点为有源区的半导体激光器比量子阱激光器有更低的阈值电流密度、更高的特征温度和微分增益。量子尺度微结构在光电子和微电子集成器件方面的应用依赖于对结构参数的控制能力,包括尺寸、尺寸分布、材料组分以及它们的空间位置。如何实现无缺陷量子点的形状、尺寸、面密度、体密度和空间分布有序性的可控生长,是材料科学家追求的目标和关注的热点。

用 MOVPE 方法生长量子点结构有多种工艺。目前用 MOVPE 生长量子点 (QD) 的主要方法是基于 S-K 生长模式的自组装方法。在生长量子点时我们关心量子点的密度、尺寸和其发射波长、强度等光学特性。影响量子点的因素很多,基底材料与量子点的晶格失配程度、生长温度、生长速度、V/Ⅲ比和总的生长厚度(以单层 ML 表示)等。这里仅以在 GaAs 衬底上生长 InAs 或 InGaAs 量子点为例介绍 MOVPE 生长量子点近期取得的成果。Ⅲ族源用 TMGa, TMAI 和 TMIn。V 族源为 AsH<sub>3</sub>, 有时为了适应 500℃ 低温生长的需要,亦可以采用低分解温度的 TBAs 代替 AsH<sub>3</sub>, n 型和 p 型掺杂源分别用 DETe (或 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) 和 CBr<sub>4</sub> (或 DEZn)。生长量子点时,生长速度一般在 0.1~2 ML/s 之间;总的生长厚度为若干个 ML; V/Ⅲ比一般较低,在 20~80 之间。对 InGaAs/GaAs 体系而言,InGaAs 的组分是影响浸润层到岛状生长 (2D-3D) 转换的临界层的主要因素。然而实验表明,生长温度、生长速度和 V/Ⅲ比等动力学因素也会对临界层厚度有影响。一般来说,生长量子点使用较低的生长温度 (480~550℃) 以提高量子点密度。但是考虑到量子点激光器结构的全部生长过程会经历后续的高温生长步骤,过低的生长温度下生长的量子点热稳定性不良。控制好生长动力学因素特别是使用低 V/Ⅲ比,在 590℃ 下获得了低缺陷和高热稳定性的发射波长在 1.3 μm 具有高发射效率的 InGaAs 量子点。由于 QD 生长需要精确控制生长厚度到亚单层的程度,利用 RAS 在位监测已经可以记录到 1ML 的振荡,如图 7.3-32 所示。RAS 信号对表面非常敏感,可以直接观察 QD 的形成过程,如浸润层生长,2D-3D 转换和生长盖层后表面形貌再平滑等。上述自组装方法的主要缺点是量子点的面密度和空间分布的随机性。

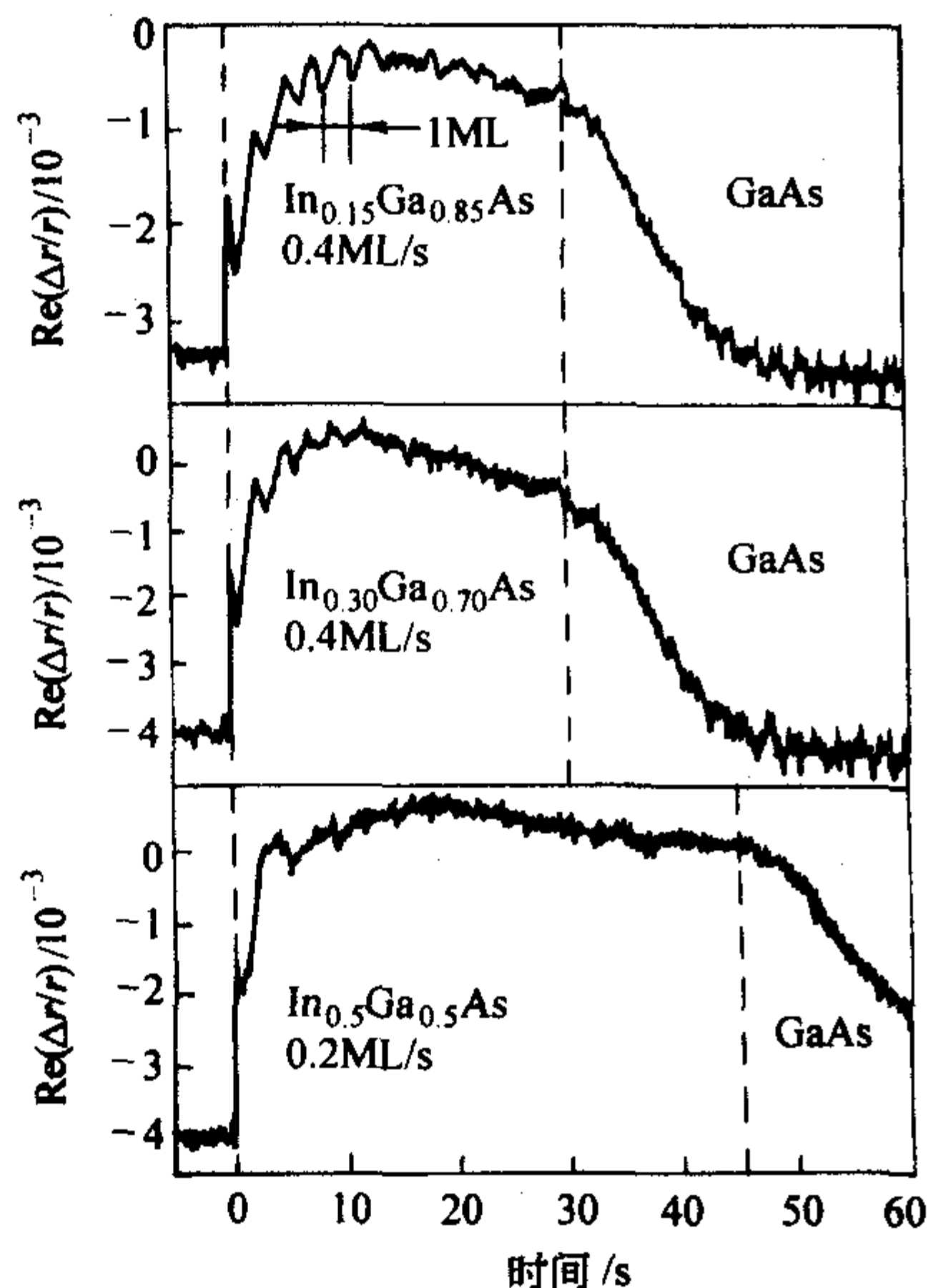


图 7.3-32 当在 485℃ 生长含有不同 In 含量的 InGaAs/GaAs 外延层时记录到的在 2.6 eV 处的 RAS 信号

另一种方法是首先生长量子阱材料,然后用高分辨电子束曝光法和湿法或干法刻蚀或聚焦离子束注入隔离制备量子点,即微结构生长后进行微细加工制备技术。这种方法的突出优点是量子点的形状、尺寸、密度和空间分布的有序性的可控。但加工中产生的表面、界面损伤和杂质污染等仍然常使其器件性能与理论预言值存在差异,如降低电子-空穴复合效率而使得发光不强。

采用微细加工后再进行微结构自组装生长技术可以改善对量子点面密度和空间分布的控制,不过目前得到的面密度较低。首先利用物理或化学方法淀积和刻蚀技术,在特定的衬底上制备具有空间有序的纳米尺度的掩膜图形或可转移到特定衬底上的模版,然后在未被掩蔽的衬底部分进行选择性外延,或用离子束轰击等方法对暴露的衬底进行加工,形成外延生长的择优成核位置,从而实现量子点生长位置的控制。例如,使用刻蚀方法在衬底上制备 V 形槽,利用不同晶面生长速度各向异性形成在位掩埋结构来制备所需的量子点(线)结构;在衬底上预先采用选择外延方法在局部淀积亚临界层,然后剥去掩膜再进行第二次生长。于是在有预淀积层的地方会先达到 3D 临界层并生长出量子点。

InGaN 量子点的生长也是研究的热点。采用 Si (四乙基硅烷) 做抗表面活性剂 (anti-surfactant) 方法,在 AlGaIn 缓冲层上于 800℃ 获得了 InGaIn 量子点。抗表面活性剂会降低衬底的表面自由能,促使 InGaIn 形成自组装量子点。

量子点的生长技术仍然处于快速发展中。目前的方法各有优缺点,在如何避免引入缺陷,控制量子点尺寸、密度和均匀性等方面仍然面临挑战。尽管如此,最近电驱动的 MOVPE 生长 9 层 In<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>As 量子点的 VCSEL,在发射波长为 1.1 μm 时,最大输出功率已经达到 0.7 mW。

#### 1.4.5 Si、Ge 上生长Ⅲ-V 化合物半导体材料

在 Si 上外延生长 GaAs、InP 和 GaN,提供了将硅和化合物半导体两者的优点结合起来的诱人前景。Si 衬底尺寸大、价廉,可以降低外延生长成本。Si 衬底优越的散热性能可以提高器件特性。对比硬度大、导热差的绝缘蓝宝石衬底,导电的 Si 上 GaN 可以提高 LED 管芯的数量,简化衬底减薄等加工工艺,降低 LED 器件制作成本。然而 Si 与Ⅲ-V 半导体两者的晶格失配和热失配会在外延层中造成高密度位错和龟裂。研究如何降低位错密度和防止出现龟裂是获得器件级外延层的关键。

Si 和 GaAs 之间 4.1% 的晶格失配会在 GaAs 外延层中引起高达 10<sup>7</sup>/cm<sup>2</sup> 的位错密度;两种材料的线胀系数差会在 GaAs 层中造成约为 2×10<sup>4</sup> N/cm<sup>2</sup> 的张应力,这种张应力可造成片子的“弓形”形变,甚至使较厚 (2~3 μm) 的外延层龟裂。为了得到质量达到制作器件要求的 GaAs 外延层,还必须解决在非极性的金刚石结构的 Si 上生长有极性的闪锌矿结构的 GaAs 时产生的 GaAs 反相畴。采用偏向 2°~4° 的 (100) Si 衬底及生长前的高温预处理工艺 (为了除去硅表面天然氧化物),可以获得清洁的具有双原子台阶的表面,配合先低温 (400℃) 再正常生长温度 (700℃) 的二步生长工艺,可以有效地抑制反相畴的形成。为了降低 GaAs 外延层中的位错密度,采用了多种缓冲层技术。例如 Ga<sub>0.7</sub>Al<sub>0.3</sub>As 或 Ga<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>As 单层缓冲层,20 nm AlAs/10 nm GaAs 复合缓冲层, Si<sub>0.04</sub>Ge<sub>0.96</sub>/Ge 缓冲层, AlAs/GaAs 超晶格或 GaAs/GaAsP 应变层超晶格缓冲层等等。使用多重超晶格缓冲层和热循环退火技术,即在 Si 上先生长二组 GaAs/GaAsP 应变层超晶格,再生长一组 AlAs/GaAs 超晶格,在超晶格之间为 0.5 μm 厚的 GaAs 层,这样得到的 GaAs 外延层的位错腐蚀坑密度降低至 10<sup>5</sup>/cm<sup>2</sup>。实验表明,热应力造成的龟裂经常发生在生长缺陷上,使用双室 MOVPE 系统,在第一生长室中仅作 Si 片表面清洁处理,在第二生长室进行外延生长,大大降低了表面



缺陷密度,使应力分布均匀,即使外延层厚度达  $5\text{ }\mu\text{m}$  也不发生龟裂。降低生长温度和使用  $\text{GaF}_2$  或  $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{F}_2/\text{GaF}$  层作为缓冲层也可以降低热应力。在 Si 上生长  $\text{GaAs}/\text{GaAlAs}$  双异质结 (DH) 激光器,由于有源区中位错密度高而很快退化,激光器寿命仅为数十小时。然而 Si 上生长的  $\text{GaAs}$  层应用于多数载流子的 MESFET 和 MODFET 器件已经取得了初步结果。

$\text{GaN}$  与 Si (111) 衬底的晶格失配为 20% 将产生大量的位错。Si 与  $\text{GaN}$  之间的热失配高达 56%, 在生长完毕后的降温过程中, 外延层将承受很大的张应力, 在外延层中会产生龟裂。Si 衬底上生长  $\text{GaN}$  时,  $\text{NH}_3$  容易与衬底 Si 发生反应而在衬底表面形成非晶态的  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 影响  $\text{GaN}$  的生长质量。金属 Ga 与衬底 Si 之间也有很强的化学反应, 将对衬底产生固溶而破坏界面。此外由于 Si 是非极性半导体, 在其上生长  $\text{GaN}$ 、 $\text{AlN}$  或其他极性半导体时将会产生一些与化合物极性相关的问题。采用合适的缓冲层是解决 Si 衬底生长  $\text{GaN}$  时晶格失配、Si 扩散和极性问题的有效手段, 同时在一定程度上也可以缓解薄膜中的应力。为此人们尝试过许多方法, 如多孔 Si、多晶  $\text{GaN}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{AlAs}$ 、 $\text{GaAs}$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{HfN}$ 、 $3\text{C-SiC}$ 、 $\text{AlN}$  等, 还有  $\text{AlGaIn}/\text{AlN}$ 、 $3\text{C-SiC}/\text{AlN}$  等复合缓冲层。其中  $\text{AlN}$  结果最好。

解决  $\text{GaN}$  外延层压应变造成的龟裂的主要方法包括: ①生长一个组分渐变或梯度变化的  $\text{AlGaIn}$  压应力缓冲层来补偿热失配造成的张应力。例如采用 5 个梯度的  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  层,  $x$  值分别为 0.87、0.67、0.47、0.27 和 0.07。结果表明, 龟裂密度由  $2 \times 10^{-2} \mu\text{m}/\text{mm}^2$  减到  $3 \times 10^{-3} \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$  (定义: 单位面积的龟裂线长度为龟裂密度), 且光学特性也有较大提高。②插入 10 个周期的  $\text{AlN}$  (3 nm) /  $\text{GaN}$  (4 nm) 超晶格插入层,  $\text{GaN}$  外延层的张应变减少, 总厚度为  $0.9 \sim 2.5 \mu\text{m}$  时表面无龟裂。位错密度随厚度变化从  $1 \times 10^{10}/\text{cm}^2$  降低到  $2.5 \times 10^9/\text{cm}^2$ , PL 谱  $\text{I}_2$  峰半宽度为 6 meV (10 K), X 射线摇摆曲线半宽为  $500''$ 。③插入低温  $\text{AlN}$  层和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  层也可以有效地控制  $\text{GaN}$  外延层的应力, 并且降低位错密度。张应力和位错密度都随着插入层数量的增加而减少, 也是目前解决 Si 基  $\text{GaN}$  龟裂的最简单的方法。④利用选择区域外延 (SAG) 方法, 把  $\text{GaN}$  外延层限制在没有隐蔽膜的区域中生长, 形成分立的窗口, 裂纹则仅会产生在留下的通道中, 从而释放整个外延层中的张应力。利用该方法可实现 X 射线摇摆曲线  $\text{GaN}$  (0004) 半宽为  $388''$ 。⑤图形衬底方法。这种方法与 SAG 的区别是直接在 Si 衬底上刻蚀一定深度的图形, 在图形之间的 Si 衬底上生长的  $\text{GaN}$ , 通过横向外延合并, 在外延层下面形成中空结构, 从而释放应力。悬挂外延 (pendeo) 生长也属于这种结构。将几种方法综合在一起使用可以达到更好的效果。目前在 Si 上生长的  $\text{AlGaIn}/\text{GaN}$  FET 和多量子阱蓝光 LED 特性正在不断提高。

与 Si 同是 IV 族半导体的 Ge 与  $\text{GaAs}$  晶格常数差仅为 0.08%, 与  $\text{GaAs}$  相比 Ge 衬底具有便宜、机械强度高、衬底直径大和位错密度低等优点。利用锗机械强度高特点, 可以减轻太阳能电池重量, Ge 还可以成为  $\text{GaInP}/\text{InGaAs}/\text{Ge}$  多结太阳能电池的底电池以提高电池效率, 这对于空间应用有重要价值。在非极性的 Ge 上生长极性  $\text{GaAs}$  会遇到反相畴问题, 采用向 (110) 偏  $3^\circ \sim 6^\circ$  的 (100) Ge 衬底, 配合较高 V/III 比等适当的生长条件, 可以完全抑制反相畴的产生。尽管 Ge 与  $\text{GaAs}$  晶格常数差很小, 然而太阳能电池是少子器件, 对外延层的位错密度敏感。采用先在  $680^\circ\text{C}$  低速 ( $1 \mu\text{m}/\text{h}$ ) 生长 100 nm ( $1000 \text{ \AA}$ ) 缓冲层, 后在  $660^\circ\text{C}$  高速 ( $4 \mu\text{m}/\text{h}$ ) 生长外延层的两步法, 可以改善  $\text{GaAs}$  外延层的形貌、光学和晶体质量。为了进一步达到减少外延层中的位错密度,

可以生长与  $\text{GaAs}$  晶格匹配的  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  缓冲层, 或者生长与 Ge 晶格匹配的  $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}$ 。在 Ge 上生长  $\text{GaAs}$  遇到的另一个问题是 Ga 和 As 向 Ge 衬底的扩散。Ga 在 Ge 中的溶解度高于 As, 因此可能会在 n-Ge 衬底和 n-GaAs 界面出现 p 型层。生长温度和生长速度以及 Ge 衬底在生长前在  $\text{AsH}_3$  气氛下的预处理均会影响界面的特性。随着这些问题的克服, 目前 101.6 mm (4 in) 的锗衬底已经被大量用于在当前最大的 MOVPE 设备上生长空间太阳能电池, 在 Ge 衬底上生长的多结高效太阳能电池已经大量用于人造卫星等航天器上。

MOVPE 技术的发展与化合物半导体材料研究和器件制造的需求紧密相关, 反过来又促进了新型器件的研制。MOVPE 已经用来大量生产激光器、发光二极管和太阳能电池。异质结双极晶体管 (HBT)、高电子迁移率晶体管 (HEMT、MODFET 和 HFET)、光探测器、场效应晶体管 (FET) 也正在用 MOVPE 技术进行研究和生产。可以说各种主要类型的化合物半导体器件研发和生产中都用到了 MOVPE 技术。

## 2 分子束外延 (molecular beam epitaxy)

1969 年美国 IBM 实验室的江崎玲于奈和朱兆祥, 在研究半导体的负微分电阻效应时, 从理论上提出, 如果在外延生长过程中使两种 (或两种以上) 不同组分或不同掺杂的薄晶体材料, 重复交替地生长在一起, 形成周期性结构, 那么这种结构就可以在外延生长方向 (Z 方向) 上引入一个超晶格势。由于它的存在, 可明显地扰动原有基质材料的能带结构, 为获得人工设计能带结构和新颖物理特性的半导体材料, 开辟出一条崭新的途径。这种半导体超晶格概念提出以后, 激励了众多材料科学家, 去努力探索实现超薄层晶体外延生长方法。分子束外延 (MBE) 就是在这种思想指导下, 在 20 世纪 70 年代真空淀积薄膜材料的基础上发展起来的一项超薄层晶体生长技术。

在 MBE 技术中, 构成薄膜晶体的各组分分子 (和原子) 束流, 在超高真空的条件下, 以一定的比例和速度喷射到受热的衬底 (或已生长的晶体) 表面, 经过物理的和化学的相互作用后, 在衬底表面上外延生长出薄膜晶体。生长层的组分和掺杂浓度, 由组分元素和掺杂原子抵达衬底表面的相对速率决定。由于采用这项技术, 能够精确地控制组分束流大小和晶体外延生长的条件, 因此与通常的液相外延和气相外延生长技术相比, MBE 具有以下优点。

1) 晶体的生长速度慢, 例如  $\text{GaAs}$  薄层晶体的生长速度在  $0.1 \sim 0.3 \text{ nm/s}$ , 相当于约  $1 \mu\text{m}/\text{h}$ , 低的生长速度有利于精确控制生长界面的平整度。

2) 生长温度低, 例如一般的液相外延生长  $\text{GaAs}$  要在  $1000^\circ\text{C}$  左右, 而 MBE 可以在  $600^\circ\text{C}$  下生长, 采用特殊的 MBE 生长技术 (见 2.4.4 节), 甚至可以在  $200^\circ\text{C}$  下生长出具有良好质量的  $\text{GaAs}$  晶体。生长温度低, 有利于防止组分和掺杂原子的扩散以及外来的污染。

3) 可随意改变外延层的组分和掺杂浓度分布, 可生长有突变界面的异质结构。

4) 可在原子尺度范围内精确控制外延层的平整度及厚度。

5) 结合掩膜技术, 可进行二维及三维图形结构生长。

6) 具有超高真空及超高清洁度的环境, 可配置多种原位分析仪器, 在线监测生长过程并进行计算机程序控制。

在 MBE 生长技术中, 按 III 族源和 V 族源的形态可分为: ①固态源分子束外延 (SSMBE): III 族源是固态金属 (如 Ga, Al 等), V 族源是固态元素砷等; ②气态源分子束外延 (GSMBE): III 族源是固态金属, V 族源为砷烷 ( $\text{AsH}_3$ ) 等; ③金属有机物源分子束外延 (MOMBE): III 族源为金属有机



物(如三甲基镓 TMGa, 三甲基铝 TMAI 等), V 族源为固体元素砷等; ④化学束外延 (CBE): III 族源为金属有机物, V 族源为砷烷、磷烷 ( $\text{PH}_3$ ) 等。

MBE 技术与能带剪裁工程相结合, 制备出一系列人工异质结、超晶格以及量子阱半导体微结构材料, 观测到许多新的物理效应, 如量子尺寸效应、量子隧穿效应、分数霍尔效应等低维物理现象。基于这些物理效应, 开发出了新一代的高电子迁移率晶体管 (HEMT)、异质结双极晶体管 (HBT)、超高速微波、毫米波器件与电路、量子阱激光器、量子级联激光器以及红外探测器、调制器等等, 在国民经济和国防安全的各个领域都得到广泛的应用。

本节的第二部分叙述 MBE 生长的设备, 第三部分描述 MBE 生长的基本原理, 第四部分是 MBE 生长技术简介, 而与 MBE 技术相关的衍生技术和几种主要材料的生长、应用, 则在第五和第六部分中叙述。

## 2.1 设备

前面已经提到, 分子束外延技术是在 20 世纪 70 年代真空蒸发设备的基础上发展起来的一项超薄层材料外延生长技术。但它与后者有两点重要的不同: 一是它的真空度更高, 其残留活性气体 (例如  $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$  等) 的分压力  $< 1.3 \times 10^{-9} \text{ Pa}$  (约  $10^{-11} \text{ torr}$ ); 二是可精确控制束流量和淀积条件, 使蒸发淀积物成为单晶材料。MBE 设备主要由高真空外延生长系统、监测分析系统以及生长过程的控制系统三部分组成 (图 7.3-33)。其中, 超高真空外延生长系统是 MBE 设备的主体部分, 其他两部分主要是用于对外延生长过程的即时监测与控制。各部分的主要功能如下。

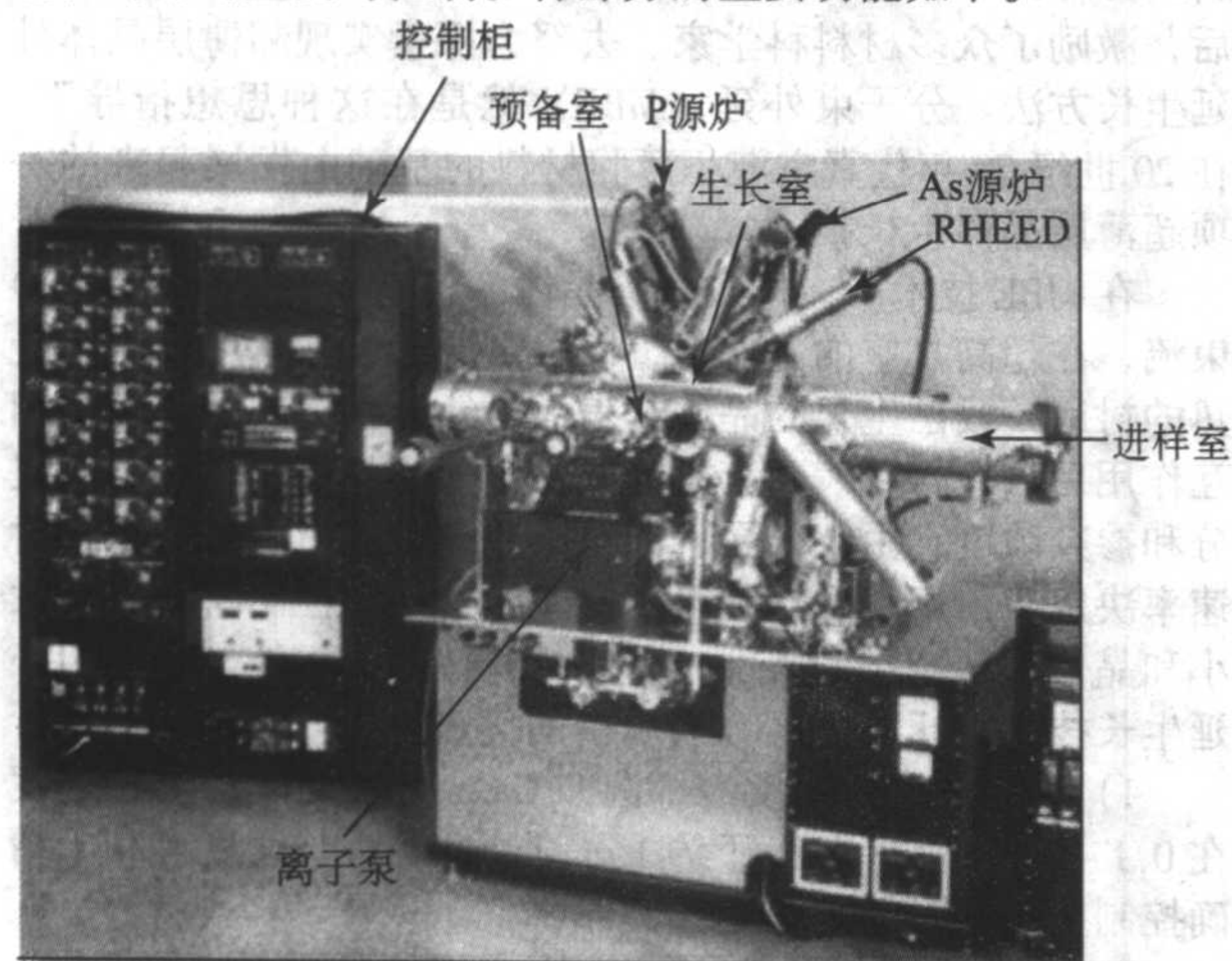


图 7.3-33 分子束外延生长系统

### (1) 超高真空外延生长系统

这部分包括进样室、预备室和外延生长室三个超高真空工作室。各个工作室都单独配备有高真空设备, 一般是采用无油机械泵、低温分子筛吸附泵、溅射离子泵以及钛升华泵等, 可分别对各工作室进行抽真空处理。三个真空室之间以闸板阀隔离, 即使某一室与大气相通, 其他室仍可保持在高真空状态。采用导轨机械链条和磁耦合方式, 在各工作室之间往返传送样品。由于生长室的容积大, 配置的附件多, 特别是分子束源炉的加热温度高放气量大, 因此, 该室配备的离子泵, 其抽气速率一般为  $400 \text{ L/s}$ , 升华泵为  $2000 \sim 4000 \text{ L/s}$ 。由于在大气状态下, 各真空工作室内的部件表面会吸附大量气体 (如空气、水汽等), 因此, 在转入到超高真空外延生长状态之前, 必须在  $200 \sim 250^\circ\text{C}$  温度范围内, 对整个系统进行数十小时的真空烘烤, 使系统的静态真空度达到  $\leq 6 \times 10^{-9} \text{ Pa}$  (约  $5 \times 10^{-11} \text{ torr}$ )。

1) 进样室 经高清洁处理的样品 (衬底), 从大气状态下首先由进样室送入系统, 经高真处理后, 再通过预备室进入到外延生长室。对于研究型 MBE 设备, 通常可装入  $6 \sim 10$  片衬底。而生产型设备, 一次可装入数十片、甚至上百片衬底。有的进样室, 还具有对衬底进行高温处理的功能。

2) 预备室 (也称缓冲室) 预备室介于进样室与外延生长室之间, 可对衬底逐一进行高温除气处理, 然后再传送到外延生长室。此外, 在这个真空工作室还可配备有俄歇谱 (AES)、二次离子质谱 (SIMS)、X 射线光电子谱 (XPS)、紫外光电子谱 (UPS) 等表面分析仪器, 可对外延生长前、后的样品表面, 直接进行表面成分、电子结构和杂质污染等的分析。

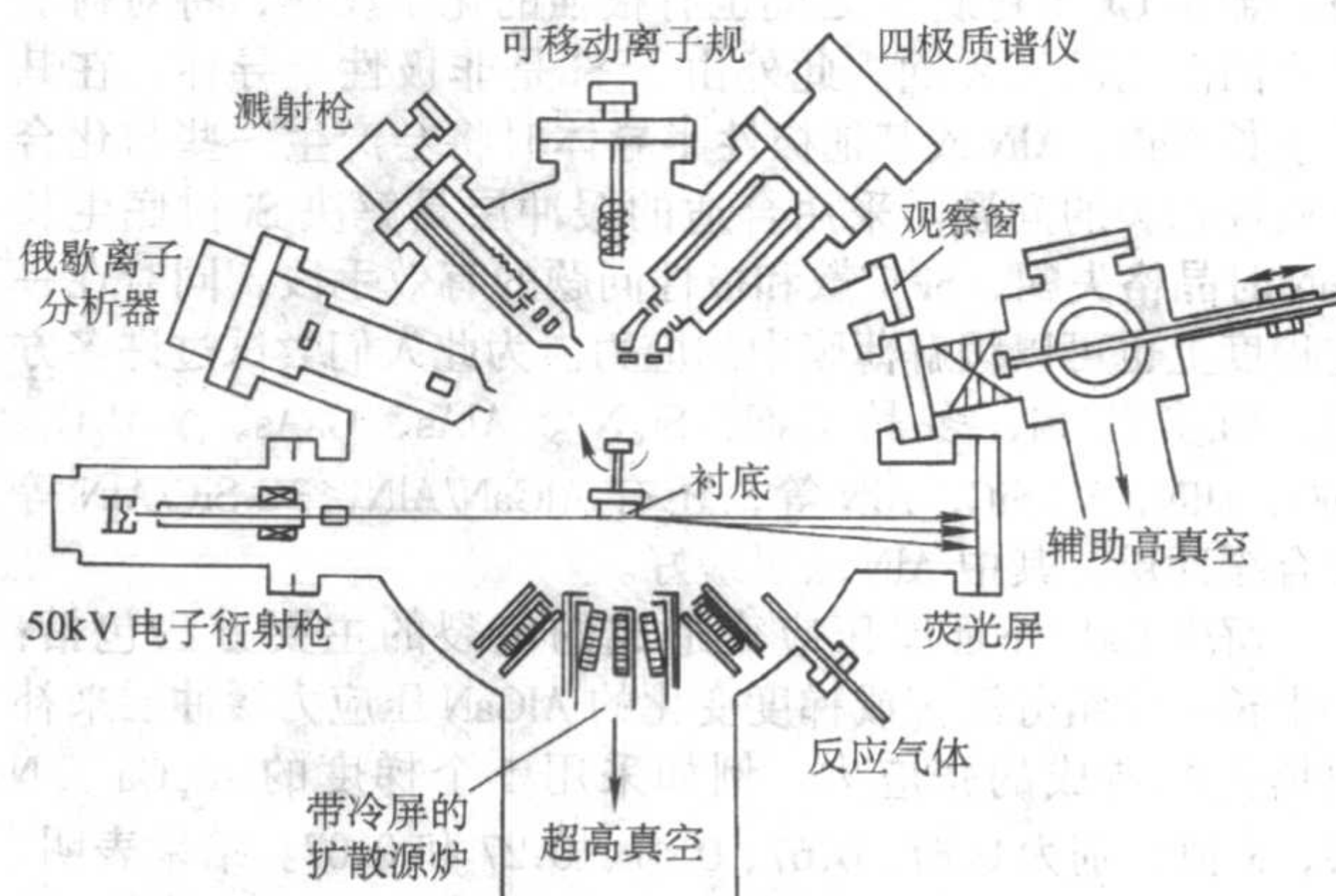


图 7.3-34 外延生长室示意图

3) 外延生长室 它是 MBE 设备的核心部分 (图 7.3-34)。外形类似于一个圆球 (柱) 体, 球体中心部位是可自由转动与倾斜的样品架, 外延生长的样品 (衬底) 即安装于样品架上。在球体表面上装有若干个分子束源炉, 每个源炉盛有一种所需生长薄膜晶体的组元 (如 Ga、Al、As 等), 或一种掺杂剂元素 (如 Si、Be 等)。源炉喷口方向正对准衬底表面中心, 按源炉相对衬底排布的位置, 来选择装填不同的组分元素。源炉的加热温度, 要根据所装填元素单独设置, 以保证能生长出所需成分和掺杂浓度的晶体, 并能满足厚度和组分均匀性的要求。在每个源炉的喷口前, 均设有可开启与遮挡的机械挡板 (亦称“快门”), 其开关速度一般  $\leq 0.1 \text{ s}$ 。当挡板关闭时, 可有效地切断从源炉口喷射出来的分子 (原子) 束流, 使其不能抵达衬底表面。控制各源炉挡板开和关的持续时间, 以及源炉加热温度, 可以使不同组分及掺杂的薄膜晶体重叠生长。源炉与生长室内壁均由液氮冷却屏所包围, 以降低整个生长室内背景残留杂质含量, 防止对外延生长晶体的污染。

### (2) 监测分析系统

在外延生长室内还装配有直接监测生长过程的分析仪器, 如反射高能电子衍射仪、四极质谱仪、俄歇谱仪、电离真空计等, 原位监测外延生长的瞬态过程。

1) 反射高能电子衍射仪 (RHEED) 它是生长室内最重要的监测分析仪器, 由分别位于生长室球体相对两侧的高能电子枪和荧光屏组成。从电子枪发射出来的高能电子 (通常具有  $10 \sim 50 \text{ keV}$  能量) 束, 以  $1^\circ \sim 3^\circ$  的掠射角 ( $\theta$ ) 射到样品表面, 反射电子照射在对面的荧光屏上。由于掠射角很小, 电子在垂直于表面方向的动量分量很小, 同时又受到库仑场的散射, 所以电子的透入深度很浅, 大约只有表面下  $1 \sim 2$  个原子层。因此, 在荧光屏上的 RHEED 花样, 反映出样品表面晶体结构的信息。从 RHEED 反射斑点强度振荡曲线, 可分析出单分子 (原子) 层生长动力学, 而从衍射花样



的分析,可以确定表面层的原子排列结构。

RHEED 的高能电子枪不需在整个生长过程中一直开启,通常是在每次生长的最初几分钟内使用,因为它会导致产生额外的水汽及污染物。电子束流太高,也会使残余的碳氢化合物气体聚合,使衬底受到碳的污染。

2) 四极质谱仪 (QMS) 它的基本原理是,电离的气体分子在 QMS 的双曲柱面形电极之间运动时,大多数离子在电场作用下会与电极碰撞,失去电荷后不能通过分析器。在一定的直流电压下,只有荷质比 ( $m/q$ ) 适宜的离子才不会与电极板相碰撞,并通过分析器到达检测器。对于不同的直流电压,相应有不同荷质比的离子能够通过分析器。当按一定比例关系对直流电压扫描时,检测器可依次记录到不同荷质比的离子,在荧光屏上显示出不同的谱峰。每个峰代表一种气体成分,峰值高低代表其分压强 (浓度) 大小。

QMS 的特点是没有磁场、体积小且分辨率高。主要用于超高真空系统的无油检漏和残留气体分析,有时也用于测量分子 (原子) 束流量。

3) 俄歇电子能谱仪 (AES) 它对于杂质浓度大于表层原子 1% 的表面研究是有用的。但在半导体器件中,掺杂浓度只有百万分之一的数量级, AES 对它不够灵敏。不过在 MBE 的发展过程中, AES 曾用于去除衬底表面杂质的研究工作,在一定程度上也可用来观察表面成分的相对变化。

### (3) 控制系统

主要是利用高性能的比例-积分-微商 (PID) 电气系统,对源炉温度、衬底加热器温度以及系统的真空度等进行自动监测和控制。将生长过程中的监测信号反馈到计算机系统,则可对晶体生长进行程序控制。

## 2.2 基本原理

### 2.2.1 生长原理

与一般的外延生长技术,例如液相外延 (LPE) 和化学气相淀积 (CVD) 等不同, MBE 生长是在超高真空的环境下,在远离热平衡的条件下进行的。其生长过程主要是由喷射分子 (原子) 束与受热衬底晶体表面最外层原子之间发生的表面过程动力学所控制;而通常的 LPE 和 CVD 等外延生长过程,基本上是在接近于热平衡的条件下进行的。因此,这些过程是由衬底表面结晶相中的扩散控制的。

MBE 生长的原理如图 7.3-35 所示。不同组分的源炉,分别排列在衬底的斜下方。各组分和掺杂剂的分子 (原子) 束,直接喷射向保持在一定温度下的衬底表面。在源炉与衬底之间的空间分为三个区域:①产生分子束的区域;②分子束交叠和蒸发元素混合区;③衬底表面上的外延结晶区。MBE 中的薄层晶体生长就是在第三个区域中实现的。它包含有若干表面动力学过程:

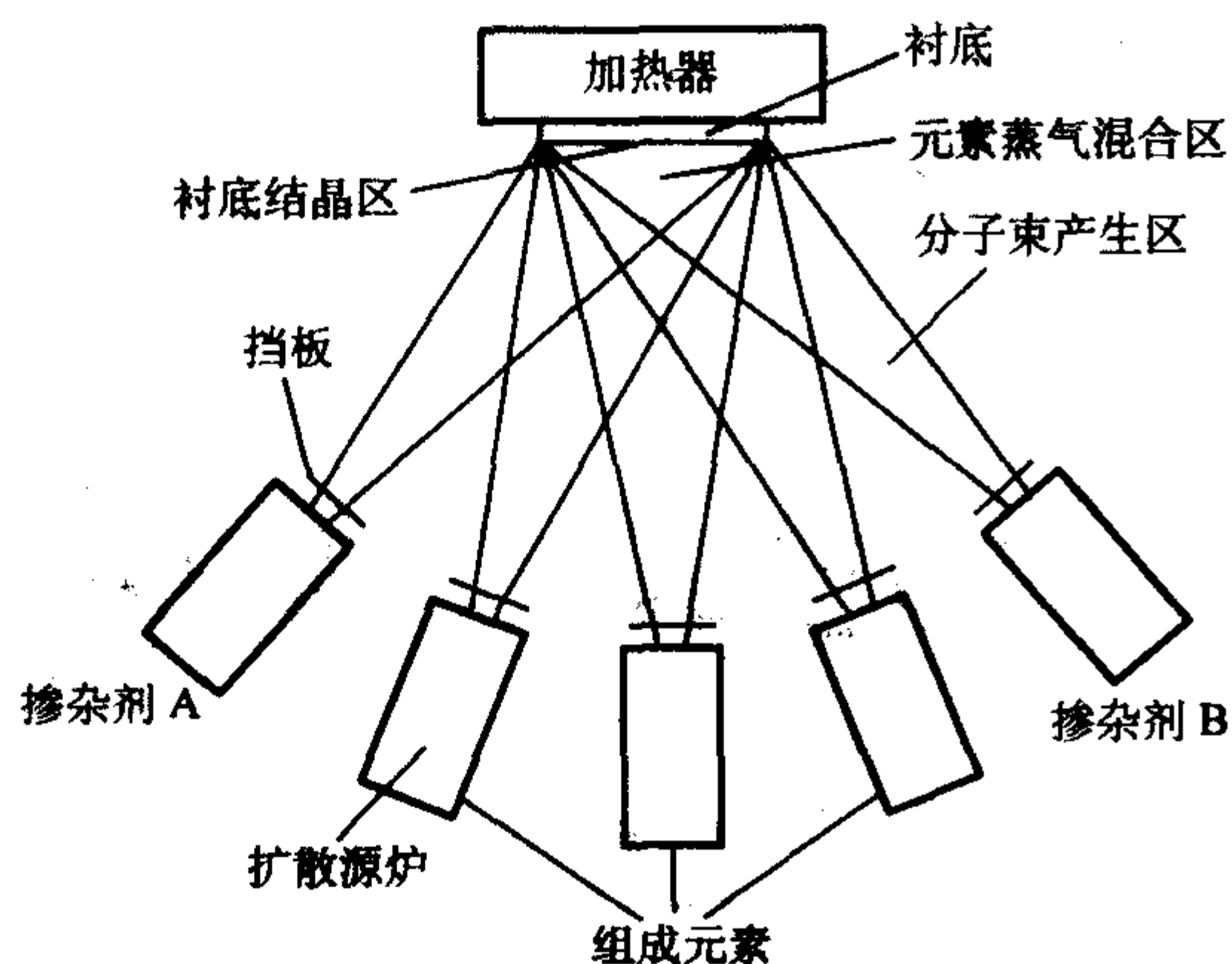


图 7.3-35 MBE 基本生长过程原理示意图

- 1) 喷射到衬底表面上的组分分子 (或原子) 的吸附;
- 2) 被吸附的分子的表面迁移和分解;
- 3) 组分原子结合进入衬底 (或已经生长的外延层) 晶格中;
- 4) 未被结合进入晶格的分子 (原子) 的热脱附。

其中,吸附过程分为两种类型:一是物理吸附,即吸附体 (衬底) 与被吸附物 (组分分子) 之间没有电荷的转移,吸附力为范德华分子力;另一是化学吸附,吸附体与被吸附体之间存在电子转移,也即发生了化学反应。吸附力是由化学键引起的。通常,物理吸附能  $\Delta H_p \leq 0.26 \text{ eV/粒子}$ ,要比化学吸附能 ( $0.26 \text{ eV/粒子} \leq \Delta H_c < 1 \sim 10 \text{ eV/粒子}$ ) 小。

在 MBE 技术中,通常使用黏附系数 ( $S$ ) 这一术语,来描述衬底晶体对不同分子的吸附能力。该系数定义为:黏附于衬底表面上的原子数与抵达表面原子总数之比。如果黏附系数  $S=1$ ,则表明该种原子将完全被吸附于衬底表面上。例如,实验结果表明,在不太高的温度下,III 价金属 Ga、Al 等原子,在 GaAs 表面上的黏附系数  $S_{Ga}$  和  $S_{Al}$  均等于 1。在物理吸附中,吸附相与晶体表面的相互作用很小,物理吸附系数 ( $S_p$ ) 与衬底取向及被覆盖程度基本无关;另一方面,在化学吸附中,吸附相与晶体表面的相互作用很大。因此,化学吸附系数 ( $S_c$ ) 与衬底表面的结晶取向、已被吸附在衬底表面上的原子性质及其平面分布密切相关。

在衬底表面上外延生长晶体,一般有三种可能的模式,如图 7.3-36 所示。

- 1) 小岛状生长,也称为 Volmer-Weber (VW) 模式。

小分子团簇直接在衬底表面上成核,然后生长成凝聚相小岛 (图 7.3-36c)。在 VW 模式中,被淀积的原子或分子,相对于衬底表面上的原子而言,它们彼此之间有更强的键合作用,更趋向形成凝聚相,例如,许多金属在绝缘体上的生长就属于这种情况。

- 2) 层状生长,也称为 Frank-van der Merwe 模式

淀积的原子或分子与衬底表面原子之间有更强的键合作用,因此,这些淀积原子首先与衬底相互作用,在其表面凝聚成一个单层的晶体,当完全覆盖整个衬底的表面后,再继续生成第二层晶体等等 (图 7.3-36a)。例如,某些半导体在半导体表面的生长,以及某些金属-金属系统中的生长就属于这种模式。

- 3) 层状 + 岛状生长,也称为 Stranski-Krastanov (S-K) 模式

这种生长为以上两种生长模式的中间状态。即开始时,层状生长的晶体是有利的;在生长了若干个单层之后,岛状晶体在这些“中间介质”层上形成 (图 7.3-36b)。许多晶格常数相差较大的半导体-半导体生长,即属于这种模式。例如 InAs 晶体在 GaAs 上的生长等等。

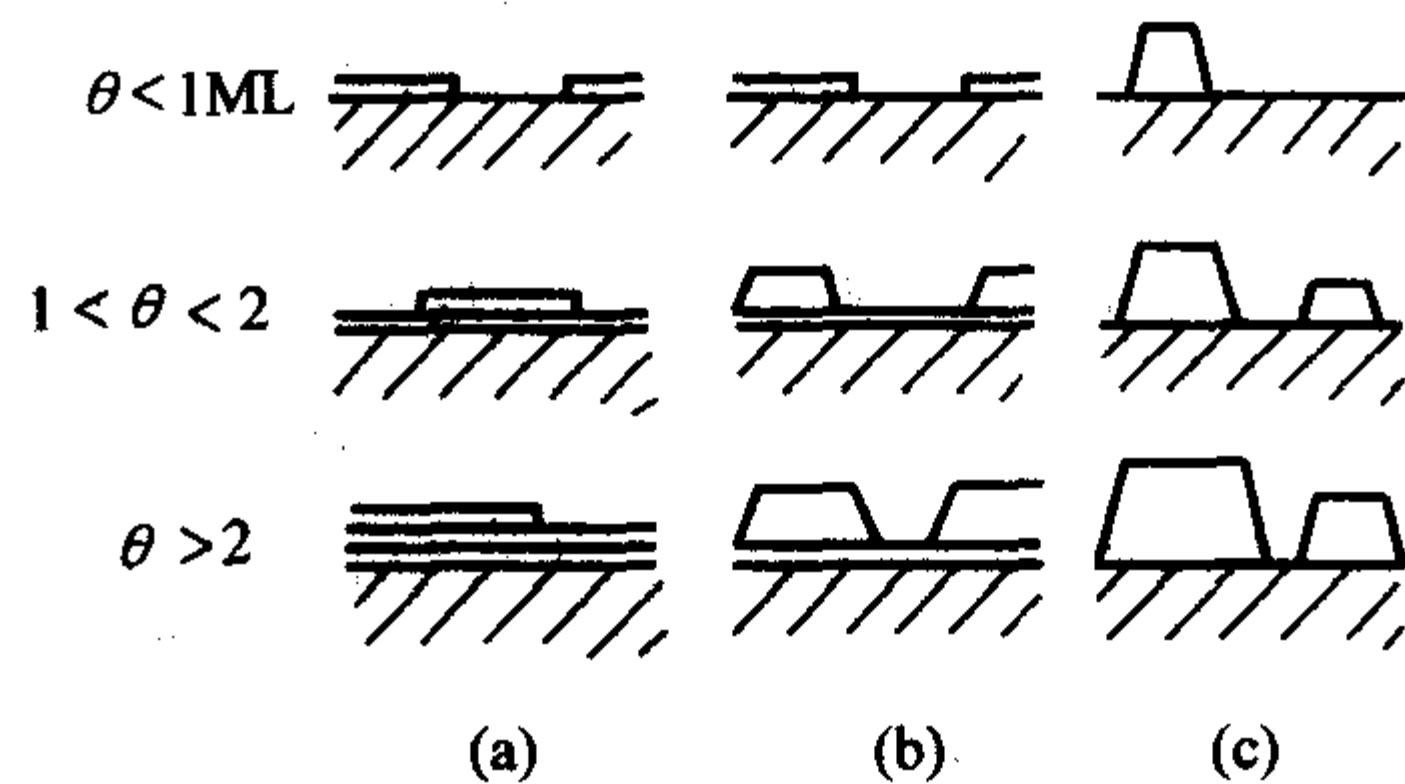


图 7.3-36 三种晶体生长模式:层状生长 (a);层状 + 岛状生长 (b);岛状生长 (c)  
 $\theta$  代表单层覆盖度

### 2.2.2 生长机理

下面以 GaAs 晶体生长为例,来描述 MBE 生长的机理。用 MBE 生长 GaAs 时,砷的来源通常有两种方式:①采



用固体砷升华法产生  $As_4$  分子；②采用高低两温区源炉，在高温区段使  $As_4$  裂解为  $As_2$  分子；或者是使 GaAs 材料在高温下分解，产生  $As_2$  分子。两种砷源生长 GaAs 的机理略有差异，简要叙述如下。

在用二聚物 ( $As_2$ ) 与镓作用生长 GaAs 时， $As_2$  分子首先被物理吸附到贴近衬底表面的区域内。这时  $As_2$  分子处于一种可移动的、弱键合的前驱体状态 (precursor state) (图 7.3-37b)。 $As_2$  分子在 GaAs 衬底 (或已生长晶体) 表面上迁移时，只有遇到一对 Ga 原子格点  $As_2$  才会分解成两个 As 原子，并与表面上的 Ga 原子结合成 GaAs 分子，成为固态晶格。但在表面上没有或缺少 Ga 原子时，前驱体状态的  $As_2$  不会分解。它们或者在表面上滞留一定时间 (寿命  $< 10^{-5}$  s)，然后直接脱附离开表面；或者在表面的迁移过程中，与另外一个  $As_2$  分子相遇而结合成  $As_4$  分子，然后以  $As_4$  分子形式从表面脱附。这个过程 (一级化学反应) 时间相对较长，其寿命大于 1 s。因此， $As_2$  分子在 GaAs 表面上的黏附系数 ( $S_{As_2}$ ) 与衬底表面上的 Ga 原子数目有关：当表面上没有自由的 Ga 原子时， $As_2$  在 GaAs 表面的黏附系数  $S_{As_2} = 0$ ；而当表面全部为单层 Ga 原子所覆盖，或者 Ga 原子抵达表面的束流密度为  $As_2$  分子束流密度的两倍时， $As_2$  的黏附系数  $S_{As_2} = 1$ 。从这些动力学过程模型分析可知，当 Ga 和  $As_2$  相对通量 (束强度) 比大于或等于 1 时，就能够生长出化学计量比的 GaAs 晶体。

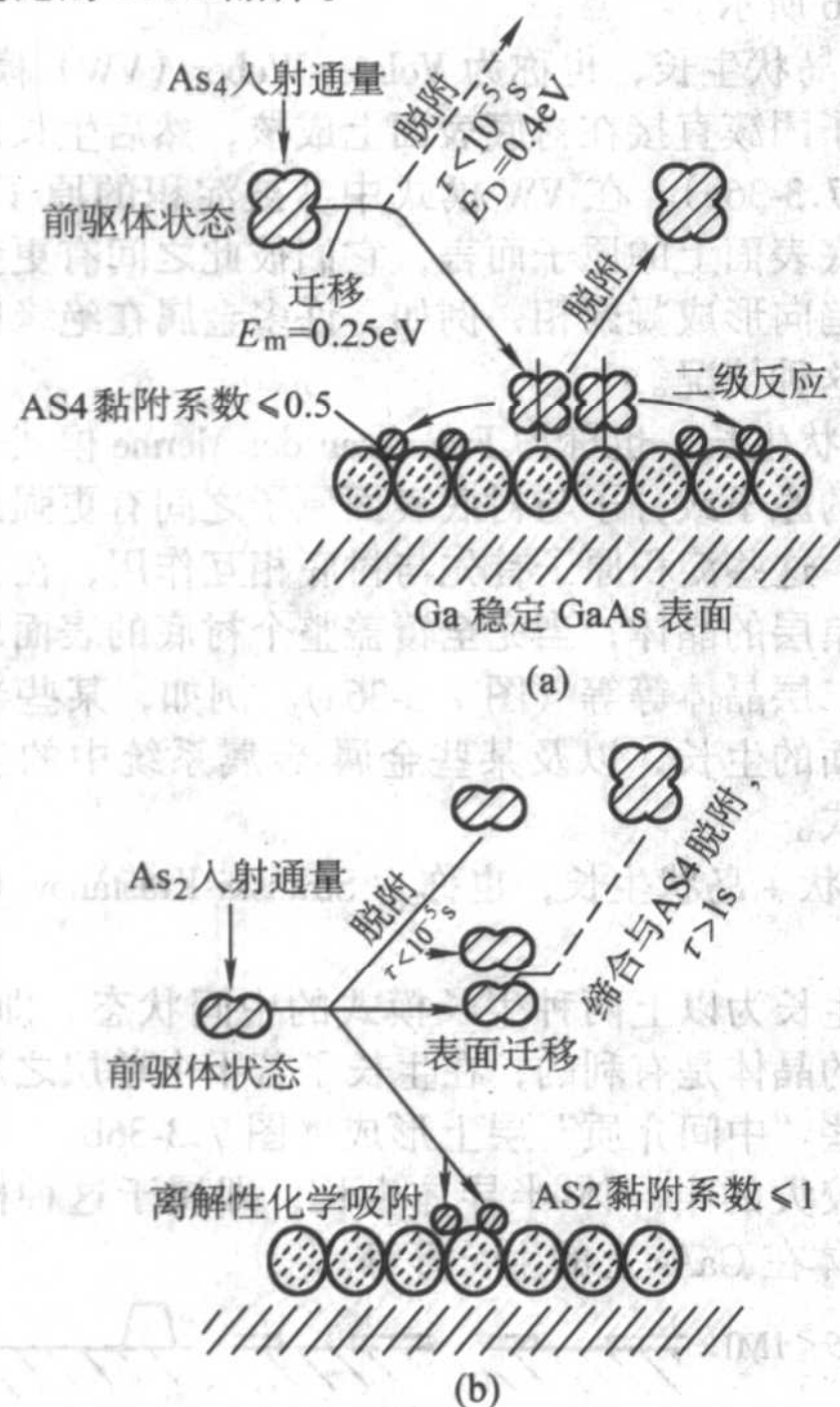


图 7.3-37 Ga 与  $As_4$  (a) 和  $As_2$  (b) 形成 GaAs 的生长机理模型

在用四聚化物砷 ( $As_4$ ) 生长 GaAs 晶体时 (图 7.3-37a)，从源炉向衬底喷射的  $As_4$  分子，首先被衬底吸附到表面区域，处于一种可移动的前驱体状态。这种状态的  $As_4$  分子在表面上的迁移激活能  $E_m = 0.25$  eV。如果表面上缺少 Ga 原子， $As_4$  的黏附系数为 0，但仍具有一定的表面寿命 ( $\tau < 10^{-5}$  s)。从寿命与温度之间的依赖关系，实验得出  $As_4$  分子的脱附激活能 ( $E_D$ ) 大约等于 0.4 eV。 $As_4$  的黏附系数与 Ga 的束流强度 ( $I_{Ga}$ ) 大小有关。当喷射的 Ga 通量相同时，在 450 ~ 600 K 温度范围内  $As_4$  的黏附系数不随温度而改变。 $As_4$  分子的这些特征，可以用一个化学吸附的分解反应来说明：

当两个处于前驱体状态的  $As_4$  分子，在 GaAs 表面的迁移过程中相碰撞时，它们会在有 Ga 格点的位置上分解成 4 个 As 原子 (图 7.3-37a)，并与 Ga 原子结合形成 GaAs 晶体。未与 Ga 原子结合的 4 个 As 原子，又结合成  $As_4$  分子从表面脱附。因此， $As_4$  的黏附系数 ( $S_{As_4}$ ) 总是小于或等于 0.5。这时 GaAs 晶体生长的限制步骤，是表面上  $As_4$  分子之间的碰撞概率，整个过程是一个二级动力学过程。当表面上  $As_4$  分子的数目增加时， $As_4$  的脱附速率也增加。因此， $As_4$  的脱附速率正比例于供应  $As_4$  的分子数目 (一级反应)。

由上述动力学实验测量结果建立的生长模型，不只适用于 GaAs 晶体，同样也适用于 MBE 生长 AlAs、InP 等其他 III-V 族化合物的生长，而且稍作修正后，也适用于三元的 III-III-V 固溶体材料的生长。

### 2.2.3 RHEED 强度振荡

20 世纪 80 年代初，Neave 等人首次在 MBE 生长 GaAs 薄层晶体的过程中，观察到反射高能电子衍射 (RHEED) 束强度随生长时间而衰减振荡的现象。他们 (图 7.3-38a) 指出：这种反射束强度振荡，是由二维层状晶体生长所导致表面粗糙度的变化引起的，如图 7.3-38b 所示。在开始生长的瞬间，表面是光滑平整的，二维层状晶体的覆盖度  $\theta = 0$ ，此时 RHEED 反射束强度最大。当层状晶体在表面上成核后 (厚度约 0.2 ~ 0.3 nm)，入射电子束的德布罗意波长 (典型值约为 0.01 nm) 远小于层状晶体的台阶高度，因而产生漫散射，使反射强度下降。随着晶体小岛在表面上不断长大和扩展，层状晶体的表面覆盖度增加。当覆盖程度达到一半时 ( $\theta = 0.5$ )，电子束的漫散射最大，即反射束强度降到最小。此后，随着覆盖度  $\theta$  的继续增加，新生长的层状晶体表面趋于平整，使反射束强度增大。当完全变成平整的表面 ( $\theta = 1$ ) 后，强度达到最大。此后，新的二维层状晶体小岛又会在平整表面上成核、铺展，如此一层接一层地连续生长，导致 RHEED 反射束强度产生周期性的振荡现象。与此同时，在实际的生长过程中，由于在第一层晶体尚未完全长成平整表面之前，新的二维晶体小岛已经随机地在其表面上成核，增加了电子束的漫散射，使反射束强度衰减，因此 RHEED

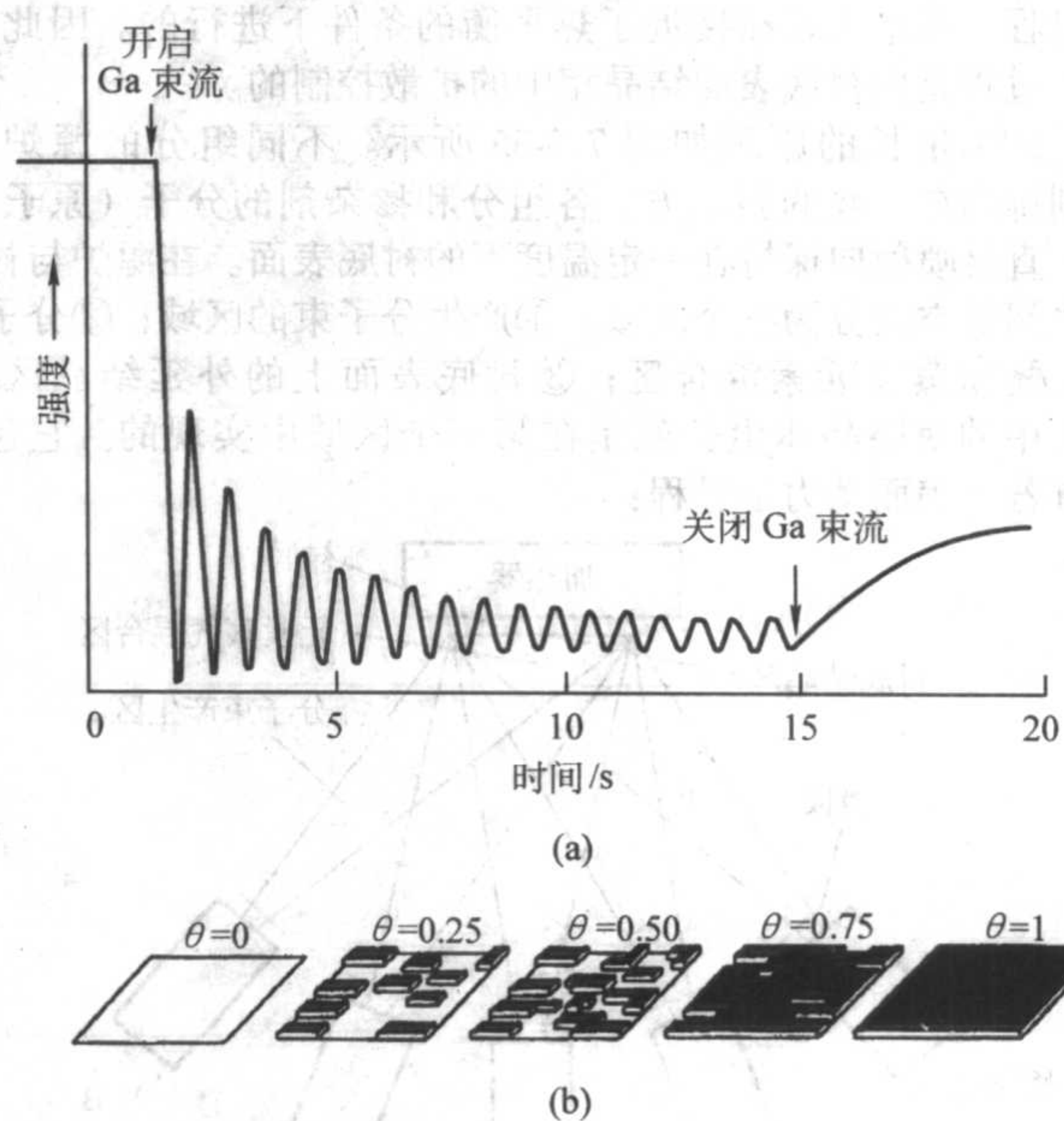


图 7.3-38 生长期间，GaAs (001)  $2 \times 4$  表面在  $[110]$  方位角 RHEED 的强度振荡，该振荡周期精确对应于单分子 (GaAs) 层的生长 (a) 和解释振荡起源的示意图 (b)



强度的振荡周期,精确地对应于单分子(原子)层晶体厚度。例如,对于[001]方向生长的GaAs晶体单分子层,即完整的一层Ga+As,其厚度为 $a_0/2=0.283\text{ nm}$ , $a_0$ 为GaAs的晶格常数。对于[001]方向生长的Ge晶体,其单原子层厚度为 $a_0/4=0.141\text{ nm}$ 。

利用MBE生长中RHEED强度振荡现象,实现了在原子级尺度上精确控制生长层界面和厚度。开发出锁相外延(PLE)、原子层外延(ALE)、分子层外延(MLE)以及迁移增强外延(MEE)等多项新技术,提高了MBE生长材料的质量;也生长出上千个周期、层厚为单分子层的GaAs/AlGaAs超晶格材料,成功地应用于多种器件结构中。

## 2.3 生长技术

### 2.3.1 生长温度

利用MBE生长GaAs薄膜晶体时,其衬底温度( $T_s$ )一般在500~600℃范围内。高于此温度时,GaAs晶体会发生分解,难以获得符合化学计量比的GaAs材料。而当衬底温度低于400℃时,生长薄膜的电学和光学性能变坏,深能级密度增加。这是由于随着 $T_s$ 降低,As从表面的脱附率降低,表面上的As/Ga比较高,导致深能级缺陷Ga空位( $V_{Ga}$ )等增多。此外,温度低时Ga原子在表面上的扩散长度变小,没有足够的能量使Ga原子迁移到合适的格点位置上,不易形成正常的晶格点阵,使外延层的晶体质量变坏。

在三元固溶体化合物 $Al_xGa_{1-x}As$ 的生长中,衬底温度的影响较为显著。这是由于Al的化学性质非常活泼,极易与真空系统中的残留气体(如CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O等)发生化学反应,形成铝的氧化物。这些氧化物会在GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As异质结界面形成大量的非辐射复合中心,影响其发光性能。研究结果显示,随着生长温度的提高,Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As的带边发射荧光峰强度急剧增强,而GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As双异质结激光器的阈值电流,则会明显降低。这是因为在较高温度生长时,结合进外延层的挥发性Al氧化物减少,降低了其在Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As中深能级中心和异质结界面上非辐射复合中心的浓度。因此,对于激光器结构材料,GaAs有源层的生长温度一般为600~650℃,而生长AlGaAs势垒层时,温度为650~700℃,这样可以得到较低的激光器阈值电流密度,和较高的发光效率。

在三元固溶体材料 $In_xGa_{1-x}As$ 的生长中,对生长温度的要求更为严格,通常在550℃以下生长,如果温度过高,会在 $In_xGa_{1-x}As$ 表面上形成In的富集。而在生长InGaAs/AlGaAs结构材料时,由于两种材料对生长温度的要求差别较大,对生长温度的控制更为复杂。

除了以上在较高温度生长GaAs和AlGaAs外,实验还发现,在十分低的温度(180~300℃)范围内生长GaAs和AlGaAs时,在这些材料中含有大量的(1%~2%)过量As。经过500~600℃温度退火处理后,这些过量As会在外延层中形成高密度的As粒,使外延层呈现半绝缘的特性。当把这种低温MBE生长的材料,用做金属-半导体场效应晶体管(MESFET)器件结构的缓冲层时,可以有较好的器件隔离作用,减小和消除GaAs MESFET器件的旁栅效应和背栅效应。而用做光探测器的有源层时,其时间常数可以达到飞秒(fs)量级。导致退火的低温生长GaAs层出现半绝缘特性的机理,有人认为是由于高密度深能级缺陷形成了载流子陷阱,也有人认为是由于金属化的As颗粒周围形成了肖特基势垒,它们彼此交叠耗尽了载流子。

### 2.3.2 掺杂

1) 碳 在清洁的MBE系统中外延生长不掺杂的GaAs,一般为P型材料,其净空穴浓度在300 K和78 K时分别为

$7.8 \times 10^{13}/\text{cm}^3$ 和 $2 \times 10^{13}/\text{cm}^3$ 。主要的残留受主是占据As晶格位置上的碳( $C_{As}$ ),其束缚能为价带以上26 meV。碳的来源主要是生长室内的残余气体分子(如CO、CO<sub>2</sub>等)与生长晶体表面的Ga与As反应,形成易挥发的砷氧化物或镓的亚氧化物( $Ga_2O$ ),脱附后留下自由的碳原子进入晶体。因此,在生长前要对生长室及其部件进行彻底烘烤除气。生长过程中要关闭所有不必要的热灯丝,以减少生长室内CO等残余气体的分压强。保持冷屏中液氮的流量恒定,使其温度在生长过程中不变,也是很重要的,否则将引起本底气体分子释放和吸收的变化。

2) 硅 在通常MBE生长条件下,Si在GaAs中浅施主杂质,占据在Ga格点位置( $Si_{Ga}$ )。其表面黏附系数约等于1,在GaAs和AlGaAs中扩散系数很小,可获得十分陡峭的掺杂分布,电子浓度可达到 $(5 \sim 6) \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 。但在生长温度过高和 $As_4/Ga$ 流量比低的情况下,Si也可能占据As格点位置而成为受主杂质( $Si_{As}$ )。在正常情况下,Si的这种自补偿度低于10%。但在(110)和(111)取向的GaAs上生长时,Si的两性行为表现得特别突出。在(110)取向的情况下,高于约550℃时Si表现为受主性质,而在低于约550℃时却是施主。在(111)取向生长时,硅的自补偿可导致产生高电阻率材料。

Si在 $x > 0.2$ 的 $Al_xGa_{1-x}As$ 中,会形成一种称为DX中心的深能级缺陷(D代表施主杂质,X代表未知的本征缺陷)。由于DX中心的存在,使 $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ 异质结在较低温( $< 100\text{ K}$ )下经光照后,其光电导率可维持较长时间(从数小时到数天),即持续光电导效应,严重影响调制掺杂场效应晶体管(MODFET)的阈值电压及电流-电压特性。因此,如何消除或降低掺Si的AlGaAs层中DX中心的浓度,是MBE材料和器件研制的一项重要课题。

3) 锡 Sn在MBE生长GaAs中主要占据在Ga格点位置( $Sn_{Ga}$ ),不具有两性行为,电子浓度可高达 $(1 \sim 3) \times 10^{19}/\text{cm}^3$ ,是MBE生长III-V族化合物时广泛使用的一种施主杂质掺杂剂。但在掺杂浓度高( $> 1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ )时,Sn的表面聚积行为变得明显,导致在表面上产生第二相,使外延表面的形貌变差,难以获得陡峭的掺杂分布。

4) 铍 Be是MBE生长的GaAs和AlGaAs中p型掺杂剂,其能级位于价带顶19 meV,黏附系数和电活性系数都接近于1。当Be的源炉温度在550~900℃范围内变化时,空穴浓度可在 $10^{15} \sim 10^{20}/\text{cm}^3$ 内精确控制。Be在GaAs中的扩散系数较小,没有表面聚积效应,可以获得较为陡峭的掺杂分布。用Be作掺杂的主要问题是Be有毒性并能致癌,商品Be的纯度不够高(不超过4个“9”)。

5) 镁 Mg是MBE生长GaAs中的受主杂质。用Mg掺杂的GaAs外延层,其光学性能与电学性能都能与掺Be的相当。但其黏附系数,在衬底温度( $T_s$ )低于500℃时接近于1,但高于500℃时,会随 $T_s$ 的升高而呈指数降低,到600℃时小于 $10^{-3}$ 。因此,Mg在生长温度较低的材料(如InP、InGaAs等)中,应该被用做一种合适的无毒且不致癌的p型掺杂剂。

6)  $\delta$ -掺杂 这种掺杂方法是在MBE的间断生长期间,将掺杂剂原子沉积在一个原子层厚度的二维(2D)平面内,然后再继续生长,也称为原子平面掺杂。图7.3-39示出在GaAs的生长中,掺杂剂Si的 $\delta$ -掺杂示意图。Si施主位于(100)取向GaAs基体材料的一个单原子层内,Si原子占据Ga格点位置,其覆盖率约为百分之几,电子的面密度可以高达 $1 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ 。电离的施主形成一层连续的片状正电荷,杂质电荷在晶体生长方向( $z$ 方向)上的分布,类似于狄拉克的 $\delta$ -函数。由于静电吸引作用,电子仍然被吸附在其母



体施主杂质近邻,并在由板片正电荷产生的V形势阱中形成准二维电子气(2DEG)。在V形势阱中,电子在垂直于(100)生长表面方向上的运动能量是量子化的,形成二维子带量子能级。

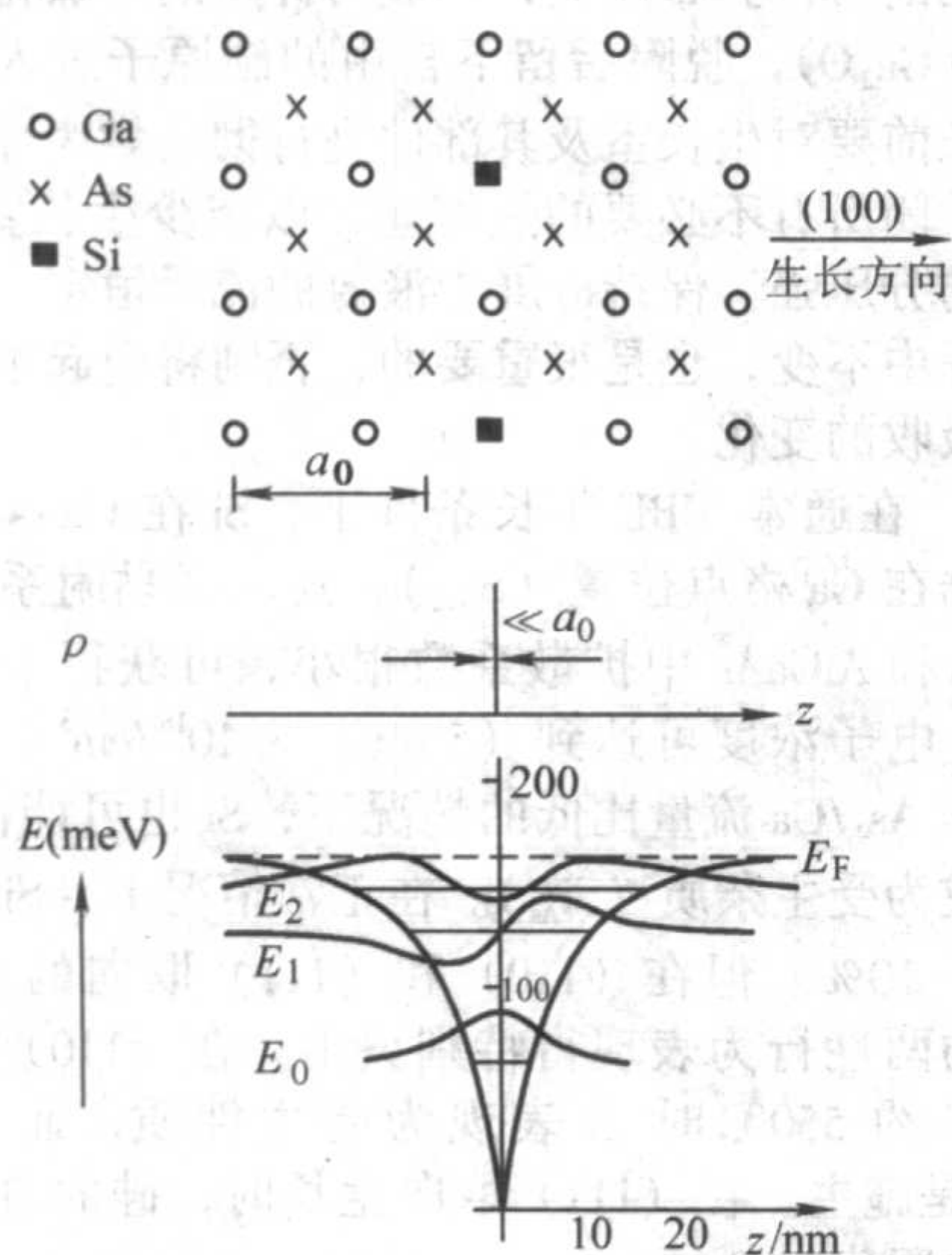


图 7.3-39 GaAs 中  $\delta$  掺杂的示意图

Si 施主位于 GaAs (100) 基体晶体的单原子层中(上)和 V 形势阱的形成(下)计算的子带能级和波函数也示于图中

这种  $\delta$  掺杂技术已成功地应用于制备极薄层(几个到几十个纳米厚度)高浓度掺杂的 GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  器件结构中。由于  $\delta$  掺杂的 Si 是在 GaAs 层中,  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  是未掺杂的,减少了 DX 中心的产生及其对器件的影响。此外,用这种掺杂技术制备场效应晶体管,由于高迁移率的 2DEG 与金属栅之间的间隔很小,大大提高了器件的跨导。

### 2.3.3 结构缺陷

1) 椭圆缺陷 (Oval defect 简称 OD) 椭圆缺陷是在 MBE 生长的 III-V 族化合物半导体材料,如 GaAs, AlGaAs, InGaAs 等中,最为常见的一种表面形态缺陷。在 (001) 方向 GaAs 衬底上外延生长 GaAs 时,其形状为椭圆形,因此得名为“椭圆缺陷”(Oval defect)。椭圆的长轴沿  $\langle 110 \rangle$  方向伸长(图 7.3-40),尺寸为  $1 \sim 20 \mu\text{m}$ ,面密度从  $10^2/\text{cm}^2$  到  $10^5/\text{cm}^2$ 。用光学显微镜观察经逐层腐蚀显示的样品表明,对于有  $10^4/\text{cm}^2$  面密度缺陷的外延层,OD 主要是起源于外延层;而对于含有  $10^3/\text{cm}^2$  或更少缺陷的外延层,大部分 OD 起源于衬底与外延层的界面。透射电子显微镜观察显示,OD 核心总含有堆垛层错、位错等缺陷,其周围的晶体质量非常差。研究发现,OD 的尺寸与器件结构的尺寸接近,而且当 OD 位于 GaAs 金属-半导体场效应晶体管(MESFET)

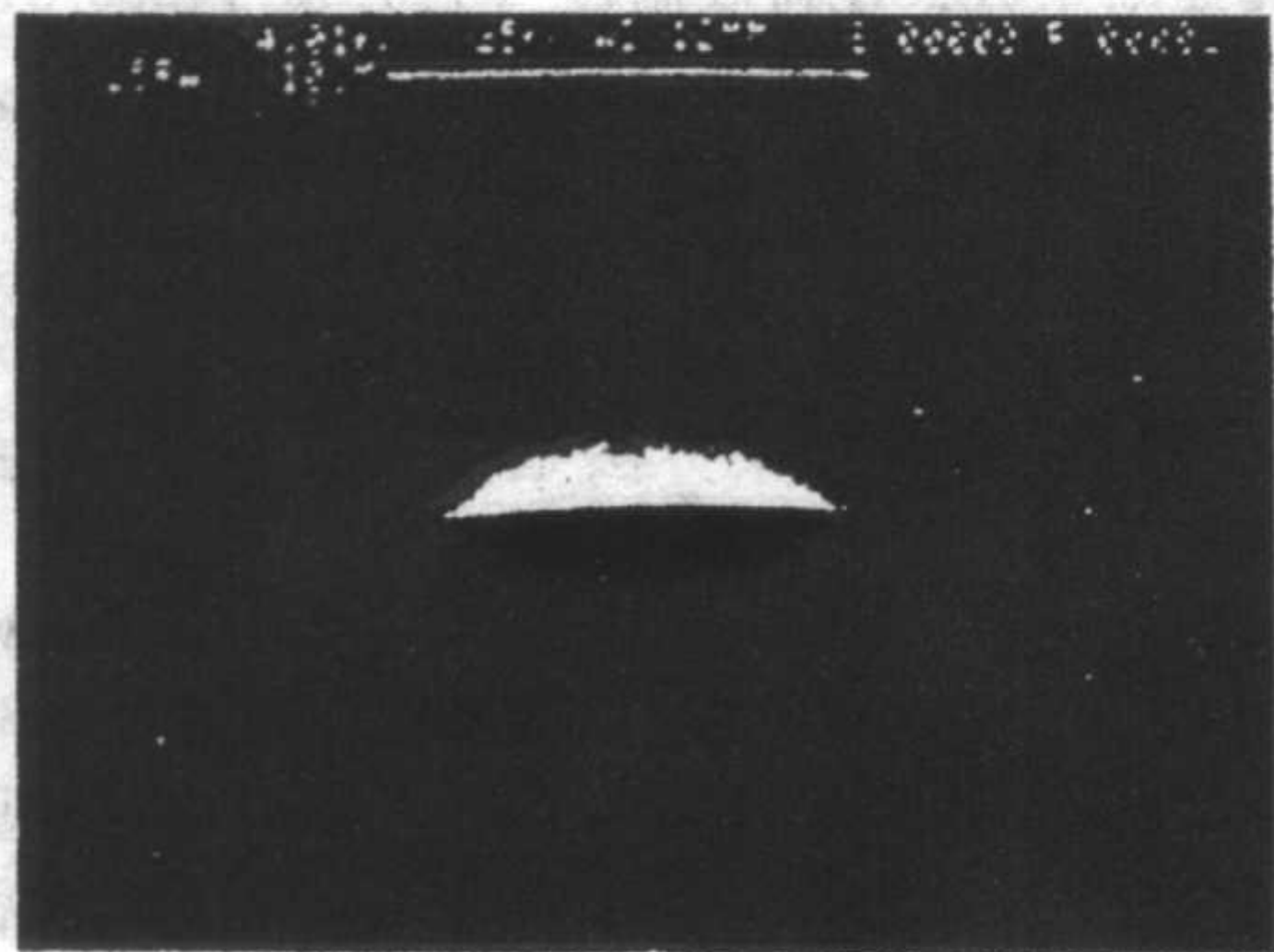


图 7.3-40 MBE 生长 GaAs (100) 表面椭圆缺陷的 SEM 像  
长轴沿  $\langle 110 \rangle$  方向

的栅极上时,引起击穿电压性能和 GaAs 大规模集成电路(LSI)的可靠性变坏。因此,在 MBE 生长中应尽量减少,甚至完全消除 OD。通常认为,OD 与衬底的处理与生长条件有关,特别是在生长期间,在外延层表面上形成了 Ga 的氧化物和 Ga 的液滴能导致形成 OD。

2) 反相畴边界 (Anti Phase Boundary 简称 APB) 闪锌矿结构晶体,例如 GaAs, InP 等,其晶体结构相当于两个面心立方子晶格相互套构在一起。对于完整的 GaAs 晶体,一个面心立方子晶格的格点是由 Ga 原子占据,而另一个则是由 As 原子占据。如果晶体内的这种原子配置方式发生改变,即在某些局部区域内, Ga 原子占据到属于 As 原子的子晶格格点上,而 As 原子占据到 Ga 原子的子晶格上,那么,在这些被称为“畴”的局部区域边界,就形成了一个二维结构缺陷,称作反相畴边界 (APB),这些局部区域本身被称为反相畴 (APD) (图 7.3-41a)。

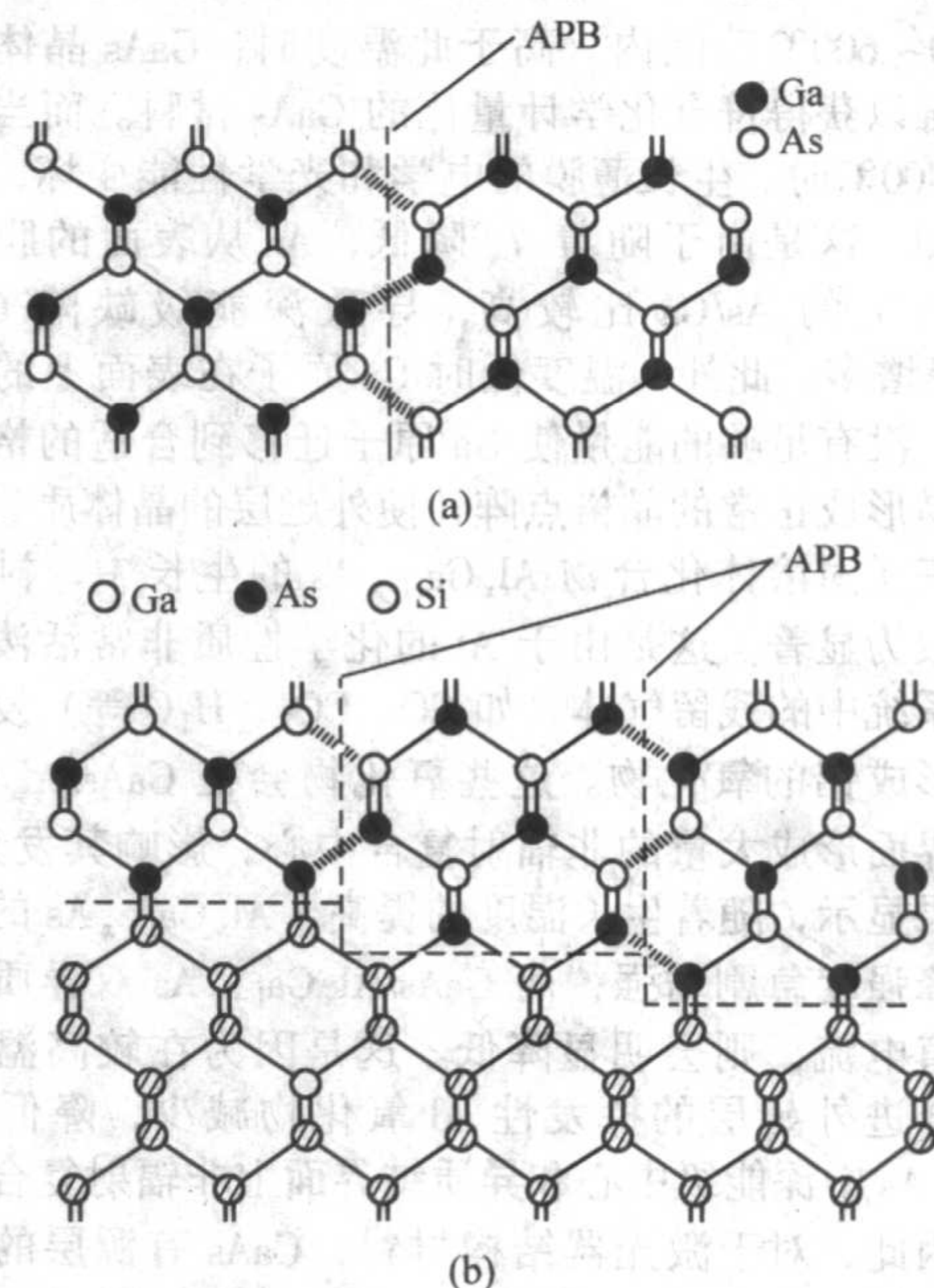


图 7.3-41 反相畴边界示意图 (a); 在 Si 上生长 GaAs 时,由于 Si 表面上单层原子高度台阶的存在导致反相畴边界的形成 (b)

当把具有极性的化合物半导体(如 GaAs 等),生长在非极性的元素半导体(如 Si, Ge 等)上时,会出现上述的反相畴边界缺陷,例如用 MBE 法将 GaAs 生长在 (100) Si 的衬底上(图 7.3-41b)。反相畴边界形成的机理是,在 Ga 束与  $\text{As}_4$  束喷射到受热的 Si (100) 衬底表面时, Ga 和 As 原子与 Si 原子的键合强度不同。As 原子与 Si 原子能形成更强的键,而 Ga 原子不能。因此,在 Si 衬底表面,最先形成的是一个单层的 As 原子层,然后,As 再与 Ga 结合,形成一层接一层的 Ga+As 分子层。另一方面,在实际的 Si (100) 表面,总会存在有原子“台阶”,“台阶”高度为一个原子层高度  $a_0/4$  (或奇数层高度)。在 Si (100) 衬底的台阶上生长 GaAs 时,“台阶”两边的 Ga 和 As 原子在子晶格中的占位互换(图 7.3-41b),于是就形成了反相畴缺陷。

GaAs 中的反相畴边界,包含有 Ga-Ga 键和 As-As 键,它们是荷电性缺陷。Ga-Ga 键的作用如同受主,而 As-As 键为施主。每个键的有效电荷是  $\pm q/2$  ( $q$  为电子电荷)。这些键引起局域电荷涨落,破坏界面处的电中性,影响材料的电学性能。采用高指数面衬底[如 Si (211) 面],或者设法使 (100) 表面台阶为双原子高度 ( $a_0/2$ ),这时在台阶两侧的 Ga 和 As 原子排列,就会处于各自的子晶格中,不会形成







这样的循环反应,则形成一层一层的外延生长,直到所设定的厚度为止。

影响 ALE 生长的关键因素是衬底的温度。要有足够高的生长温度,以破坏所有吸附在表面上的,但不属于第一个化学吸附层的原子(分子)的化学键,使它们只能物理吸附于表层原子(分子)上,并很快被蒸发掉。但生长温度又不能过高,要保证第一个化学吸附层原子(分子)的化学键不被破坏。其他的生长条件,如束流密度、均匀性、稳定性等等,对 ALE 的影响不大。因此,用 ALE 法生长的材料,不仅有十分平整界面和表面,还可有良好的完整性、均匀性和重复性。ALE 可选用的原材料范围广泛,除了可生长制备 III-V 族、II-VI 族等化合物,以及 VI 族元素半导体的超晶格微结构外,还可生长一些用其他方法难以生长的材料,如某些氧化物、氮化物和碳化物等。

#### 2.4.4 迁移率增强外延 (Migration Enhanced Epitaxy, MEE)

迁移率增强外延 (MEE),是依据低温下原子比分子更容易在表面上迁移的特性发展起来的一项 MBE 生长技术。采用这项技术,可以显著降低 GaAs 及其相关化合物(如 Al-GaAs 等)在 MBE 中的生长温度。低温生长高质量的 GaAs 和 AlAs 层,有利于获得突变的异质结界面和陡峭的掺杂浓度分布,也有利于开发新的工艺技术,例如将 GaAs 和 AlAs 层生长在有精细结构衬底上的技术等等,在实际器件应用中具有重要意义。

MEE 技术的特点是,在生长过程中将 Ga (或 Al) 与砷分开交替喷射到生长晶体的表面上,类似于前面的 ALE 生长(图 7.3-44 上 a)。但它与 ALE 的不同之处是在交替喷射的两个脉冲束流之间没有间断时间。图 7.3-45 比较了在相同的生长条件下,普通 MBE 生长 GaAs 与用 MEE 生长时 RHEED 强度振荡曲线的对比。从图 7.3-45a 可以看到,在一般的 MBE 生长中,经过大约 20 个周期之后, RHEED 强度振荡几乎完全消失。说明在原子尺度上,其生长表面的平整度变得很差。相反,采用 MEE 生长时(图 7.3-45b),强度振荡可持续在整个生长过程中。这个结果表明,在 MEE 生长中,即使在生长了上千层 GaAs 晶体之后,仍然能保持相当良好的表面平整度。

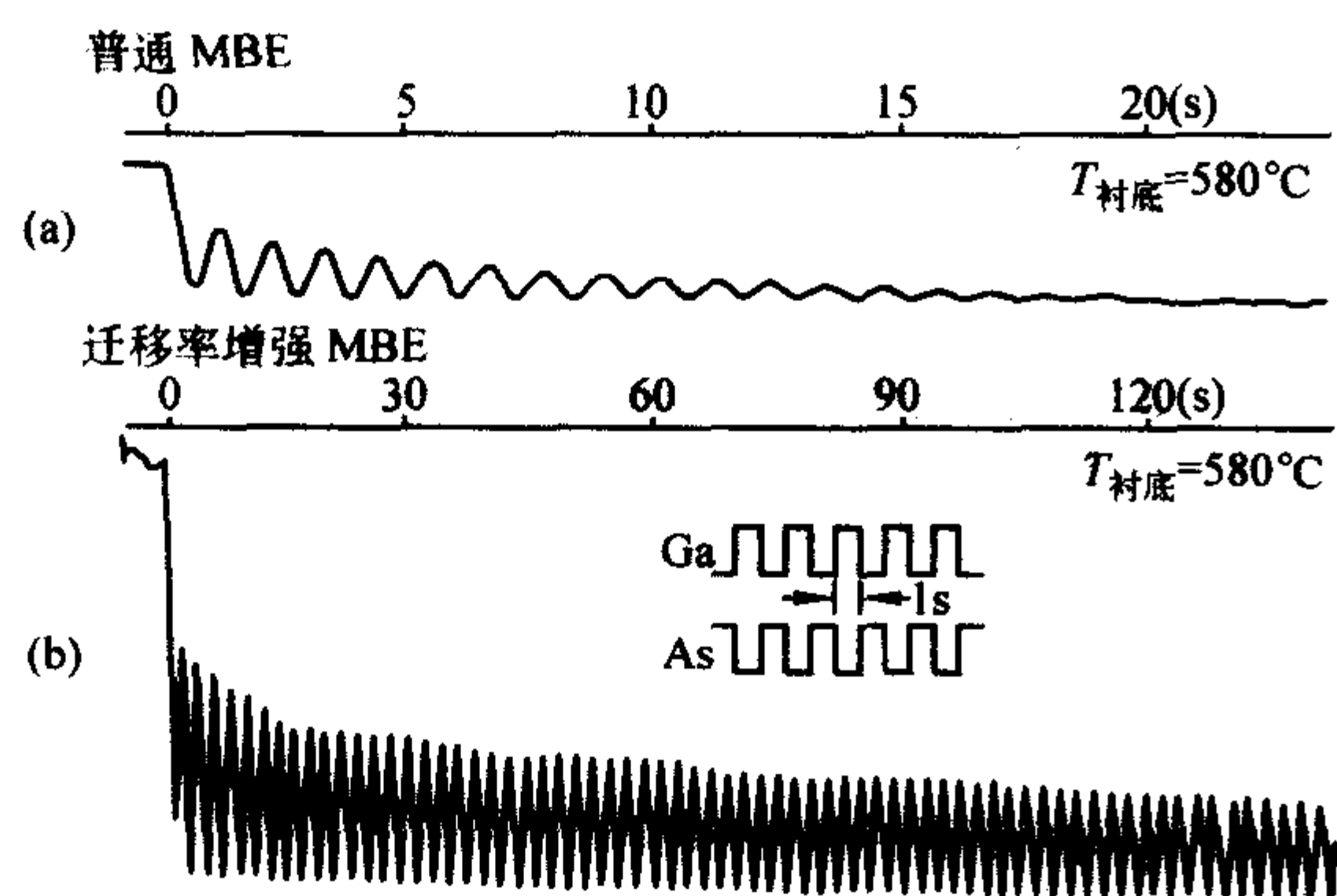


图 7.3-45 普通 MBE 生长 (a) 与 MEE 生长 (b) 的 RHEED 强度振荡

迁移率增强外延的生长机理如下。一般的 MBE 生长 GaAs,是在砷稳定平衡条件下进行的。实验结果显示,在这种条件下, Ga 在 GaAs ( $2 \times 4$ ) 表面的扩散激活能  $E_D = 1.3 \text{ eV}$ , Al 的表面扩散激活能为  $1.6 \text{ eV}$ 。如此高的扩散激活能值,使它们在较低的温度下,几乎无法在表面上迁移。而在无砷的气氛下,即在 Ga 稳定平衡的条件下,即使在较低的温度下, Ga 原子在 GaAs 表面上的迁移也非常迅速。例如,对于 (001) 取向的 GaAs, Ga 的表面扩散长度可达  $190 \text{ nm}$ ,远大于在砷稳定平衡条件下得到的 Ga 表面扩散长度

( $< 20 \text{ nm}$ )。导致 Ga 在 GaAs 表面上扩散长度差异的原因,是由于在砷稳定平衡条件下生长 GaAs 和 AlAs 时,在生长表面上迁移的物质,其特征结构接近于分子状态的 Ga-As 和 Al-As,它们在表面上的迁移过程是十分缓慢的;而在无砷条件下,即 Ga 稳定平衡条件下 (MEE),将 Ga 或 Al 原子喷射到生长晶体表面时,它们会以原子的形式在表面上迁移。其迁移率要比分子状态快得多,并有足够的能量迁移到表面上的合适生长位置结合成晶体。

采用 MEE 技术,在  $200^\circ\text{C}$  下生长出具有 4 000 个单分子层的 GaAs 晶体,在其  $4.2 \text{ K}$  下的 PL 谱中,可清晰地分辨激子的发光结构。在  $300^\circ\text{C}$  下生长的 GaAs-AlAs 双量子阱结构中,  $4.2 \text{ K}$  下也观察到较强的量子能级之间的电子跃迁谱峰。这些结果说明,采用 MEE 技术生长的材料质量是相当好的。

#### 2.4.5 分子束外延生长硅

与通常的气相外延 (VPE) 生长硅晶体相比,采用 MBE 生长硅具有若干优点:

- 1) 生长温度较低,因此降低了扩散和自掺杂效应的影响;
- 2) 可以在原子级尺度上精确控制生长层的厚度和掺杂的分布;
- 3) 能够生长新型结构材料,例如超晶格、量子阱以及异质结构等。

图 7.3-46 示出了一个实际的 Si-MBE 系统。在该系统中,采用电子束加热超纯硅方式获得 Si 束流,并对离子和背散射电子进行屏蔽,以使由电子束引起的 X 射线对衬底造成的辐照损伤降到最小。用扩散源炉或低能离子注入产生的掺杂束流,对硅薄膜进行掺杂。一般用 Ga 和 Sb,分别作为 p 型和 n 型掺杂剂。而通常在硅外延中使用的掺杂剂,如 P、As、B,由于它们的蒸气压高,在 Si-MBE 中是不用的。但这些掺杂可以利用低电流和低能离子注入的方法,在 Si-MBE 生长中掺入到硅薄膜中。与 III-V 族化合物半导体 MBE 生长类似,也是利用位于扩散源炉上方的挡板遮挡掺杂原子流的方法,来得到非常陡峭的掺杂分布。由于在典型的生长温度(约  $350^\circ\text{C}$ )下,掺杂剂原子的黏附系数很小,因此,通常需要较大的掺杂原子流量,才能掺入足够量的掺杂原子。

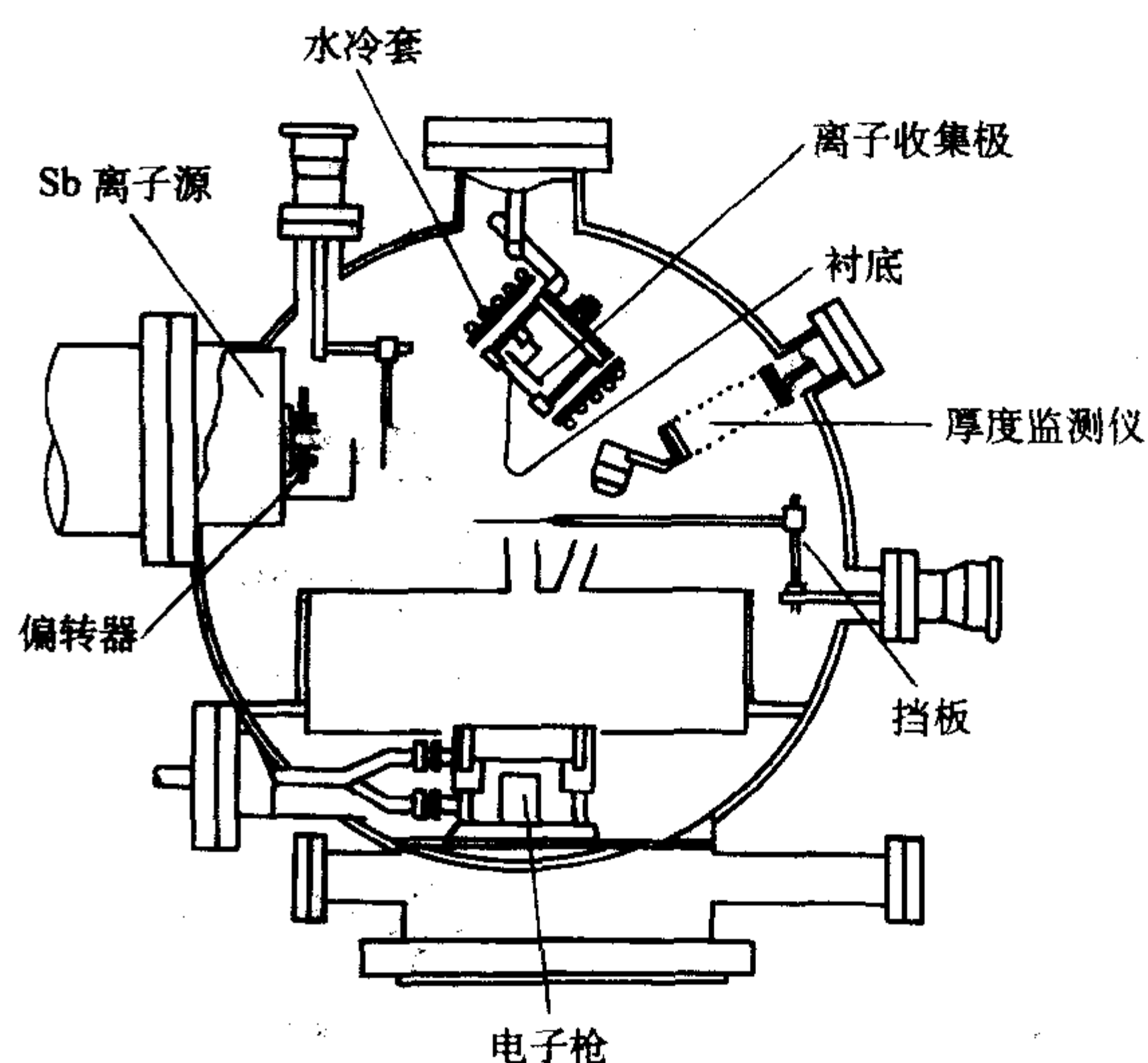


图 7.3-46 Si-MBE 系统

采用类似的 MBE 设备,可以供生长出 Si-Ge 层材料,也可以使用固体 Ge 源,生长出 Si/Si-Ge 异质结构材料。

#### 2.4.6 分子束外延生长 II-VI 族化合物

II-VI 族化合物半导体材料,是由元素周期表中 II B 族(如 Zn、Cd、Hg)与 VI A 族(如 S、Se、Te)元素组成的化



合物或固溶体材料。其中, 硫属 Zn 化合物 ( $\text{ZnS}$ 、 $\text{ZnSe}$ 、 $\text{ZnTe}$ ) 具有直接跃迁能带结构, 禁带宽度从 3.70 eV 到 2.26 eV, 是制备从近紫外到绿色波段范围可见光发光二极管 (LED) 器件的重要材料。窄禁带的  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  (简称 MCT) 固溶体材料, 在采用不同的  $x$  值时, 可将 MCT 的带隙能量调节到所谓的“大气窗口”波段, 即波长为  $3\sim 5\ \mu\text{m}$  ( $x\sim 0.3$ ) 和  $8\sim 14\ \mu\text{m}$  ( $x\sim 0.2$ ) 范围, 在红外探测和成像方面具有广泛的应用。

II-VI 族化合物半导体材料, 一般是在热平衡条件下, 从熔融体或气相、液相等方法生长的。由于这类材料的熔点较高, 特别是硫属 Zn 化合物, 熔点在  $1\ 300\sim 1\ 800^\circ\text{C}$  之间。较高的生长温度导致严重的背景沾污, 使原生晶体中含有过量的残余杂质。另外, 由于组分元素的平衡蒸汽压相当高, 很容易导致晶体中化学计量比的偏离, 使原生硫属 Zn 化合物呈现严重的自补偿效应。原生晶体材料的电阻率很高 (约  $10^{12}\ \Omega\cdot\text{cm}$ ), 发光效率也极低。对于窄禁带的  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ , 在晶体生长中, 由于 Hg 的蒸汽压十分高, 使 Cd 和 Hg 在晶体中的分布不均匀, 很难控制其化学计量比。因此, 高质量的 II-VI 族化合物材料, 必须在较低的温度下生长, 这就使 MBE 方法成为生长 II-VI 族化合物的一项重要技术。

表 7.3-13 中列出了用不同方式生长 II-VI 族化合物的典型生长温度。从表中可以看出, 使用 MBE 法生长时, 其生长温度可以很低。低的增长温度, 有利于降低外延层中的非化学计量比缺陷浓度, 防止来自衬底引起的交叉扩散。另外, MBE 生长是在超高真空的环境并远离平衡状态下进行的, 因此能抑制自补偿效应。

表 7.3-13 用不同的方式生长 II-VI 族化合物的典型生长温度

| 生长方式         | 生长温度/ $^\circ\text{C}$ |       |       |       |        |
|--------------|------------------------|-------|-------|-------|--------|
|              | ZnS                    | ZnSe  | ZnTe  | CdTe  | CdHgTe |
| 熔体生长         | 1 800                  | 1 600 | 1 300 | 1 100 |        |
| 气相外延 (VPE)   | 1 150                  | 800   |       | 500   |        |
| 液相外延 (LPE)   |                        | 850   | 800   |       | 500    |
| 化学气相淀积 (CVD) | 800                    | 600   | 650   |       |        |
| MOCVD        |                        | 400   |       |       | 400    |
| MBE          | 370                    | 300   | 350   | 200   | 180    |

目前, 随着 MBE 技术的不断进步, 已经生长出大面积、

表面平整、组分分布均匀的 II-VI 族化合物和固溶体材料, 在可见光 LED、LD 以及红外检测、空间侦察、资源卫星等诸多方面, 都得到广泛的应用。

## 2.5 分子束外延材料及其应用

### 2.5.1 调制掺杂生长与高电子迁移率晶体管

所谓调制掺杂的概念, 就是指能把参与导电的载流子 (如电子) 与其掺杂剂杂质母体原子从物理上分隔开的一种掺杂技术。利用 MBE 生长的调制掺杂  $\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$  异质结构, 如图 7.3-47a 所示。其中施主杂质 (Si) 位于 n 型  $\text{AlGaAs}$  层中, 该层与本征 (i)  $\text{GaAs}$  层之间, 以厚度为几个到几十个纳米的不掺杂  $\text{AlGaAs}$  隔离层分开。从能带结构示意图 7.3-47b 可以看出, 电子从宽禁带的 n- $\text{AlGaAs}$  的导带, 输运到窄禁带的 i- $\text{GaAs}$  导带中, 并被收集到  $\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$  异质界面处的三角势阱中, 形成高密度的二维电子气 (2DEG)。其密度由 n 型  $\text{AlGaAs}$  层施主掺杂剂浓度与不掺杂  $\text{AlGaAs}$  隔离层厚度决定。由于隔离层的存在, 使三角势阱中的电子与施主杂质母体相隔较远, 大大减弱了离化施主对 2DEG 电子的库仑散射作用。特别是在低温下, 晶格散射减小, 电子的迁移率主要受离化杂质散射的影响。因此, 采用调制掺杂技术, 可以极大地提高材料在低温下的电子迁移率。目前, 用 MBE 生长的  $\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$  异质结, 在不掺杂的  $\text{AlGaAs}$  隔离层厚度为 68 nm 时, 0.1 K 下最高电子迁移率已达到  $14.4\times 10^6\ \text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , 2DEG 密度达到  $2.4\times 10^{11}/\text{cm}^2$ 。这是至今在各种半导体材料中所能获得的最高电子迁移率值。由此得到的电子平均自由程为  $120\ \mu\text{m}$ 。

20 世纪 80 年代, 利用调制掺杂异质结的 2DEG 具有高电子迁移率的特性, 开发出一种称之为高电子迁移率晶体管 (HEMT)。 $\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$  HEMT 的结构如图 7.3-48 所示。在半绝缘 (Si)  $\text{GaAs}$  衬底上, 用 MBE 相继生长出  $\text{GaAs}$  缓冲层、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  空间隔离层、掺杂的 n- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  以及  $n^+$ - $\text{GaAs}$  盖层, 作为源和漏极的欧姆接触层。栅极金属与 n- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  形成肖特基势垒。利用  $\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$  异质界面附近的  $\text{GaAs}$  势阱作为场效应晶体管的沟道层。由于隔离层屏蔽了  $\text{GaAs}$  势阱中的 2DEG, 减小了沟道电子与 n- $\text{AlGaAs}$  层中离化施主杂质的散射作用, 大大提高了器件的运行速度。这种器件也称为二维电子气场效应晶体管 (TEGFET) 或调制掺杂场效应晶体管 (MODFET)。

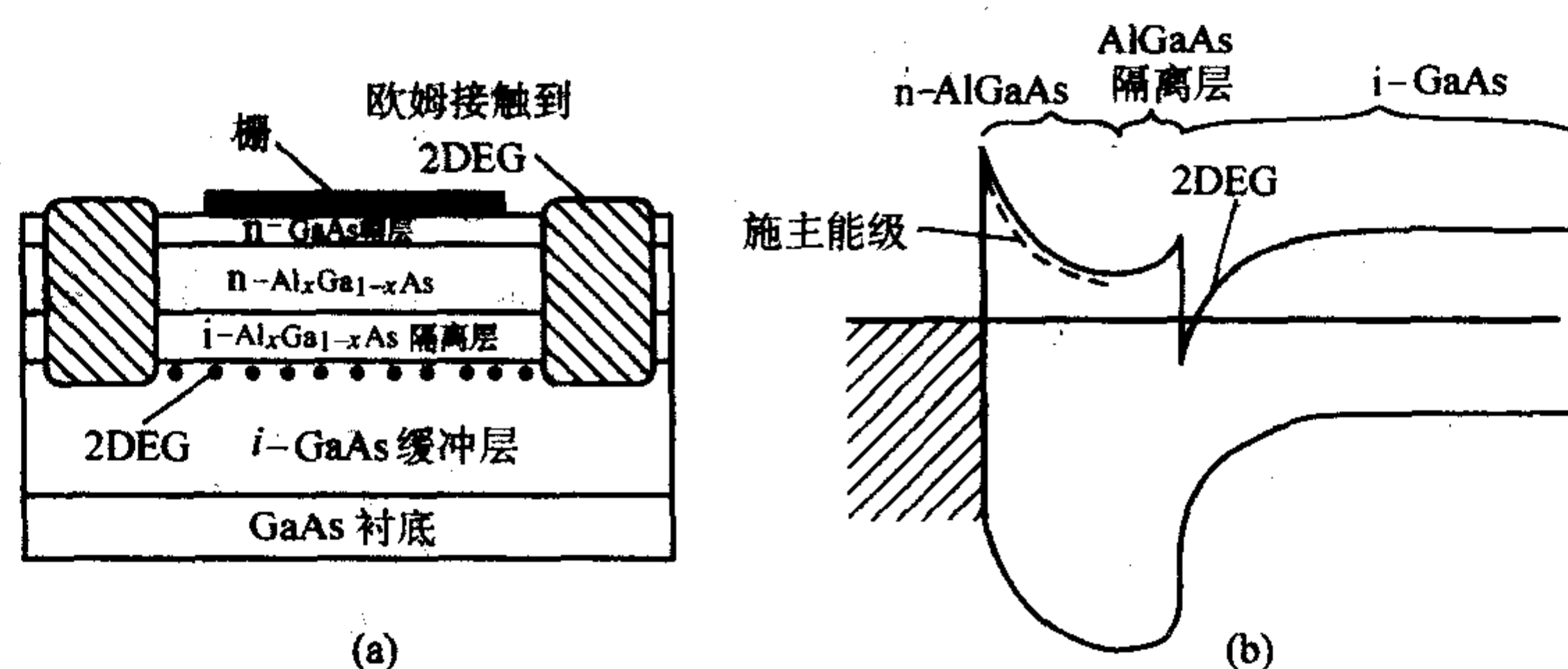


图 7.3-47 调制掺杂异质结横截面 (a) 和能带结构示意图 (b)

这种调制掺杂结构器件的主要问题是, 在高掺杂的 n- $\text{AlGaAs}$  层中存在深能级电子陷阱 (DX 中心), 导致器件在低温下产生持续光电导效应, 使器件性能退化。为克服这一缺点, 又开发出一种应变层结构的 HEMT, 称为赝结构 HEMT (简称 P-HEMT) 器件 (如图 7.3-49)。这种结构器件是利用 MBE 技术, 在 n- $\text{AlGaAs}$  与高纯 i- $\text{GaAs}$  层之间, 生长一层高纯的 i- $\text{InGaAs}$  薄层作为沟道层。由于  $\text{InGaAs}$  材料的低场迁

移率和峰值漂移速度均比  $\text{GaAs}$  材料高, 可以改善 2DEG 的输运特性, 提高了器件的最大振荡频率 ( $f_{\text{max}}$ )。另外,  $\text{InGaAs}$  的禁带宽度比  $\text{GaAs}$  窄, 维持异质界面处有相同的导带不连续值 ( $\Delta E_c$ ), 从而有相同的 2DEG 浓度, 所需的 Al 组分  $x$  值可以小得多, 有利于降低深能级 DX 中心的浓度, 改善器件在低温下的特性。

目前, 采用 MBE 生长材料制备的  $\text{GaAs}$  基 HEMT 和 p-



HEMT器件,均已达到批量生产的规模。在高速、高频、低噪声和大功率输出等方面,均得到了广泛应用。

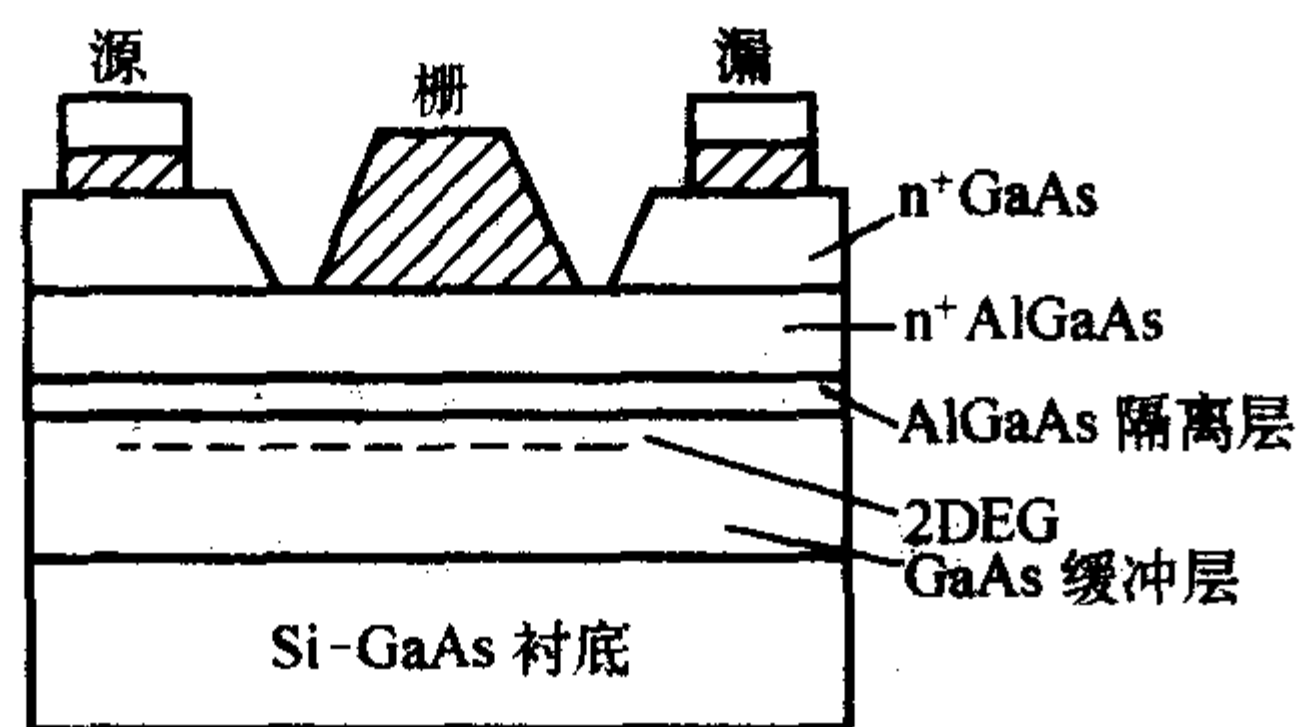


图 7.3-48 HEMT 结构

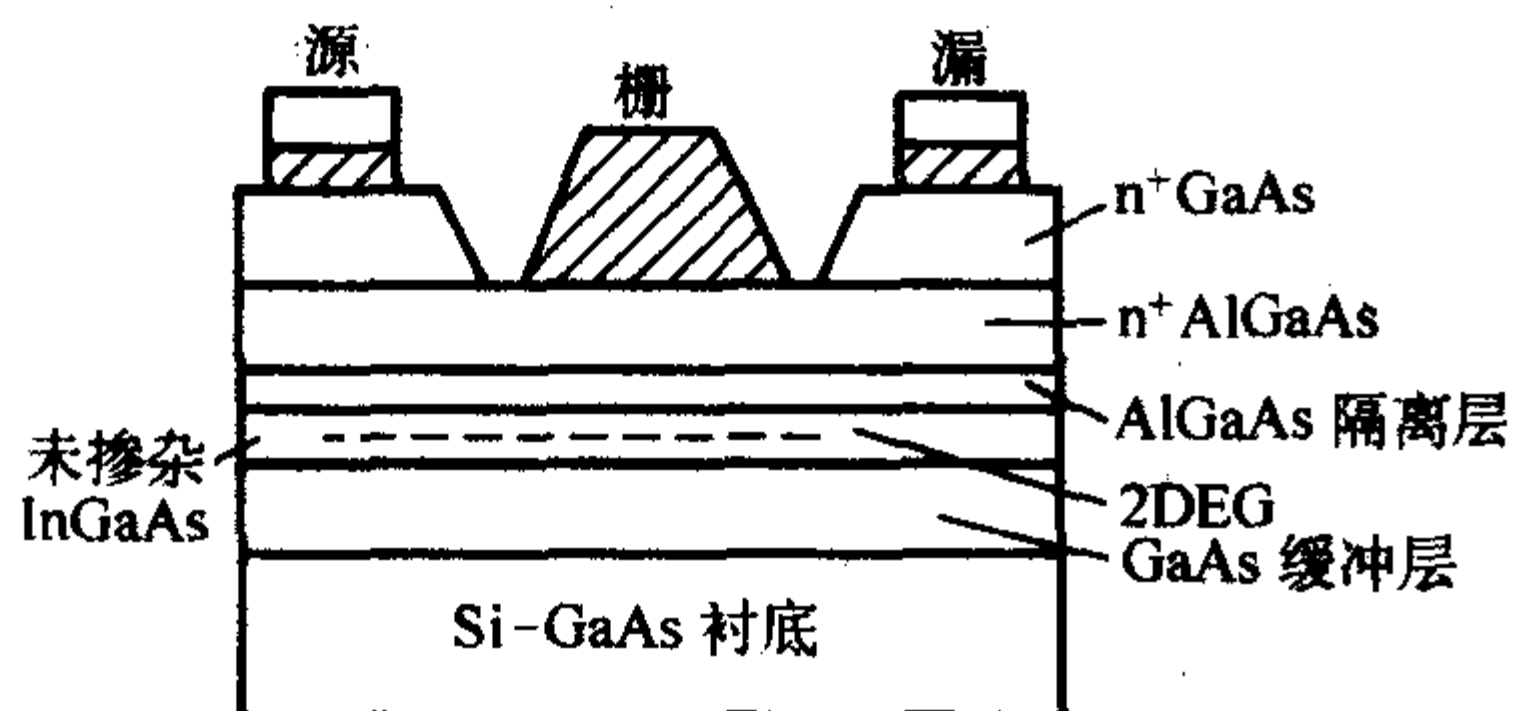


图 7.3-49 P-HEMT 结构

### 2.5.2 分子束外延生长 GaN 基材料

GaN 是一种宽禁带 ( $E_g$  约为 3.26 eV) 的半导体材料,与通常的 III-V 族化合物半导体材料 (如 GaAs、InP 等) 相比,它具有高的饱和电子漂移速度、高的临界击穿场强、高的热导率以及良好的热稳定性和化学稳定性等性能。不仅是制备可见光 (蓝、绿色)、发光二极管 (LED) 和激光二极管 (LD) 等光电子器件的首选材料,而且在高频、大功率微波器件的制备方面有巨大的应用前景,近年来受到人们广泛重视。

生长 GaN 材料的主要方法有:氢化气相外延 (HVPE)、金属有机物化学气相沉积 (MOCVD) 以及分子束外延 (MBE) 等。其中, HVPE 法的生长速率快 (约 100  $\mu\text{m}/\text{h}$ ),但材料的质量较差,主要用于生长厚膜 GaN 材料,作为其他方法生长 GaN 的衬底。MOCVD 法比较成熟,特别在光电子器件制备上,是较普遍采用的生长方法。MBE 法生长 GaN 基材料,相对 MOCVD 法起步较晚,但有如下的优点:①生长温度低,能缓解因线胀系数不同引起的热失配;②是非平衡过程生长,能生长高 In 组分的 InGaIn 材料;③生长过程中不含氢,易于获得 p 型材料。特别是 MBE 法可精确控制外延生长层的厚度、均匀性、掺杂浓度分布以及异质结界面的平整度等,片与片之间重复性良好,在 GaN 基电子器件的制备中, MBE 法已成为一项重要的生长技术。

用 MBE 法生长 GaN 基材料时, III 族元素 (如 Ga、Al、In) 通常采用固体源, V 族元素氮,或者采用  $\text{NH}_3$  源,或者采用射频等离子体 (RF-Plasma) 氮源。RF-Plasma MBE 中,高纯氮气在较低气压下,通过等离子体激活区,把  $\text{N}_2$  分子激活后作为氮源,在衬底表面上与 Ga 分子束流相互反应生成 GaN 外延层。GaN 中最常用的施主杂质是 Si,其电离能  $E_i$  约为 26 meV,室温下施主杂质是完全激活的。受主杂质通常用 Mg,其电离能  $E_a$  约为 150 meV。因此,在一般温度下受主杂质电活性很低,必须掺入非常高浓度的杂质 Mg,才能得到高导电的 p 型材料。在生长过程中,衬底温度一般保持在 650 ~ 800 $^{\circ}\text{C}$  之间。所用衬底材料有蓝宝石、碳化硅 (SiC) 和 Si 等。其中,蓝宝石是最常用的衬底材料。这种材料容易获得,价格适宜,高温下稳定性良好等等;缺点是蓝宝石本身不导电,不能用做电极,其与 GaN 的晶格失配约为 13%,尤其是它的硬度大,难于解理,给器件工艺制

作带来极大的困难。近些年来,开始探索用 SiC 或 Si 来作为 GaN 材料的衬底。SiC 材料与 GaN 晶格失配为 3.1%,其热导率比蓝宝石高约 10 倍,可制成低阻材料用做电极, SiC 本身也容易解理等。它的最大缺点是价格昂贵,限制了其应用。用 Si 作为生长 GaN 材料的衬底,不仅价格低廉、易于解理,而且容易获得大尺寸,有可能使 GaN 基器件与 Si 器件及电路混合集成,是有广泛发展前景的衬底材料。

近年来,采用  $\text{NH}_3$  源 MBE 技术,在 4H-SiC (0001) 衬底上生长出 GaN/AlGaN 异质结场效应晶体管 (HFET) 结构。当栅长为 0.3  $\mu\text{m}$  时,最大漏极电流密度 > 1.25 A/mm,电流增益截止频率 ( $f_T$ ) 为 103 GHz,最大振荡频率 ( $f_{\text{max}}$ ) 为 170 GHz,显示出优越的高频特性。利用射频等离子体 (RF-Plasma) MBE 法,在 6H-SiC 衬底上生长出 AlGaN/GaN 高电子迁移率晶体管 (HEMT)。在栅长为 0.2  $\mu\text{m}$  时,最大漏极电流密度 > 1.6 A/mm,比通常 InP 和 GaAs 基器件的电流密度 (< 0.8 A/mm) 大一倍多。器件的  $f_T$  为 53 GHz,  $f_{\text{max}}$  = 109 GHz,在 25 GHz 下,输出功率达 3.2 W/mm。此外,在高阻 Si (111) 衬底上,用  $\text{NH}_3$  源 MBE 法生长的  $\text{Al}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{N}/\text{GaN}$  HEMT 结构,室温下沟道二维电子气 (2DEG) 的迁移率达 1440  $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ,薄片载流子浓度为  $9.6 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ 。当栅长为 0.25  $\mu\text{m}$  时,在 2 GHz 下连续波 (CW) 输出功率达到 6.6 W/mm,  $f_T$  = 27 GHz,  $f_{\text{max}}$  = 81 GHz。

以上这些结果显示 MBE 法生长的 GaN 基材料具有十分优越的高频、大功率输出等特性,在蜂窝电话系统、高清晰度电视发射、相阵雷达等等方面,具有广泛的应用前景。

### 2.5.3 分子束外延生长氧化锌

氧化锌 (ZnO) 是一种 II-VI 族氧化物半导体材料。它具有直接跃迁能带结构,室温下禁带宽度为 3.3 eV (375 nm)。其激子束缚能 (60 meV) 比其他一些宽禁带半导体材料 (如 ZnSe 和 GaN) 几乎高 3 倍,因此在室温或室温以上的温度下,既可以有很强的激子发射,是制备蓝色、紫外发光器件 (LED、LD) 以及紫外光探测器等的良好材料。目前,已制备出 ZnO 体单晶材料,商品  $\phi 50$  mm 的 ZnO 单晶衬底片已在国际市场上售出。ZnO 与 GaN 之间的晶格失配较小 (约为 1.8%),可以用做 GaN 基材料外延生长的衬底。ZnO 具有良好的压电性能和透光性能,在表面声波器件 (SAM) 和透明导电薄膜等方面,具有潜在的应用前景。此外, ZnO 的抗辐照能力要比通常的 Si 和 GaAs 材料高许多,有可能在空间中得到应用。

外延生长 ZnO 薄膜的方法有:氢化气相外延 (HVPE)、金属有机物化学气相沉积 (MOCVD)、激光辅助分子束外延 (L-MBE) 和等离子体增强分子束外延 (P-MBE) 等方法。所用衬底有蓝宝石、ZnO 单晶、SiC、GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以及 Si 等。

在 20 世纪 90 年代末期,采用微波等离子体法,在蓝宝石 (0001) 衬底上,外延生长出 ZnO 薄膜。Zn 源是用常规的固体金属锌 (99.999 9%) 源炉,而氧源是微波等离子体源炉。生长温度在 500 ~ 550 $^{\circ}\text{C}$ ,生长速率为 0.1  $\mu\text{m}/\text{h}$ 。在室温至 550 K 温度范围,以连续波 (CW) HeCd 激光器激发时,观察到 ZnO 薄膜的有效激子受激发射。预示 ZnO 材料有可能在制备从蓝色到紫外范围光电子器件中具有潜在应用前景。目前,用 ZnO 材料制备这些光电子器件的最大问题是,很难获得可靠的、高导电的 p 型 ZnO 材料。因为采用 III A 族元素 (如 Ga、Al、In) 作为施主掺杂剂,很容易得到 n 型 ZnO 材料,但制备 p 型 ZnO 材料,却是十分困难的。因为一般最容易选择的受主掺杂剂是 V A 族元素 N, N 占据 O 格点 ( $N_O$ ) 是受主。其他的 V A 族元素,如 P、As,尽管它们的原子半径比氧大许多,理论上预计是深受主,但实际上用磷掺杂,已经制备出具有至今最低电阻率的 p 型 ZnO 材料 (约



0.6  $\Omega \cdot \text{cm}$ )。其他的受主掺杂是 I A 族元素 Li、Na、K。它们占据 Zn 格点后成为受主, 理论计算的受主能级, 分别位于价带以上:  $\text{Li}_{\text{Zn}}$  约为 90 meV、 $\text{Na}_{\text{Zn}}$  约为 170 meV、 $\text{K}_{\text{Zn}}$  约为 320 meV。II A 族元素 Mg 也可用做受主掺杂剂。

最近, 用等离子体分子束外延技术 (P-MBE), 以固体金属 Zn 源、氧 RF 等离子体源以及氮 RF 等离子体源, 以蓝宝石 (0001) 上外延生长的 GaN 为衬底, 在 300~600°C 温度范围生长出 ZnO:N 薄膜。尽管 N 的浓度达到  $2 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ , ZnO:N 仍然是 n 型导电的。这可能是由于某些施主型缺陷, 例如氧空位 ( $\text{V}_\text{O}$ )、锌间隙 ( $\text{Zn}_\text{i}$ ) 以及锌反位缺陷 ( $\text{Zn}_\text{o}$ ) 等, 在 p 型掺杂的条件下, 它们的形成焓很低, 施主型缺陷容易形成, 强烈的自补偿效应使之成为 n 型。如何消除这些施主型缺陷, 以获得稳定可靠的 p 型 ZnO 材料, 是目前材料发展中的一项巨大挑战, 也是发展 ZnO 基光电子器件的关键。

#### 2.5.4 分子束外延生长 1.3 $\mu\text{m}$ 和 1.55 $\mu\text{m}$ 激光器材料

激光波长在 1.3~1.6  $\mu\text{m}$  范围的长波长半导体激光器, 是局域网 (LAN) 和都市网 (MAN) 高速大容量光纤通信的重要光源。这个波长范围的光线, 在石英光纤中色散最低, 损耗最小。因此, 探索、开发低价格、大功率的长波长半导体激光器, 成为当前人们十分重视的一项课题。

在传统上, 制备长波长 (1.3~1.6  $\mu\text{m}$ ) 激光器, 一般只能采用 InP 基的 GaInAsP 或 AlGaInAs 异质结材料。由于这种材料体系的异质结带隙偏离能量小, 无法将载流子十分有效地限制在势阱中, 因此, 激光器的阈值电流密度受环境温度变化的影响较大 (即特征温度  $T_0$  较低)。一般在实际应用中需要配置热电冷却, 以保持激光波长的稳定。此外, InP 基器件工艺也不如 GaAs 基器件成熟, 其价格也相对昂贵, 进一步限制了 InP 基材料的应用。为了克服这些缺点, 人们开始探索以 GaAs 基材料为基础, 研制长波长激光器。这种 GaAs 基材料主要包括三类: ① InAs/InGaAs 应变自组装量子点材料; ② InGaAs/GaAs 量子阱材料; ③ InGaAsSb/GaAs 量子阱材料。

1) InAs/InGaAs 应变自组装量子点 (QD) 材料 采用通常的 MBE 技术, 在  $\phi 3''$  n<sup>+</sup>-GaAs (001) 衬底上, 以 S-K 模式生长出 InAs/InGaAs 应变自组装 QD 材料。InAsQD 由  $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$  材料覆盖, 部分压缩应力得到释放, 使 QD 的发射波长增加到 1.3  $\mu\text{m}$ 。用这种材料作为有源区, 制备出  $100 \times 1600 \mu\text{m}^2$  宽面积激光器, 阈值电流密度为  $190 \text{ A}/\text{cm}^2$ , 室温下激光波长为 1.3  $\mu\text{m}$ , 内量子效率 ( $\eta_i$ ) 为 83%, 微分量子效率 ( $\eta_d$ ) 为 70%, 室温 CW 最大输出功率为 4.2 W, 是当前这个波长下 GaAs 基材料的最高输出功率值。

尽管用这种 QD 材料, 成功地实现室温下 1.3  $\mu\text{m}$  波长激光, 但使激光波长再进一步增加到 1.55  $\mu\text{m}$ , 却是一项十分艰巨的任务。主要原因是这种应变自组装量子点材料是在膜晶结构下生长的, 材料的厚度不能超过基本的临界厚度, 导致 QD 尺寸不能达到足够大的尺寸。最近, 采用 RF-Plasma 氮源, 在 InGaAs 覆盖层中填入 N, 生长出 InAs/InGaAs 应变自组装量子点材料, 并首次在这种 GaAs 基 QD 材料中, 观察到室温 1.55  $\mu\text{m}$  的光致发光峰。覆盖层中增加 N, 使带隙变窄和使 InAs QD 尺寸变大, 可能是 PL 峰增长到 1.55  $\mu\text{m}$  的原因。

2) InGaAs/GaAs 量子阱 (QW) 材料 从晶格常数与带隙能量关系 (图 7.3-50) 可知, 当 In 添加到 GaAs 中时, InGaAs 固溶体的晶格常数增加, 而将 N 添加到 GaAs 中时, GaNAs 固溶体的晶格常数减小。由此可知, 适当调整四元系 InGaAs 固溶体材料中 In 和 N 的含量, 可使这种四元系材料很好地与 GaAs 材料晶格相匹配。对于激光波长为 1.3  $\mu\text{m}$

时, N 含量约为 1.5%; 而激光波长为 1.55  $\mu\text{m}$  时 N 含量约为 5%。为了使足够量的 N 能结合进晶体, 必须采用在低的温度和亚稳定条件下生长材料。温度较高或大量 N 结合进入晶体, 会导致微区不均匀相的形成, 使材料质量变坏。因此, 尽管采用 MOCVD 方法也可以生长出高质量的 GaInAs 四元系材料, 但大多数采用 MBE 法生长。最近, 采用 RF-Plasma 氮源的 MBE 法, 在 n<sup>+</sup>-GaAs (001) 衬底上, 生长出  $\text{Ga}_{0.62}\text{In}_{0.38}\text{N}_{0.05}\text{As}_{0.95}/\text{GaAs}_{0.92}\text{N}_{0.08}$  双量子阱 (DQW) 的分别限制异质结 (SCH) 激光器结构。器件为  $1200 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$  脊形波导, 腔面未镀膜, 室温脉冲激光波长为 1.49  $\mu\text{m}$ 。阈值电流  $I = 338 \text{ mA}$ , 外量子效率为 0.14 W/A, 最大输出功率为 130 mW (脉冲)。由于在 GaInAs 四元系材料中, 同时应用两种 V 族元素 As 和 N, 特别是元素 N 含量的控制十分困难, 使这种材料体系的应用受到限制。目前, 在 1.3  $\mu\text{m}$  范围, GaInAs 基器件性能优于或相当于 GaInAsP 四元系材料激光器的性能。但在较长波长下, GaInAsP 激光器性能明显优于 GaInAs 基激光器。

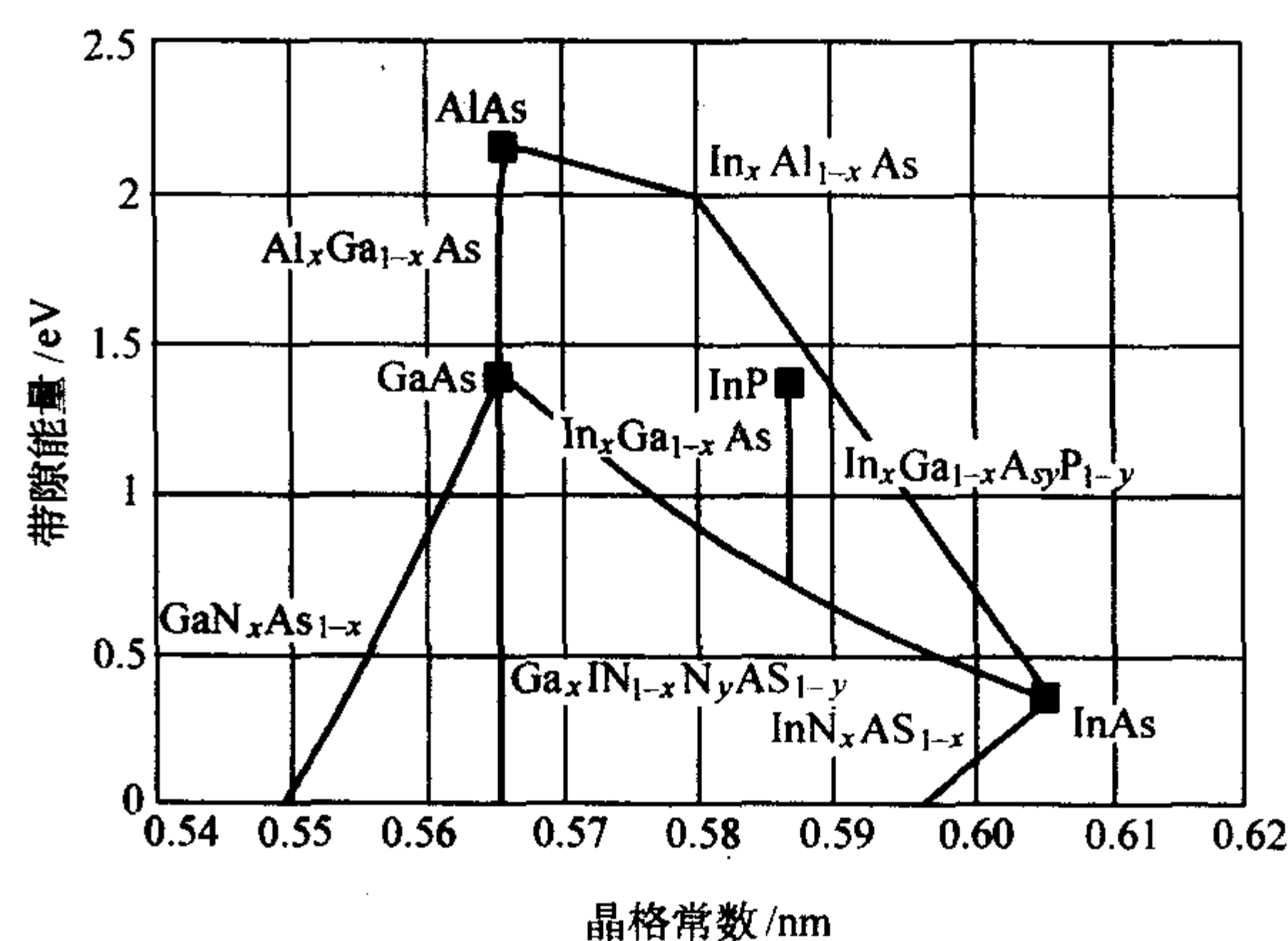


图 7.3-50 带隙能量与晶格常数关系图

3) InGaAsSb/GaAs 量子阱材料 为了获得较长波长 ( $> 1.3 \mu\text{m}$ ) 的激光, 需要在 GaAs 基材料中增加 In 和 N 的含量。典型用于 1.3  $\mu\text{m}$  激光器的材料, 优化的组分浓度为:  $\omega_{\text{In}}$  为 35%,  $\omega_{\text{N}}$  为 1%。对于  $> 1.3 \mu\text{m}$  的激光, 要求 GaInAs 四元系材料中增加 N 含量。然而, 当  $\omega_{\text{N}} > 2.5\%$  时, 导致材料的光学质量显著退化, 激光器的阈值电流迅速升高。尽管快速热退火处理 (RTA) 可改善含 N 材料的光学质量, 但这种处理往往引起激光波长的峰值向短波长方向蓝移。为避免这些问题, 近年来发展了一种新型材料, 即 InGaAsSb 五元系材料。研究表明, 当 Sb 原子加进 GaInAs 四元系之后, 不仅能降低带隙能量, 使发射波长峰值红移, 而且 Sb 还起表面活性剂的作用, 抑制 In 和 N 的分凝以及三维岛的形成, 明显改善 QW 的平整度, 使光致发光 (PL) 强度增强。最近, 采用 MBE 技术, 在 n<sup>+</sup>-GaAs (001) 衬底上生长出以 GaInAsSb/GaAs 为有源区, 以未掺杂的 GaAs 为波导层, p 型和 n 型的  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  层为上下限制层的 SQW SCH 激光器材料, 制成  $20 \mu\text{m} \times 1220 \mu\text{m}$  脊形波导结构器件, 室温下激光波长为 1.460  $\mu\text{m}$ , 阈值电流密度  $J_{\text{th}}$  约为  $580 \text{ A}/\text{cm}^2$ , 外量子效率为 53%, CW 最大输出功率为 200 mW (未装热沉)。脉冲条件下 (5  $\mu\text{s}$ , 占空比 1%),  $J_{\text{th}}$  约为  $450 \text{ A}/\text{cm}^2$ , 输出功率为 1.2 W, 是当前  $\lambda > 1.4 \mu\text{m}$  的稀氮化物基激光器中, 阈值电流密度最低、效率最佳的结果。

此外, 以三量子阱  $\text{Ga}_{0.62}\text{In}_{0.38}\text{N}_{0.016}\text{As}_{0.988}\text{Sb}_{0.026}/\text{GaAs}$  为有源层、以  $\text{Al}_{0.92}\text{Ga}_{0.08}\text{As}/\text{GaAs}$  为分布布拉格反射器 (DBR), 制成垂直腔面发射激光器 (VESEL), 在  $-10^\circ\text{C}$  下工作, 激



射波长约为  $1.46 \text{ \AA}/\text{cm}^2$ , 阈值电流密度为  $16 \text{ kA}/\text{cm}^2$ , 相当于每个 QW  $5.3 \text{ kA}/\text{cm}^2$ 。

从以上的简要介绍中可以清楚地看出, 经过 30 多年的发展, 分子束外延生长的材料, 已经从 III-V 族化合物半导体, 拓展到 II-VI 族化合物、VI 族的 Si、Ge 材料, 以及其他氧化物、磁性材料、金属、绝缘体等材料的生长。在 MBE 技术中, 大量的晶体表面分析仪器用于生长的在线监测, 可精确地控制单原子层晶体生长, 能够获得陡峭杂质分布、突变的异质结构, 不仅为新一代微电子和光电子器件与电路的研制开辟了途径, 而且大大促进了半导体低维量子物理的基础研究。MBE 技术是唯一能与目前半导体器件工艺中大部分技术相兼容的晶体生长工艺, 例如离子注入、溅射淀积、电子束光刻等项技术, 可使材料生长与三维立体器件结构、单片集成与混合集成电路融为一体。近年来, 已出现每次可装入三片  $203.2 \text{ mm}$  (8 in), 或 20 片  $76.2 \text{ mm}$  (3 in) 衬底的生产型 MBE 设备, 快速便捷的样品更换与传输机构, 大大提高了生产效率与重复性。可以预见, MBE 技术在现代信息技术的发展中, 将会发挥越来越大的作用。

### 3 半导体低维结构材料的制备方法

#### 3.1 晶格匹配 GaAs/AlGaAs 量子阱材料的 MBE 生长技术

晶格匹配的 GaAs/AlGaAs 异质结构是目前研究最为成熟的材料体系, 它的生长质量已成为 MBE 技术水平的标志。一个典型的 GaAs/AlGaAs 量子阱样品的 MBE 生长过程如下: 将经过表面钝化处理的 GaAs (001) 衬底装在钼托上后立即送入进样室, 在预除气室加热至  $480^\circ\text{C}$ , 预除气 2 h 左右, 之后该钼托经传递室进入生长室中, 并固定在衬底加热器上。打开 As 源炉前的挡板, 并保持 As 束流的平衡压强为  $799.93 \sim 1066.58 \text{ Pa}$  ( $6 \sim 8 \times 10^{-6} \text{ torr}$ ), 加热衬底至  $580^\circ\text{C}$ , 使衬底表面上的氧化层脱离衬底, 这时用 RHEED 观察可以看到较清晰的条形衍射图案 (如图 7.3-51 所示), 大约 10 min 后氧化层完全祛除干净, 获得清洁的外延生长表面, 因为处于富 As 环境下, 衬底的表面为  $(2 \times 4)$  重构。经过脱氧后的 GaAs 衬底表面很不平整, 并有很多小孔, 在这样的表面上直接外延生长量子阱结构不利于获得高质量的材料。通常以  $1 \text{ ML/s}$  的速度先生长厚度约为几百纳米的 GaAs 缓冲层, 就能获得非常平整的生长表面。这时再开始生长量子阱结构: 首先生长  $100 \text{ nm}$  的 AlGaAs 势垒层, 接着生长  $1 \sim 10 \text{ nm}$  的 GaAs 阱层, 再生长  $100 \text{ nm}$  的 AlGaAs 势垒层, 最后生长  $10 \text{ nm}$  左右的 GaAs 帽层, 以防止 AlGaAs 层在空气中被氧化。生长结束后可以立即关闭衬底加热器, 使样品迅速降至室温, 当样品温度降到  $300^\circ\text{C}$  时, 关闭 As 束流。这样我们就生长出了一个 GaAs/AlGaAs 单量子阱样品。

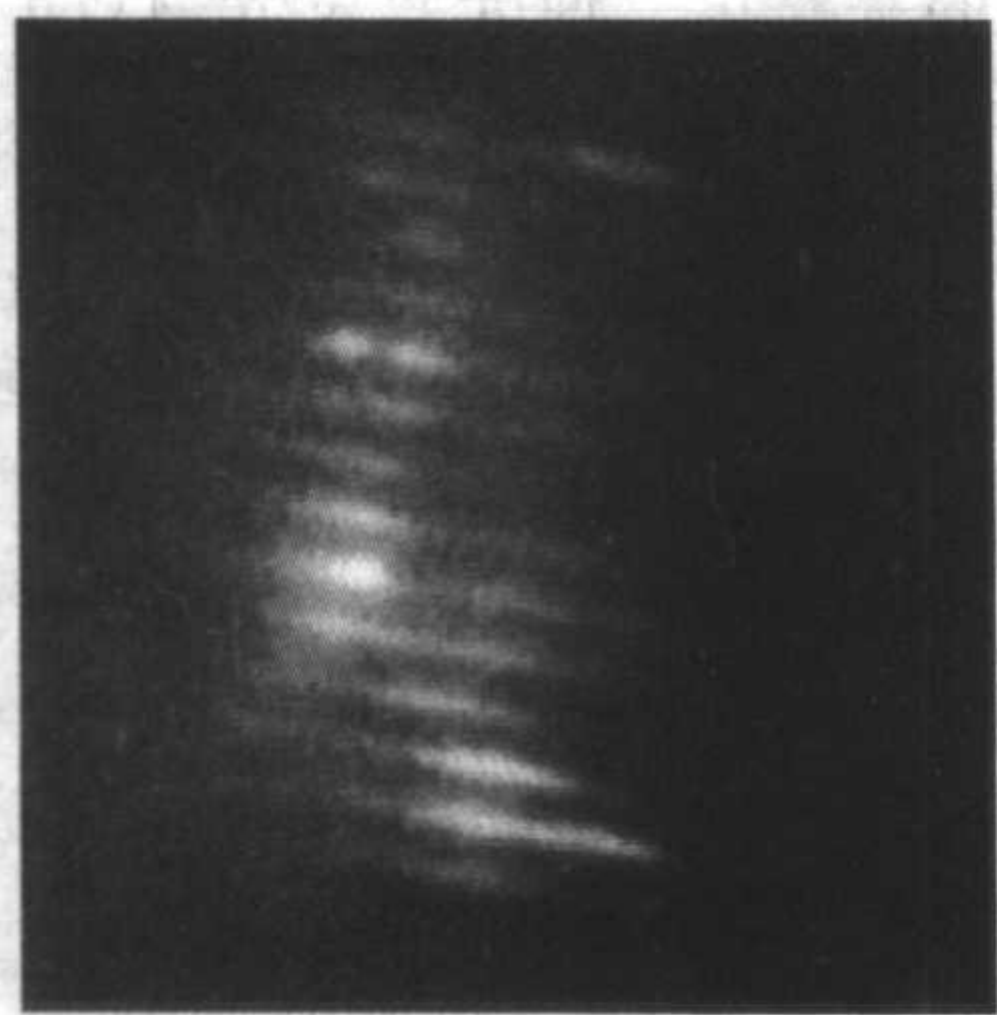


图 7.3-51 GaAs (001)  $(2 \times 4)$  重构表面的 RHEED 衍射图案

生长条件 (包括生长温度  $T_s$ 、V/III 束流比、生长速率  $v$  等) 对获得高质量的 GaAs/AlGaAs 量子阱材料起着至关重要的作用, 我们可以通过测量 RHEED 振荡强度来确定最佳生长条件。因为 RHEED 的衍射强度与外延层表面的台阶密度成反比, 随时间呈振荡衰减方式并最终达到一个稳定值  $I_d$ , 我们就以  $I_d$  来表征外延层生长表面的平整度, 它的最大值对应最佳的生长条件。

##### (1) 生长温度 $T_s$ 的影响

图 7.3-52 给出了不同生长温度下 RHEED 的振荡图形。当  $T_s = 560^\circ\text{C}$  时, RHEED 振荡很快就衰减掉了,  $I_d$  值较小; 当  $T_s$  升至  $610^\circ\text{C}$  时, RHEED 振荡衰减变慢并且具有较大的  $I_d$  值, 表明这时的生长表面比较平整, 有利于提高外延层的晶格完整性以及实现具有原子级平整度的异质界面; 当  $T_s$  进一步升至  $640^\circ\text{C}$  时, RHEED 的衍射图案变成点状, 说明这时的生长模式已转变成三维岛状模式。较高的生长温度使得沉积原子在衬底上具有较长的迁移距离, 因此原子有足够的时间找到能量最低的位置, 生长过程比较接近热力学平衡条件。当温度较低时, 只有一部分沉积原子能够到达其适合的位置, 而其他原子则由于迁移距离太短而形成外延层的晶格缺陷。

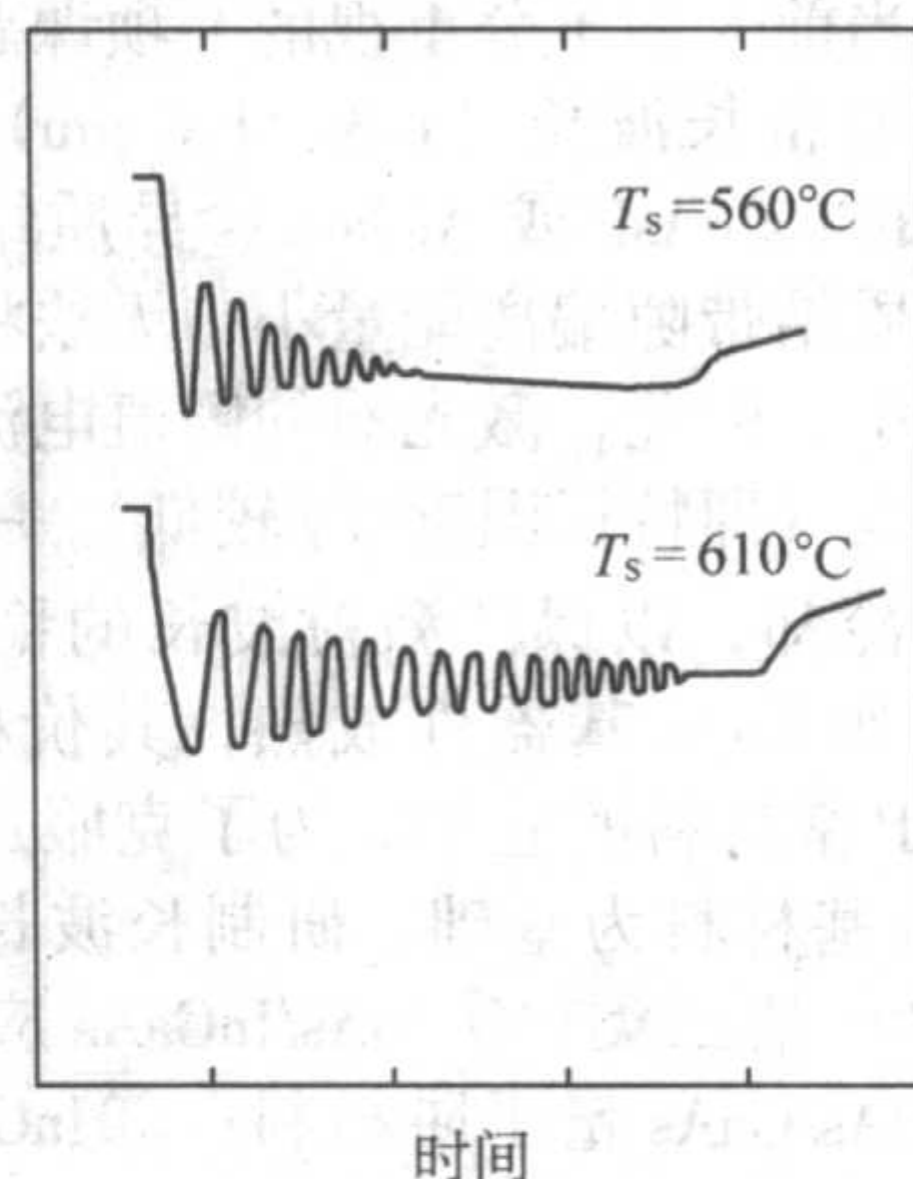


图 7.3-52 不同温度下生长 GaAs 的 RHEED 振荡图

##### (2) V/III 束流比的影响

选择生长速率  $v = 1 \text{ }\mu\text{m/h}$ ,  $T_s = 600^\circ\text{C}$ , 我们观察到 (图 7.3-53) 当 V/III 束流比过高或过低时,  $I_d$  值都较小, 意味着对于一定的  $v$  和  $T_s$ , 存在着一个最佳的 V/III 比, 过高的 As 压将减小沉积原子的迁移长度而导致生长表面粗糙化, 而过低的 As 压则将使生长表面处于富 Ga 状态, 导致 Ga 液滴的生成。同样地, 当保持 V/III 比和  $T_s$  不变时, 改变生长速度也将影响  $I_d$  值的大小。一般来说, 降低生长速度有利于提高沉积原子的迁移长度, 因此对于获得平整的生长表面是有利的。

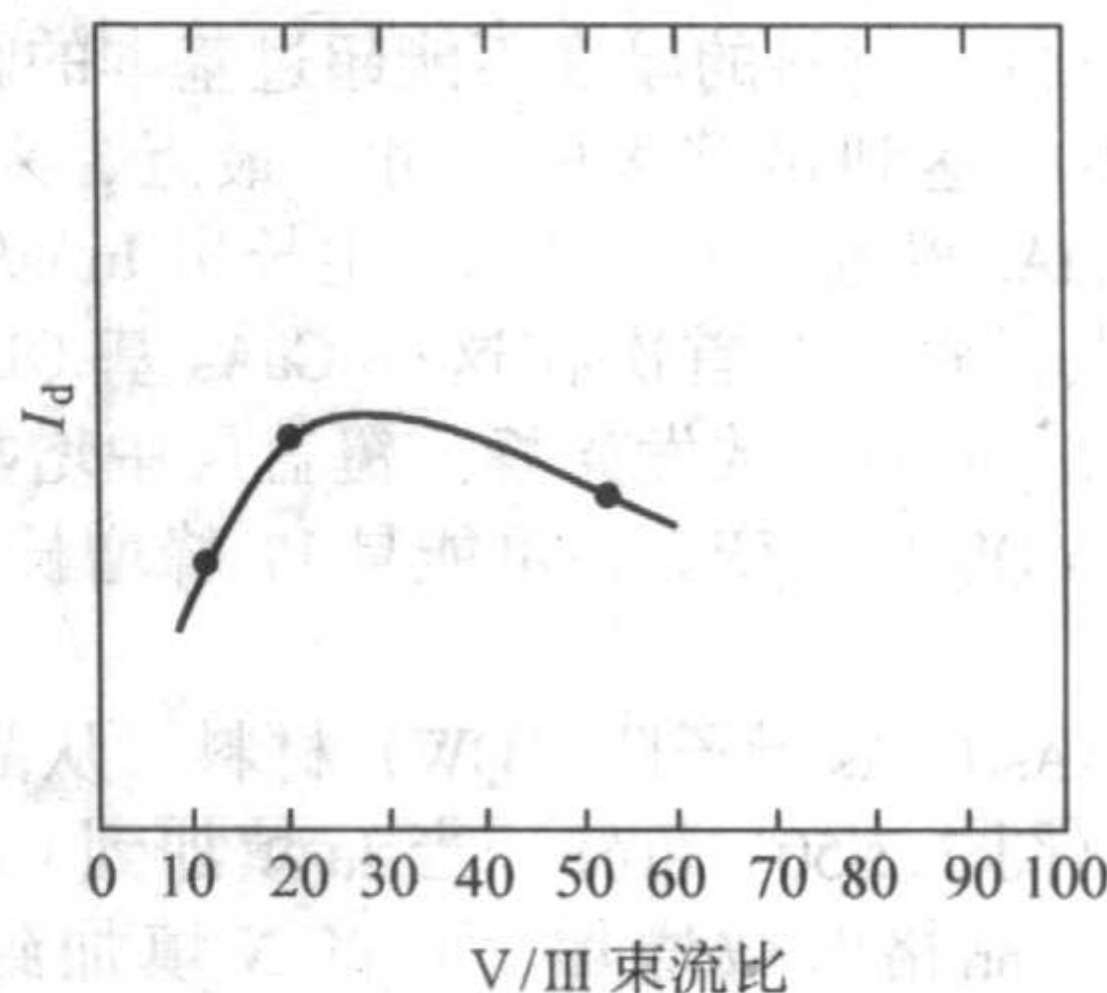


图 7.3-53 RHEED 强度  $I_d$  与 V/III 束流比的关系



此外,在生长 GaAs 缓冲层时插入一个 GaAs/Al(Ga)As 短周期超晶格,可以阻挡衬底中的位错、缺陷等向外延层的延伸,它的异质界面还可以吸附杂质,有利于提高外延层的纯度和质量,同时它还可以阻止非平衡载流子向 GaAs 衬底的扩散,有利于提高材料的光学质量。在生长 GaAs/AlGaAs 异质界面时引入生长停顿技术,即暂时关闭Ⅲ族源炉的挡板几十秒,维持一定的 As 压,就可以使粗糙的生长表面变得平整。

### 3.2 量子阱结构的应变异质外延生长

在异质外延过程中,只要外延层与衬底的晶格失配度不是很大(理论上应小于 10%),当外延层厚度小于某个临界厚度  $h_c$  时,由于晶格失配所产生的应力能够由外延层的弹性形变来承担,并不形成位错或缺陷,异质界面保持共格状态,这时外延层处于赝配(Pseudomorphic)状态,并承受一定的应变能,按层状生长模式进行生长。但是当外延层的厚度超过临界厚度  $h_c$  后,在异质界面处开始出现失配位错来释放所累积的应变能,这时外延层的生长仍然可以维持层状模式。如果  $h_c$  的数值足够大( $>1$  ML),我们就可以生长出性能优异的应变量子阱结构。通常采用力学平衡模型或能量平衡模型来估算临界厚度的数值。力学平衡模型认为位错的产生是由于力平衡受到破坏:失配引起的作用于位错线上的力  $F_H$  超过了位错内部的张力  $F_D$ ,由此计算得到的临界厚度  $h_c$  的表达式为

$$h_c = \frac{b(1-\nu)\cos^2\alpha}{2\pi f_0(1+\nu)\cos\lambda} \left( \ln \frac{h_c}{b} + 1 \right) \quad (7.3-13)$$

式中,  $\nu$  是泊松比,  $\nu = C_{12}/(C_{11} + C_{12})$ ;  $f_0$  是晶格失配度;  $b$  是界面内位错的伯格斯矢量;  $\alpha$  是位错线与伯格斯矢量间的夹角;  $\lambda$  是滑移方向与界面间的夹角。

能量平衡模型则认为,当外延层的应变能超过一个失配位错的形成能时,就会在异质界面处产生位错。外延层中的应变能  $E_{st}$  随外延层厚度  $h$  的增加而线性增大

$$E_{st} = 2G \left( \frac{1+\nu}{1-\nu} \right) f_0^2 h \quad (7.3-14)$$

式中,  $G$  是切变模量,而失配位错形成能则随  $h$  以对数函数的形式慢速增加。由于应变能增加得更快一些,因此,当  $h$  增加到某个临界值  $h_c$  时,产生失配位错会在能量上从不利变成有利。计算出  $h_c$  的表达式为

$$h_c = \frac{b}{8\pi f_0 \cos\alpha} \left( \frac{1-\nu \cos^2\alpha}{1+\nu} \right) \ln \left( \frac{4h_c}{b} \right) \quad (7.3-15)$$

当  $h < h_c$  时,外延层可以通过弹性形变的方式来释放部分应变能而处于热力学平衡态。因为热力学平衡态之间的转变需要通过动力学过程来实现,当  $h$  刚开始超过  $h_c$  时,并不立即在异质界面处产生位错,系统处于亚稳态中,所以我们可以改变生长条件(如降低 As 压、降低生长温度等)来达到增加临界厚度的目的。例如,在通常的生长条件下,在 GaAs (001) 衬底上外延 InAs, InAs 层的临界厚度大约是 1.6 ML,当降低 As 压处在富 In 的环境下时,临界厚度可以超过 30 MLs。图 7.3-54 给出了能量平衡模型计算的临界厚度与晶格失配度之间的关系,可以看到  $h_c$  随失配度  $f_0$  的增加而迅速减小,当  $f_0$  超过某一数值时,  $h_c$  有可能小于 1 ML。

此外,还可以通过引入组分梯度渐变缓冲层的方式来释放大的失配应变,将位错限制在缓冲层中,从而保证工作区无位错的外延层厚度及组分满足设计要求,并具有平整的异质界面。在组分梯度渐变缓冲层的生长过程中,由于组分连续变化,在外延层中引入的应变不是很大,位错以较小的密度在外延层中逐渐出现并释放应变,并且因为位错密度较低,使位错之间的相互作用很小,不至于产生所谓的位错

“钉扎”效应,所以这些失配位错可以自由地向样品边缘或衬底方向滑移。

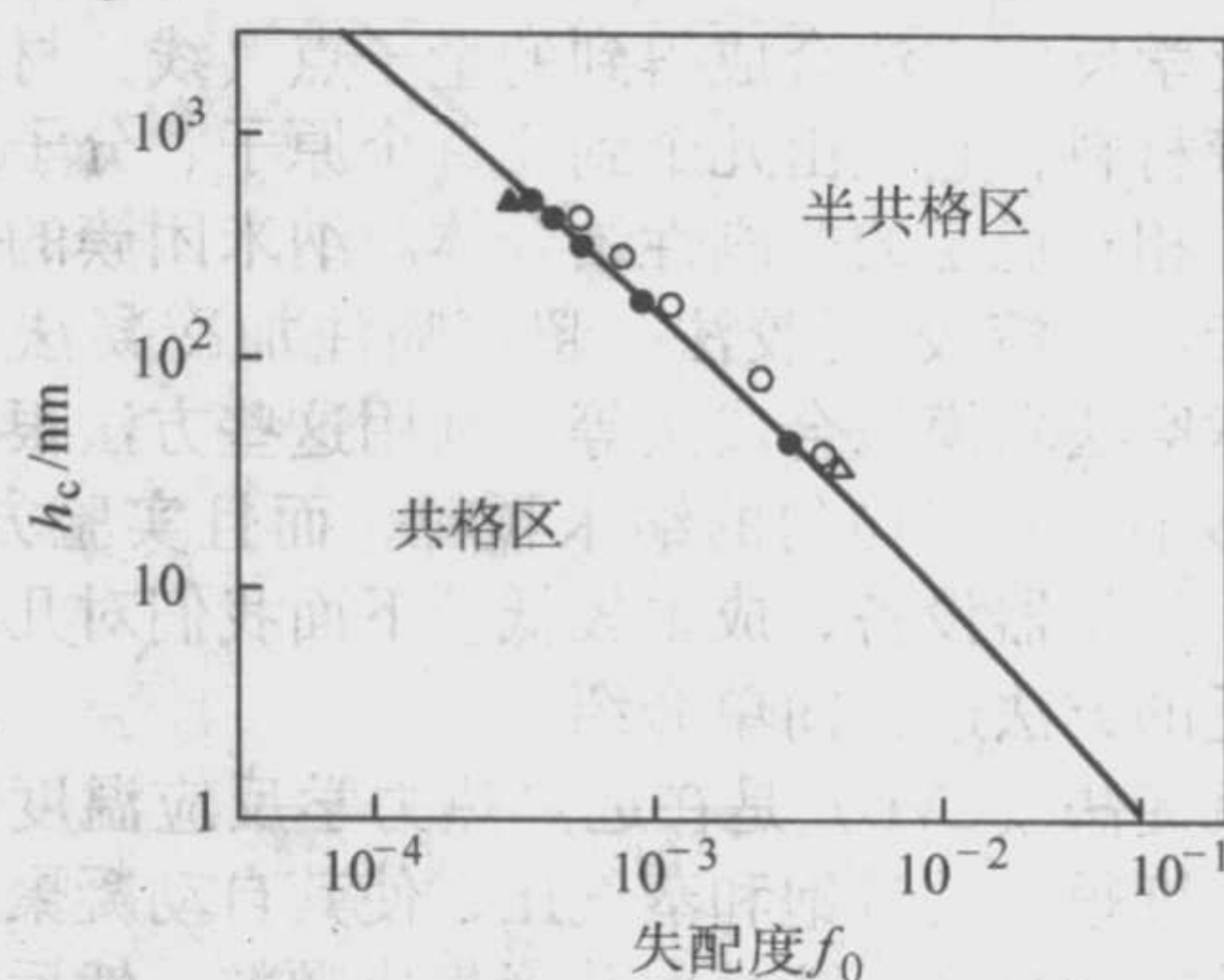


图 7.3-54 能量平衡模型计算的临界厚度与晶格失配度之间的关系

### 3.3 层状异质结构生长与精细加工相结合制备量子线、量子点结构

由于 MBE、MOCVD 技术在量子阱、超晶格材料生长上的成功以及半导体平面刻蚀工艺的日益成熟,很自然地人们利用光刻技术对量子阱、超晶格结构进行横向量子限制,使其展现出准一维或准零维的性质来,这是一种自上而下的制备技术。它利用光子束、电子束、或聚焦离子束作为曝光源,在涂有对曝光源敏感的抗蚀剂膜的量子阱、超晶格样品上进行有选择地掩蔽曝光,显影出所需图形,并用湿法或干法刻蚀转移到下面待加工的样品上。图 7.3-55 是该方法的制备流程图。利用这种方法原则上可以产生最小特征宽度为 10nm 的结构,图 7.3-56 显示了已制成的具有三维约束效应量子点及其阵列。这种方法的优点是量子点、线的几何形状和密度是可控的,缺点是图形实际分辨率不高,在加工过程中容易引入各种损伤、缺陷和杂质污染等,而界面粗糙和界面态带来的影响往往轻易地掩盖了低维结构特有的量子效应,因此制备出的量子点(线)材料并不适合于制作半导体器件。

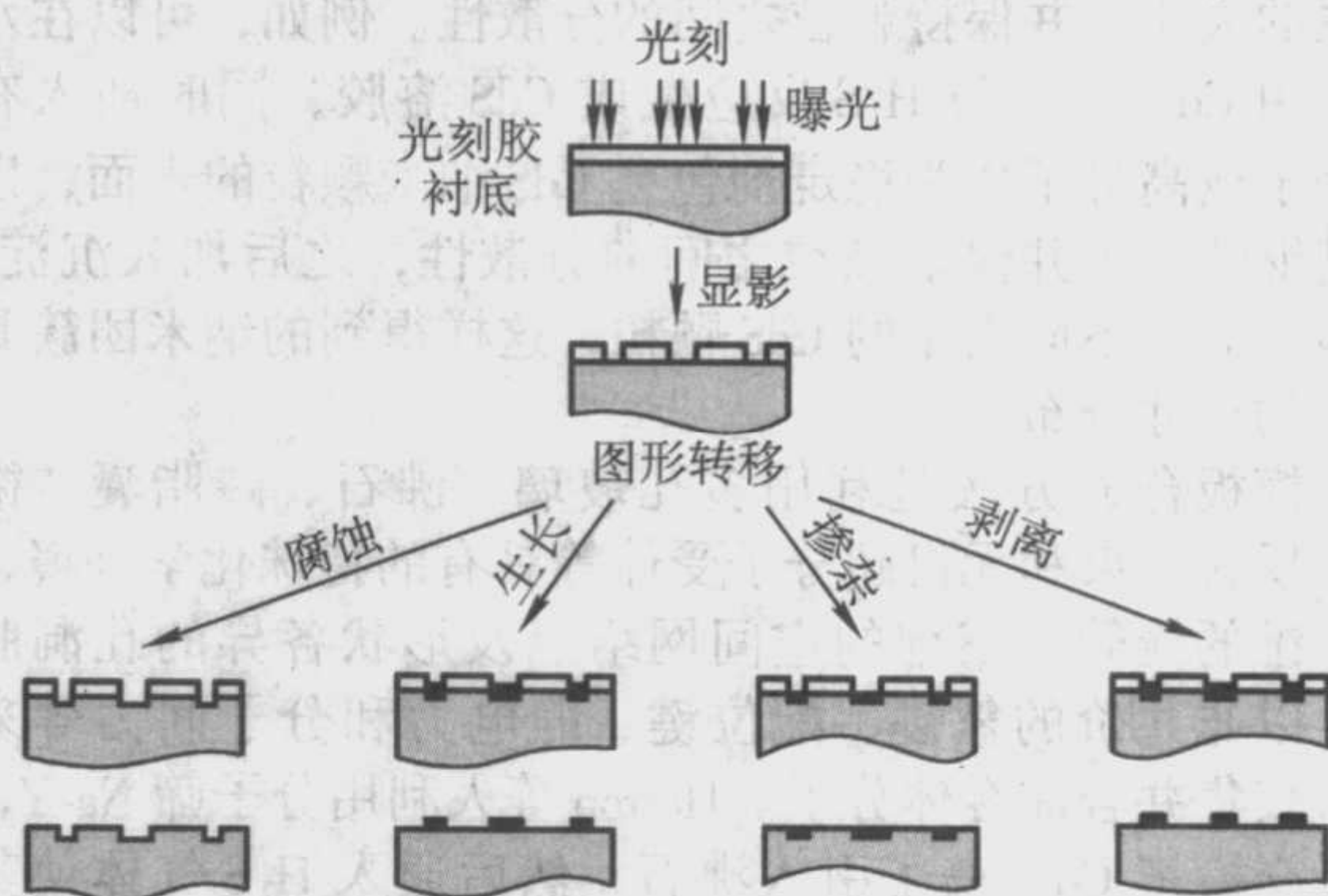


图 7.3-55 平面刻蚀工艺制造量子点、量子线流程图

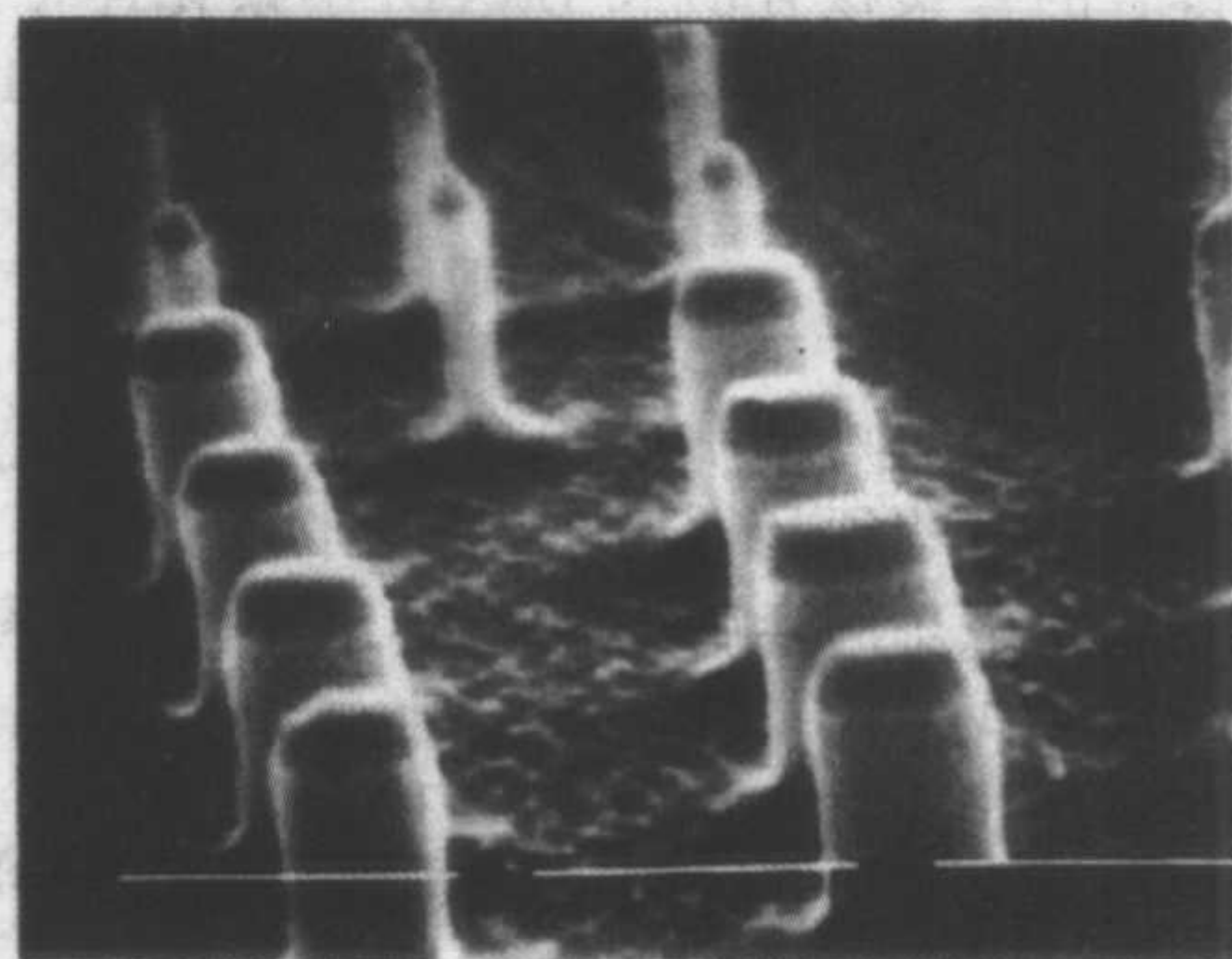


图 7.3-56 量子点阵列的扫描子显微镜图像



### 3.4 量子线、量子点的化学合成方法

利用化学反应方法合成得到的量子点(线)材料通常称为纳米团簇材料,它是由几个到几百个原子、分子或离子组合在一起、相对稳定的非刚性结合体。纳米团簇的合成方法主要有气相法、溶胶-凝胶法、超声喷注加冷凝法、微乳液法、高能球磨法和模板合成法等。利用这些方法很容易制备出尺寸足够小、分布均匀的纳米颗粒,而且实验方法简单,不需要复杂的仪器设备,成本较低。下面我们对几种目前使用较为广泛的方法进行简单介绍。

气相沉淀法(CVD)是在远离热力学反应温度下,反应产物形成浓度很高的过饱和蒸气压,使其自动凝聚形成大量晶核,晶核在加热区不断长大并聚集成颗粒,然后随气流进入低温区而凝结成晶态或非晶态的颗粒。可以通过选择适当浓度、流速、温度和组成配比等生长条件实现对纳米团簇的组成、形貌、尺寸和晶相等的控制。因为这种方法具有加热快、在高温区驻留时间短及冷却速度快等优点,所以可以获得粒径小于10 nm的颗粒。最近,美国佐治亚理工学院的王中林教授等人利用高温固体气相沉淀法成功合成了氧化锌、氧化锡、氧化镓等材料的纳米带和纳米环,这些带状或环状结构具有纯度高、产量大、结构完美、表面干净、内部无缺陷等特点。纳米带的横截面是一个窄矩形结构,带宽为30~300 nm,厚度为5~10 nm,长度可以达到几毫米,具有比碳纳米管更独特和优越的物理性能。

溶胶-凝胶法(Sol-gel)是指金属的有机或无机化合物经过溶液、溶胶、凝胶而固化,再经热处理而成为所需的纳米团簇的方法。它可以实现分子水平的化学控制和介观水平的集合控制,从而达到性能裁剪的目的。其中的溶胶是指作为起始物的醇盐或金属有机配合物通过水解生成相应的氢氧化物或含水氧化物,然后再经缩聚反应形成一定尺寸且稳定地分散于介质中的胶体粒子的分散体系。而凝胶则是指缩合反应所形成的胶体粒子再进一步聚集、黏结而形成三维网络结构、略呈弹性的半固体状物质。这种方法的关键是控制纳米颗粒的大小,并保持颗粒之间的分散性。例如,可以在水溶液中用 $\text{Cd}^{2+}$ 离子与 $\text{H}_2\text{S}$ 反应生成CdS溶胶,同时加入有机小分子或高分子作为稳定剂包裹CdS纳米颗粒的表面,以阻止其继续长大并保证颗粒之间的分散性,之后加入沉淀剂,分步沉淀出不同大小的CdS颗粒,这样得到的纳米团簇具有很窄的尺寸分布。

模板合成方法是利用多孔玻璃、沸石、磷脂囊、微生物、反转胶束和无机超分子受体等具有的特殊化学环境,例如一维的线管、三维的空间网络以及形状各异的孔洞腔体等,以非共价的氢键、配位键、静电力和分子间力等来诱导、聚集并合成客体分子。Herron等人利用分子筛Na-Y,经离子交换将 $\text{Cd}^{2+}$ 离子引入沸石,然后通入 $\text{H}_2\text{S}$ 气体使其在沸石的孔洞中进行化学反应,形成CdS纳米颗粒。Brass等人把表面键合的寡聚核苷酸和DNA分子杂化连接到两个金电极之间,用DNA分子作为模板生长出了长度为12  $\mu\text{m}$ ,直径为100 nm的Ag纳米线。

### 3.5 量子线的VLS生长技术

VLS(气-液-固相生长)技术是20世纪70年代发展起来的一种用于制备某些须晶材料(针状晶体)的生长技术,它借助于另一种熔融态的金属(如Fe, Co, Ni, Au等)作为晶体生长的介质。我们先以在Si衬底上生长Si单晶须为例介绍VLS技术的生长原理(如图7.3-57所示):在Si(111)衬底上镀上一层厚度为10 nm的Au薄膜,在石英管中将其加热至900℃,这时在Si表面上就形成了一薄层Si-Au合金熔体,随即由于液体表面张力的作用,薄层熔体破裂成一滴滴

Si-Au合金的小熔球(催化剂),这些小熔球成为进行气-液-固相反应的介质。这时向石英管中连续通入 $\text{H}_2$ 和 $\text{SiCl}_4$ 的混合气体,被还原了的Si原子蒸气就溶解在Si-Au合金的液相(即小熔球)中,这是因为Si原子蒸气直接沉积在晶体表面上需要较高的激活能,而从气相转变成液相,由于液相表面较粗糙,能较为有效地吸附Si原子蒸气,且发生相变所需的激活能也相对较低些。当Si-Au小熔球中的Si含量达到饱和时,Si就在液-固相界面上沉积下来形成晶体,随着Si沉积量的增加,Si-Au小熔球也从原来Si衬底表面上升到生长着的须状Si单晶的顶端。由于固-液界面能是各向异性的,就规定了Si只在(111)面上沿单一方向生长,生长成直径(由小熔球的直径决定)约为0.5  $\mu\text{m}$ 的须状单晶。气相中Si的浓度大于小熔球表面中Si的浓度,而后者又大于小熔球内Si的浓度,这就成为Si由气相→液相→固相扩散运输的驱动力,在Si-Au合金下的Si衬底上不断生长出单晶Si。

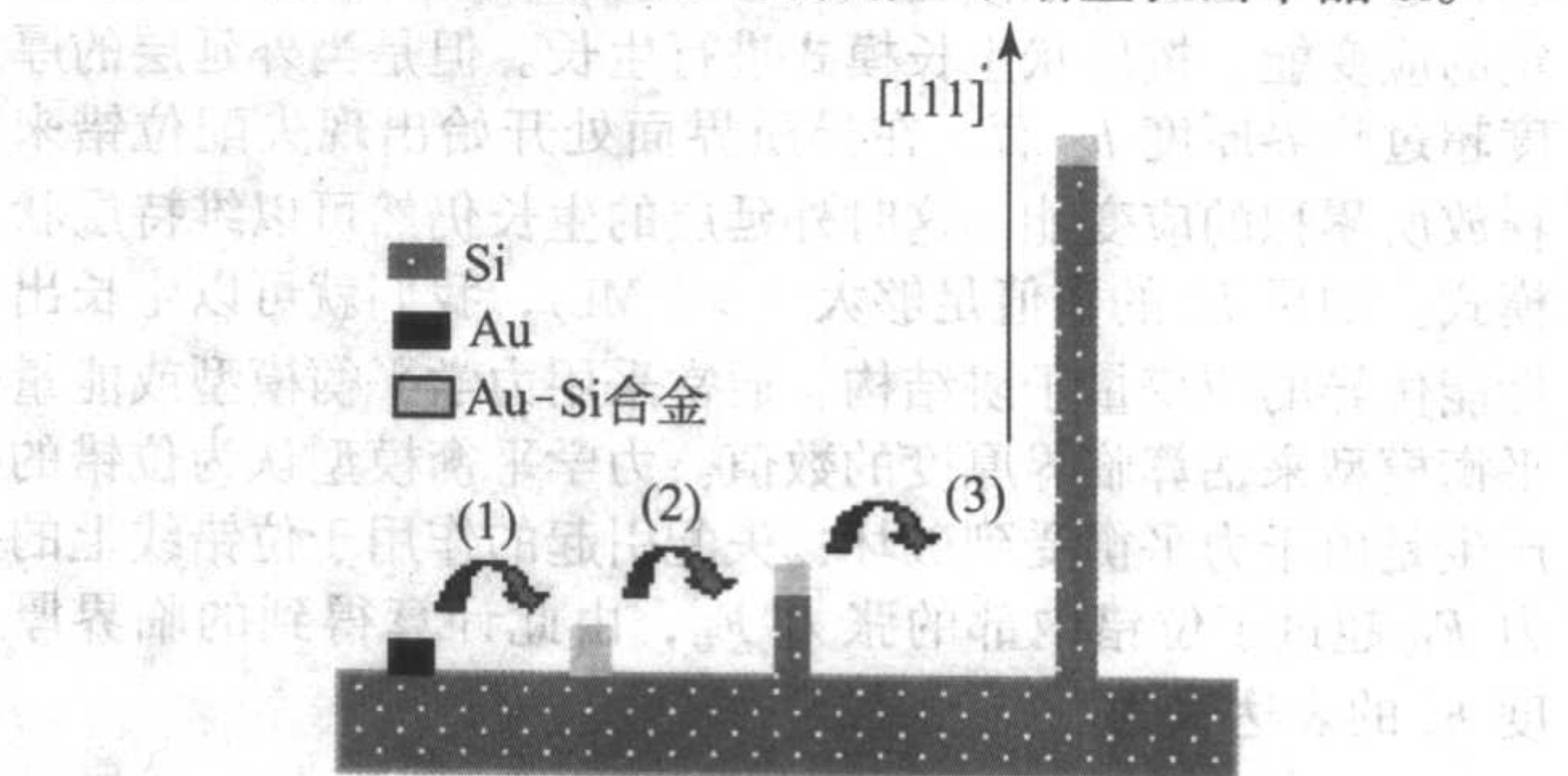


图 7.3-57 VLS 技术生长须晶 Si 过程示意图

对大多数材料来说,用VLS技术生长出的须晶的最小直径为0.1  $\mu\text{m}$ 的量级(在热力学平衡条件下)。近几年来人们对这种方法做了进一步改进:利用激光来熔融Si和Au,克服了热力学平衡的限制,产生了具有纳米尺度的Si-Au合金小熔球,并通过调节石英管内的压强来控制小熔球的尺寸。哈佛大学的Lieber小组用这种方法成功制备出了直径为10 nm的Si量子线;他们还利用化学方法制备出了直径为纳米量级的Au溶胶颗粒,并将它们黏附在Si表面上,生长出了直径为纳米量级的Si纳米线。瑞典Lund大学Samuelson小组把CBE技术和VLS技术相结合,在InP(111)B衬底上生长出了包含有InAs/InP异质结构的量子线,线的直径约为40 nm,由于线的直径很小,晶格失配引起的应力可以沿量子线的横向有效弛豫,因此量子线中不含位错,线内的异质界面也能达到原子级的平整度(CBE技术的优势)。因为CBE技术很容易实现对量子线进行调制掺杂,这样的量子线材料非常适合于制作量子线光电子器件。

### 3.6 量子线的MBE直接生长方法

#### (1) 在解理面上生长量子线

以GaAs/AlGaAs量子线的生长为例,它的基本做法如下:首先在GaAs(001)衬底上外延生长GaAs/AlGaAs超晶格结构,利用GaAs(001)衬底的自然解理面为(110)面的性质,将已生长好的超晶格样品在生长室内原位解理,以避免AlGaAs层被氧化,并立即在新鲜的解理面上外延生长所设定的结构。如果第二次生长的是调制掺杂结构,那么电子将同时受到原超晶格和调制掺杂效应所形成的三角势阱的两重限制,使电子的运动成为准一维的,量子线的宽度由超晶格中GaAs层的厚度决定(如图7.3-58所示)。这种生长方法的关键是要实现真空室中的原位解理生长,并要求被解理出的(110)表面具有较低的台阶密度,以保证解理边生长的良好效果。此外,(110)面是非极性表面,外延生长工艺和生长机制与(001)面有较大的差异,如何生长出具有原子



级平整度的异质界面是该方法的另一个关键问题。这个方法的优点是：量子线的线宽可以用 MBE、MOCVD 技术精确地控制。

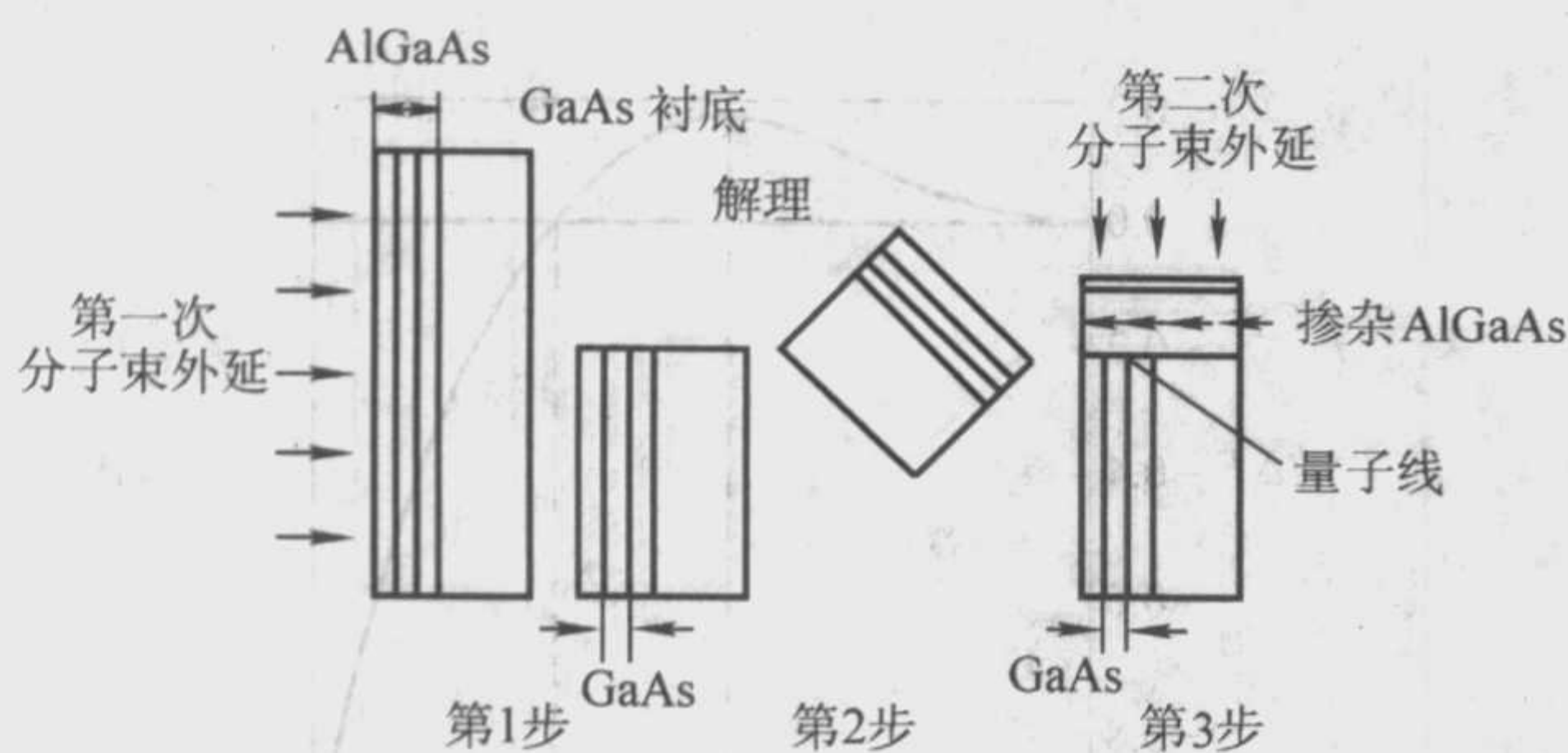


图 7.3-58 解理面生长量子线过程示意图

#### (2) 在 V 形槽中生长量子线

在刻有 V 形槽的衬底上进行外延生长也可以获得量子线结构 (如图 7.3-59 所示)。以 GaAs/AlGaAs 量子线的生长为例, 它的基本原理如下: 首先在 GaAs (001) 衬底上用光刻或化学腐蚀方法刻划出许多沿  $[1\bar{1}0]$  走向的 V 形槽, 槽宽约为  $5\mu\text{m}$ , 深度约为  $3\mu\text{m}$ , 其侧壁为 (111) A 面, 底部

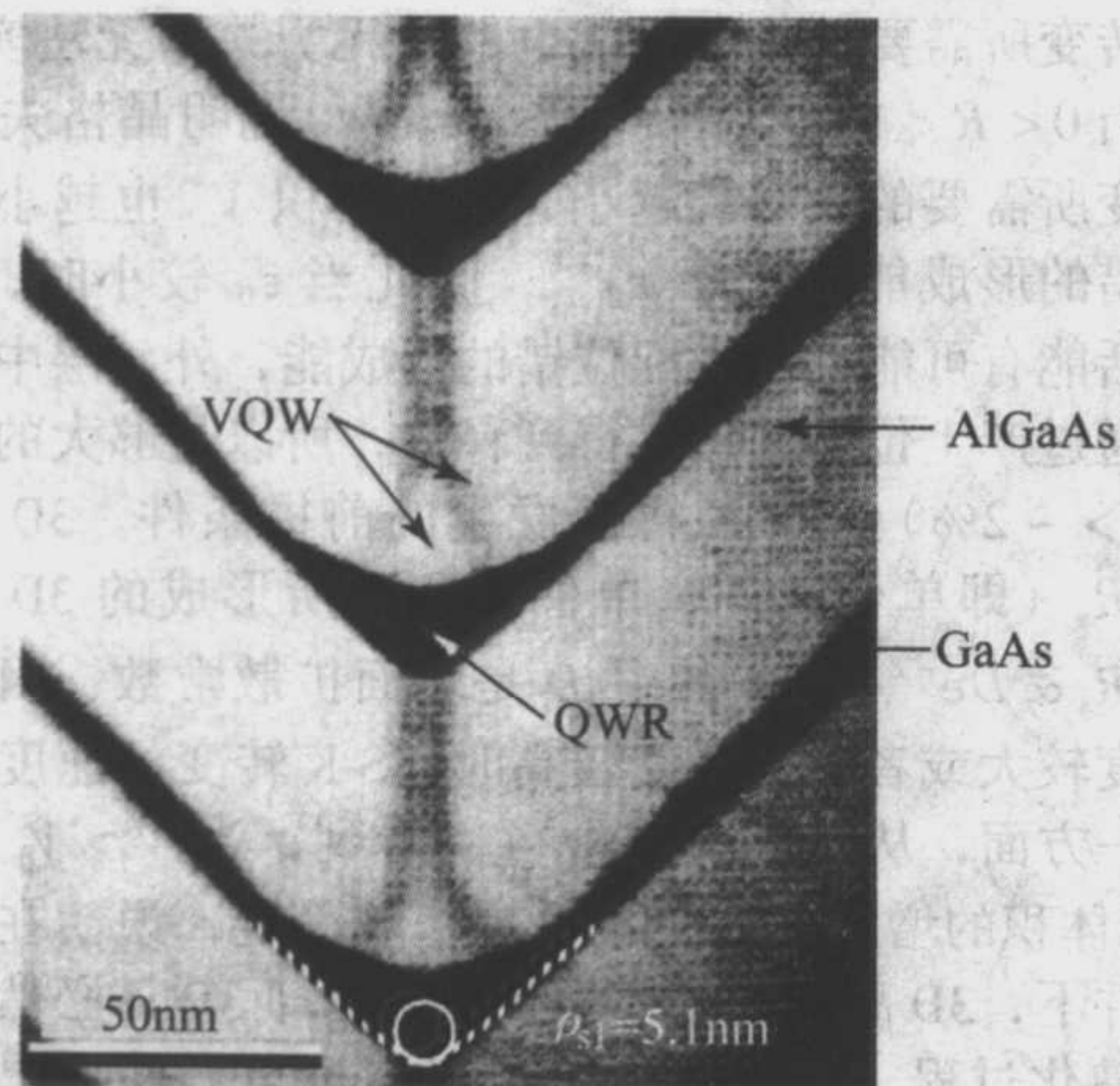


图 7.3-59 GaAs 量子线的透射电子显微镜图像 (TEM)

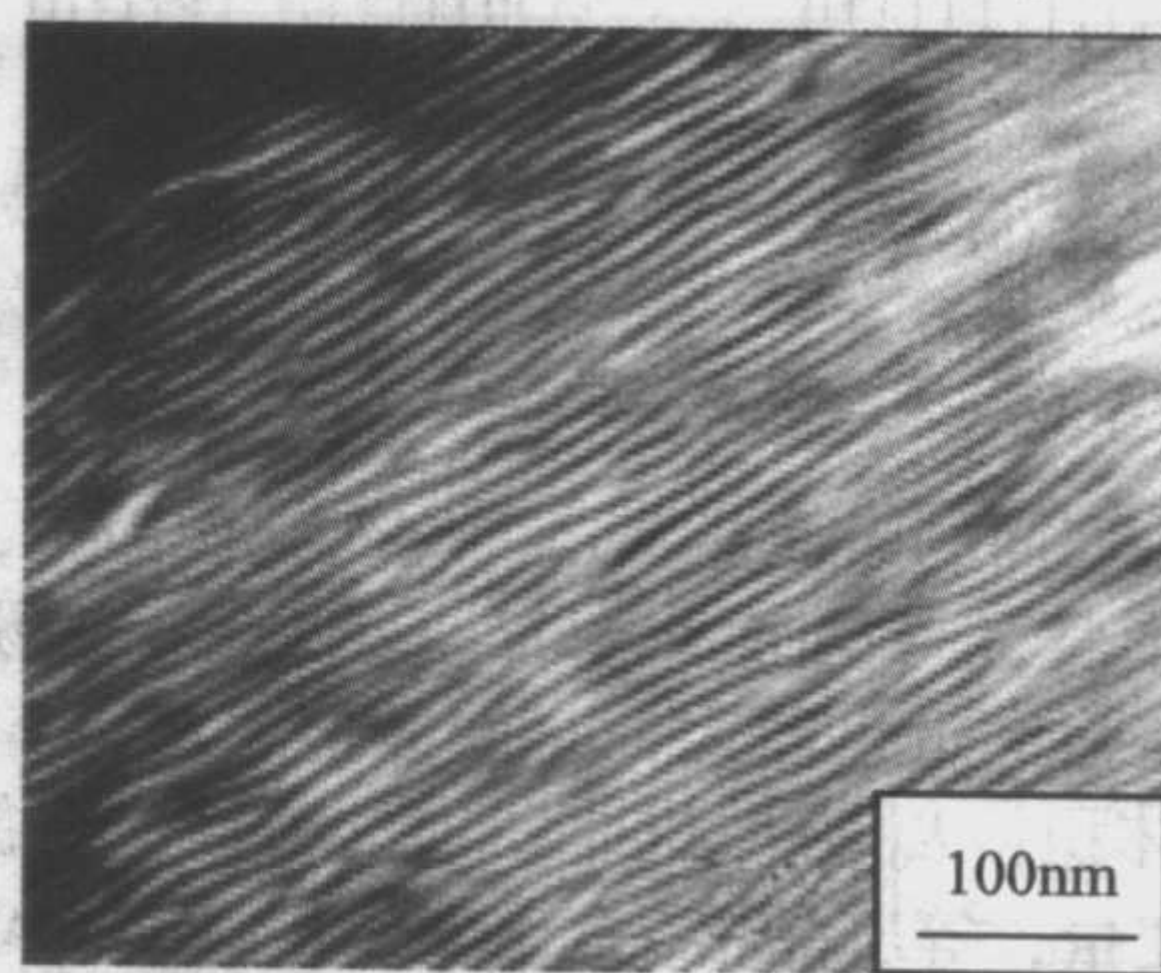
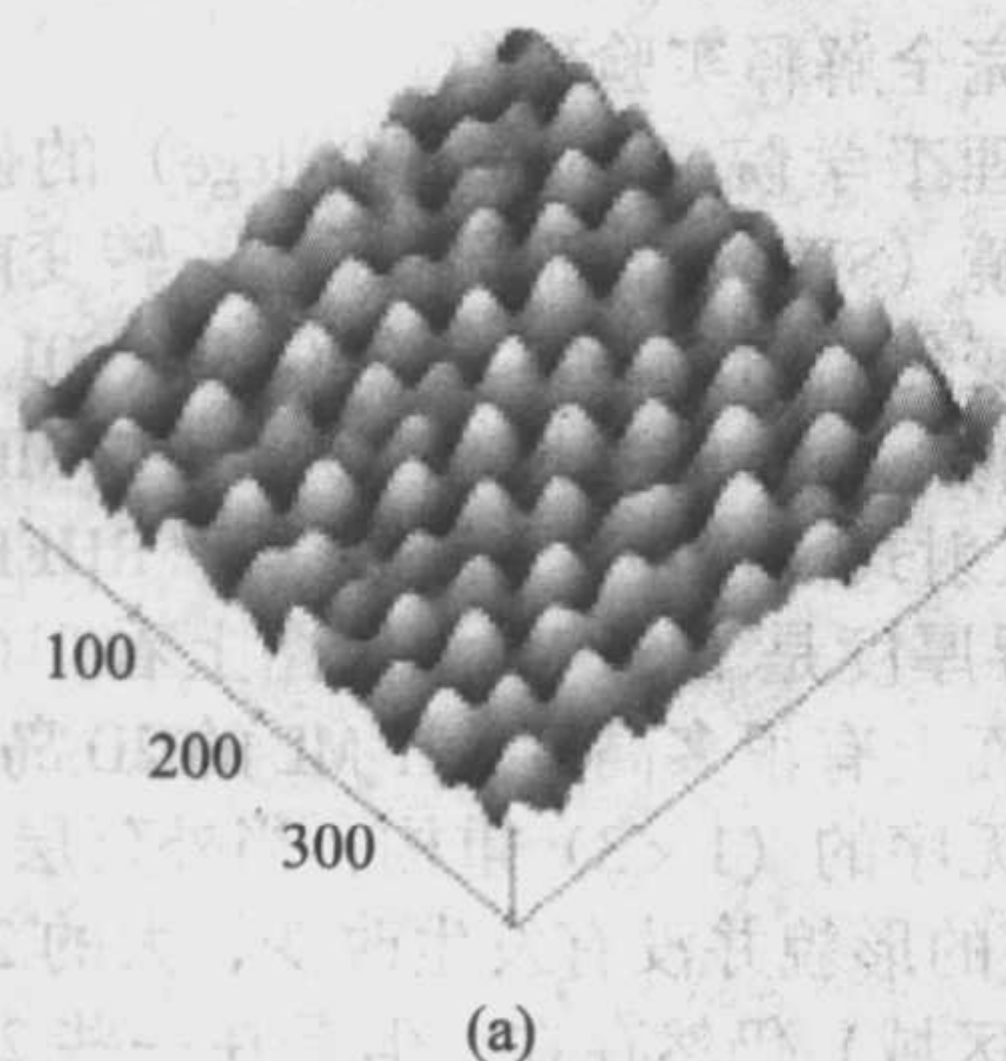


图 7.3-60 自组装生长 InAs/GaAs 量子点的原子力显微图像 (a) 和 InAs/InAlAs/InP 量子线的 TEM 暗场像 (b)

我们以 GaAs (001) 衬底上 InAs 量子点的形成过程为例, 简要介绍应变自组装量子点的生长原理。当 InAs 外延层的厚度小于  $t_{cw}$  时, 外延层采用二维层状生长模式, 整个外延层处于均匀压应变状态, 而 GaAs 衬底可以看成是无应变的; 当 InAs 外延层的厚度大于  $t_{cw}$  时, 在浸润层上形成了

和槽脊都为 (001) 面。在这样的衬底上生长了若干超晶格阻挡层和缓冲层后, 依次淀积 GaAs 和 AlGaAs 构成量子阱结构。由于 Al 原子的迁移率较低, 它在不同方向上的生长速率相差不大, 因此在生长完 AlGaAs 势垒层后, V 形槽底变得更为尖锐。而 Ga 原子在不同表面上的生长速率差异较大, 它在 (001) 面上的生长速率大于在 (111) A 面上的生长速率, 此外分子束源炉与 V 形槽不同晶面的相对距离不同, 这样在 V 形槽底部的 GaAs 具有相对较大的厚度, 形成新月状。V 形槽侧壁上较薄的 GaAs 层为槽底新月状 GaAs 区域提供了额外的横向限制, 从而构成量子线结构。

### 3.7 应变自组装生长量子点、量子线结构

这种方法是利用外延生长的 S-K 模式。当外延层与衬底具有较大的晶格失配 (失配度  $f > 2\%$ ), 且具有较小的异质界面能时, 在外延的初期阶段是二维层状生长, 称之为浸润层 (wetting layer)。随着浸润层厚度的增加, 其内的应变能不断积累变大, 当浸润层厚度达到某一临界厚度  $t_{cw}$  时 ( $t_{cw}$  通常只有几个分子层厚), 外延生长过程由二维 (2D) 层状生长转变成三维 (3D) 岛状生长,  $t_{cw}$  也称为 2D-3D 转变厚度, 生长表面上出现了一定密度和尺寸分布的三维小岛 (3D 岛)。由于外延层在形成 3D 岛后应力得到部分释放, 这些 3D 岛可以是无位错的。岛的高度一般为几纳米, 岛底部的直径为几十纳米。当用禁带宽度较大的材料 (如衬底材料, 在半导体中晶格常数小的材料通常具有相对较大的禁带宽度) 将 3D 岛包围起来, 小岛中的载流子将受到三维限制, 通常称之为量子点。这种方法是制备高质量量子点材料最为简便的方法, 受到了广泛重视。控制异质外延层的生长厚度和优化生长条件可以制备出尺寸和空间分布均匀 ( $\leq 10\%$ )、密度为  $10^8 \sim 10^{12}/\text{cm}^2$  的无缺陷量子点材料。但是由于量子点成核的无序性, 很难对量子点的几何形状、密度、尺寸以及空间分布做到严格控制。典型的材料体系有: InAs/GaAs 量子点, Ge/Si 量子点, InAs/In<sub>0.52</sub>Al<sub>0.48</sub>As/InP 量子点。此外, 对于一定的材料体系, 例如 InAs/GaAs (311) A 以及 InAs/In<sub>0.52</sub>Al<sub>0.48</sub>As/InP (001) 体系, 在一定的生长条件下, 当 InAs 层厚度超过  $t_{cw}$  时, 应变只在一个方向上发生弛豫, 而在与之垂直的方向上不发生弛豫, 这样就得到了量子线结构。图 7.3-60 是一些典型的应变自组装生长量子点的原子力显微图像和量子线的 TEM 暗场像。

具有规则几何形状 (例如金字塔形、截角金字塔形、透镜形等) 的 3D 岛, 岛的侧面由重构表面 (facets) 包围而成。由于 3D 岛的侧面均处于自由状态, 岛内的弹性形变能可以沿着岛的横向发生有效弛豫, 所释放的弹性应变能的总量大于表面能的增量, 所以系统的总能量是下降的, 岛内可以不产



生失配位错。在异质界面附近（即岛的底部），InAs 岛的横向晶格常数需要与衬底晶格常数保持一致，从岛的底部到顶端，InAs 的横向晶格常数逐渐增加，趋于 InAs 体材料的数值，即与应变未弛豫时相比，InAs 岛沿横向发生了向外扩张，并向下挤压衬底，与此相适应（为保持力学平衡），岛底部附近的衬底材料受到张应力，横向晶格常数增加，而与岛边缘相连接处的浸润层则受到压应力，这样 InAs 岛和衬底均处于非均匀应变状态，图 7.3-61 为 InAs 岛及其周围处的应变分布，显示出 InAs 岛边缘处的应变最强。由于 InAs 岛的长大需要消耗部分浸润层，因此在发生 S-K 转变后，浸润层的厚度小于  $t_{cw}$ 。

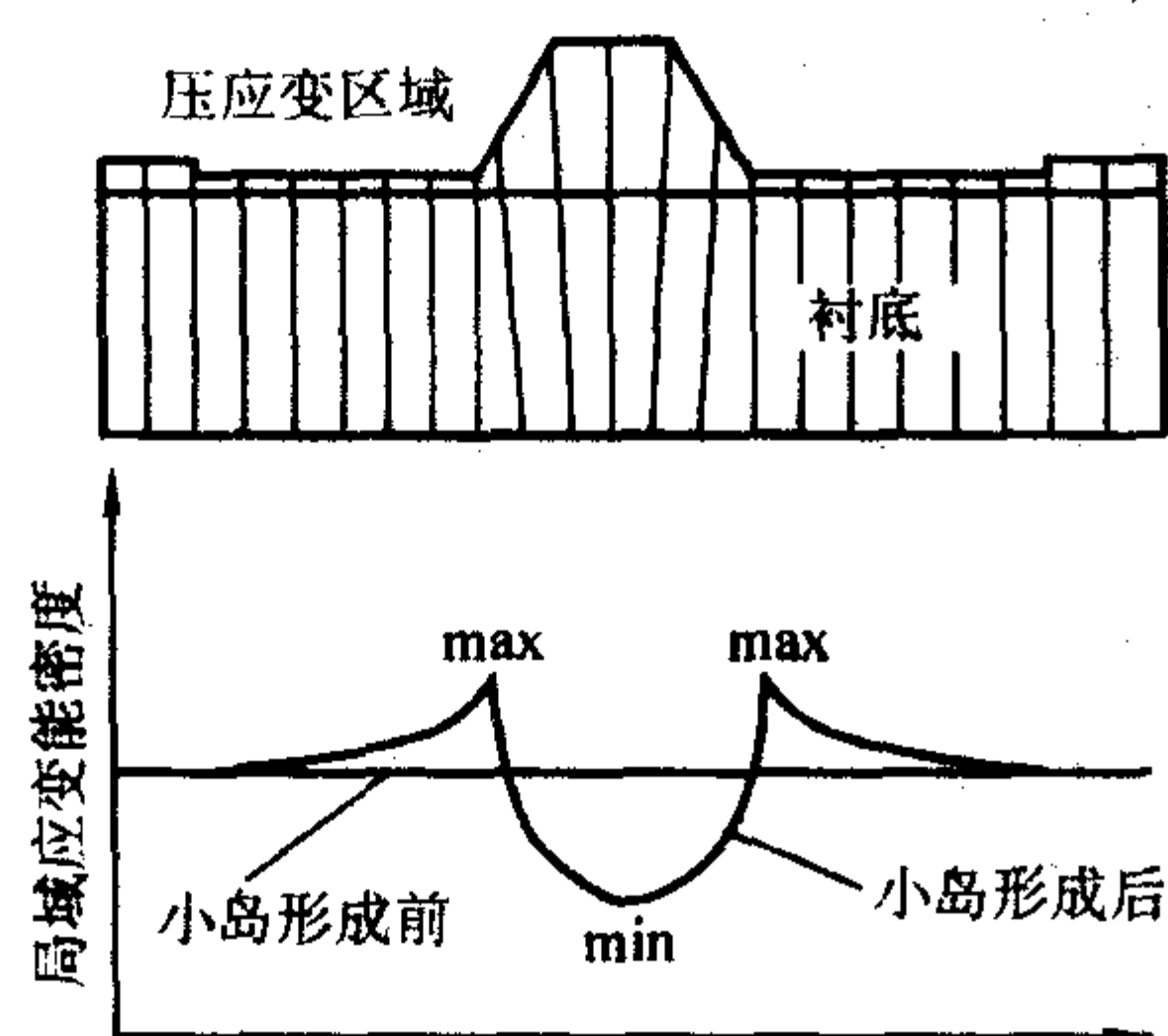


图 7.3-61 InAs 量子点及其周边的应变分布示意图

热力学理论认为，S-K 转变是一级相变过程，起始于一个处于亚稳态的超厚浸润层，终止于较稳定的 2D + 3D 形态，3D 岛成核的驱动力是处于亚稳态的层状薄膜中所存在的过量应变。图 7.3-62 所示为两种热力学平衡状态，状态 a 对应层状生长模式，外延层的厚度为  $Z$ ；状态 b 则对应 2D + 3D 生长模式，假设所形成的 InAs 岛为长方体，其底面是边长为  $l$  的正方形，高度为  $h$ ，所有的 InAs 岛都具有相同的形状和体积，并且形成一正方形的二维阵列，岛中心间的距离为  $L$ ，浸润层的厚度为  $Z'$ 。 $L \times L$  面积内 S-K 转变前后形貌变化所引起的系统总自由能的改变量  $\Delta F$  为

$$\Delta F = 4\gamma' V^{2/3} \alpha^{1/2} - E_0 V [1 - R] \quad (7.3-16)$$

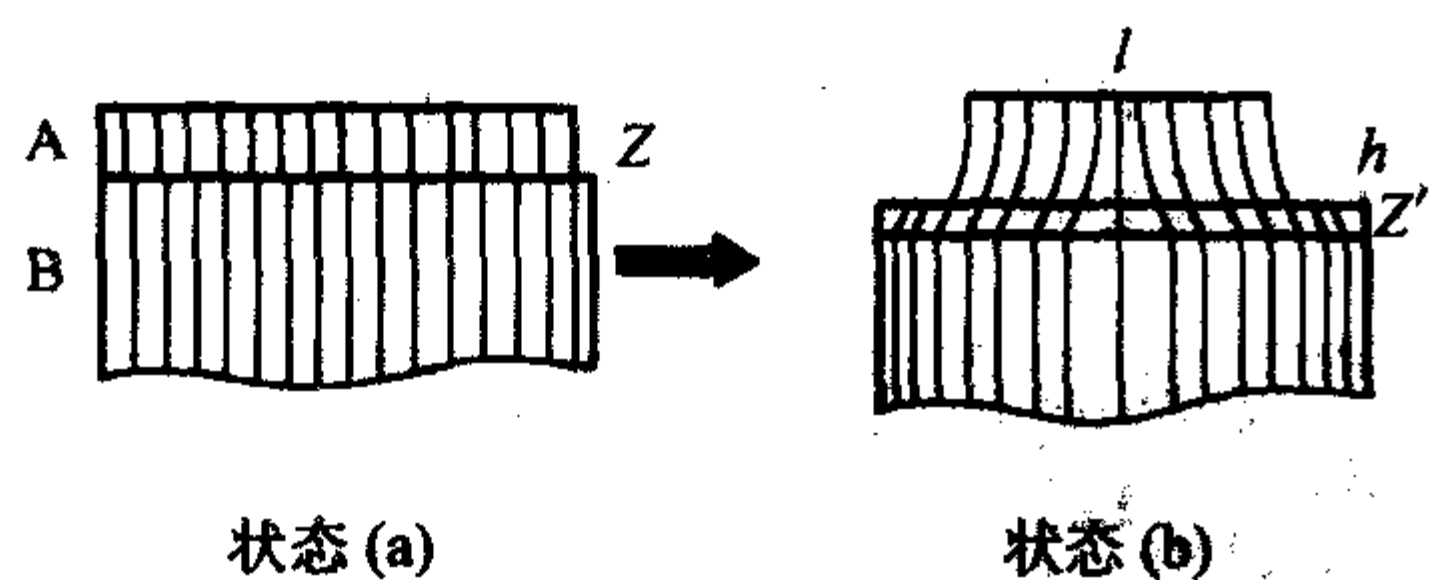


图 7.3-62 S-K 转变前后的热力学平衡态

其中， $\gamma'$  是岛侧表面的表面能， $R$  为应变弛豫因子，其大小只与 InAs 岛的形状（高宽比  $\alpha = h/l$ ）有关，一般认为  $\alpha$  越大，岛内的应变弛豫量也越大， $R$  的数值越小。 $V = l^2 h$  是单个 InAs 岛的体积， $E_0$  为单位体积内的弹性应变能，正比于  $\epsilon_0^2$ （ $\epsilon_0$  为应变变量，等于晶格失配度  $f$ ）。假设 InAs 岛在体积发生变化时  $\alpha$  与  $R$  都保持不变，可以做出  $\Delta F$  与体积  $V$  的关系曲线图（图 7.3-63）。我们知道只有当  $\Delta F < 0$  时，从状态 a 转变到状态 b 才是热力学允许的过程，即当  $V > V_1$  时，S-K 转变可以发生，而  $\Delta F(V^*) = E_c$  是转变的能量势垒， $V^*$  相当于是 InAs 岛的临界成核体积。由  $\frac{\partial \Delta F}{\partial V} \bigg|_{V^*} = 0$  得到

$$V^* \approx \left[ \frac{8\gamma'}{3E_0(1-R)} \right]^3 \alpha \quad (7.3-17)$$

把  $V^*$  代入  $\Delta F$  的表达式可以得到

$$E_c = \frac{4}{3} \frac{(4\gamma')^3}{[3E_0(1-R)]^2} \alpha \quad (7.3-18)$$

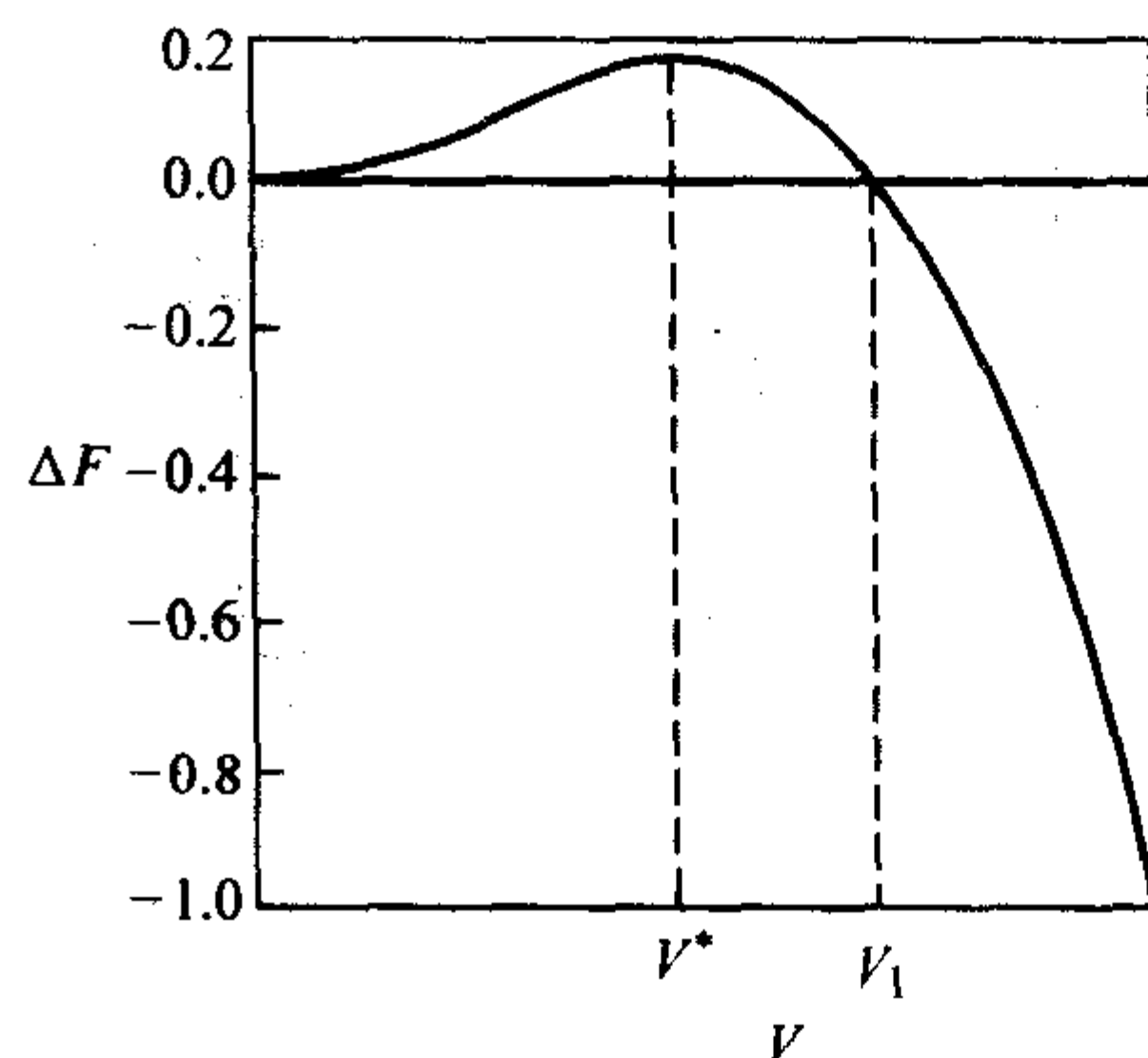


图 7.3-63 系统总自由能的改变量与 InAs 岛体积的关系

从式 (7.3-18) 可以看到，S-K 转变的能量势垒正比于 InAs 岛侧面的表面能  $\gamma'$ ， $\gamma'$  越大，转变所需要克服的能量势垒越高，转变的临界厚度也越大。如果在形成 3D 岛时没有发生弹性形变弛豫，即  $R \rightarrow 1$ ，那么 3D 岛的临界体积  $V^* \rightarrow \infty$ ，转变所需要的热激活能也趋于无穷，即无法实现 S-K 转变。当  $0 < R < 1$  时，由于  $E_c \propto \epsilon_0^{-4}$ ，说明晶格失配度越大，转变所需要的激活能越小，临界体积  $V^*$  也越小。由于失配位错的形成能正比于  $\epsilon_0^{-1}$ ，因此当  $\epsilon_0$  较小时，S-K 转变的激活能有可能大于失配位错的形成能，外延层中的弹性应变将通过产生位错的形式得到释放，所以足够大的晶格失配度 ( $f > \sim 2\%$ ) 是 S-K 转变发生的前提条件。3D 岛的成核速率  $R_c$ （即单位时间、单位面积内所形成的 3D 岛的数目）为  $R_c \propto D e^{-E_c/k_B T}$ ，其中  $D$  是表面扩散常数，因此当晶格失配度较大或者生长温度较高时，S-K 转变的速度也比较快。另一方面，从图 7.3-63 上可以看到，当  $V > V_1$  时，随着 3D 岛体积的增大，系统变得越来越稳定，说明在热力学平衡条件下，3D 岛的平衡体积  $V \rightarrow \infty$ ，即 3D 岛必然要经历 Ostwald 熟化过程，与此相应 3D 岛的尺寸分布将变得相当弥散。但是在实验过程中我们经常能够获得有限尺寸大小、尺寸和形状分布都较均匀的 3D 岛阵列，同时具有较好的稳定性，并不总能观察到 3D 岛的 Ostwald 熟化过程。这说明，只是简单地认为，S-K 转变过程中只有表面能和弹性应变能发生改变并不能完全解释实验现象。

英国帝国理工学院 (Imperial College) 的研究小组采用扫描隧道显微镜 (STM) 详细研究了 S-K 转变前后 InAs 外延层表面形貌的变化。图 7.3-64 是在 GaAs (001) 衬底上生长 InAs 的 STM 图像，InAs 的生长速率为 0.017 ML/s，生长温度为 490℃，用反射式高能电子衍射装置 (RHEED) 观察发生 S-K 转变的临界厚度是 1.66 ML。从图上看，在 InAs 岛形成前，浸润层表面上有很多高度为 1 ML 的 2D 岛，岛的边缘比较曲折，显示无序的 (1×3) 重构；当外延层厚度大于 1.66 ML 时，浸润层的形貌并没有发生改变，大的 2D 岛（图 7.3-64 中箭头所指区域）仍然存在，但是在一些 2D 岛的边缘处出现了一些矮的、不规则的 3D 结构（图 7.3-64 中的 a 结构），它们的典型高度为 0.9 nm (9 Å)（约为 3 ML），宽度约为 7~10 nm (70~100 Å)，大致包含了 400 个原子；随着淀积厚度的增加，这些不规则的 3D 结构迅速长大成为具有规则几何外形的 3D 岛（如图 7.3-64 中的 b、c 结构），这些 3D 岛的侧表面都是重构的晶面，高度大于 1.5 nm (15 Å)，典型的高度为 3 nm (30 Å)，底部直径约为 15 nm (150 Å)。那些不规则的 3D 岛密度（图 7.3-65 中的实心点）先是随淀积



厚度的增加迅速达到最大值,然后再指数式地衰减;而大的3D岛的密度(图7.3-65中的空心点)则是指指数式地上升至一饱和值,然后基本不随淀积时间而改变。这些大的3D岛是通常我们所认为的量子点,而那些不规则的3D结构则是量子点的前趋体(precursors),量子点由它们演变而来。STM图像清楚地显示出在量子点形成前后浸润层的形貌并没有发生改变,说明在3D岛的成核阶段,量子点并不是直接由大的2D岛发生完全重组而成,即量子点的体积等于2D岛的体积,而是其边缘台阶为量子点的形成提供了优先成核位置。生长动力学的观点认为,2D岛内的应变会降低岛边缘处原子的脱离势垒和原子发生层间转移的势垒,当2D岛的体积达到某个临界值时,就不再能通过边缘处俘获吸附原子而使其体积继续增大,而从岛边缘处脱离出来的原子则向上跳跃到2D岛的表面,并在边缘处聚集成核,这样外延层的生长模式就从二维层状生长转变到了三维岛状生长。

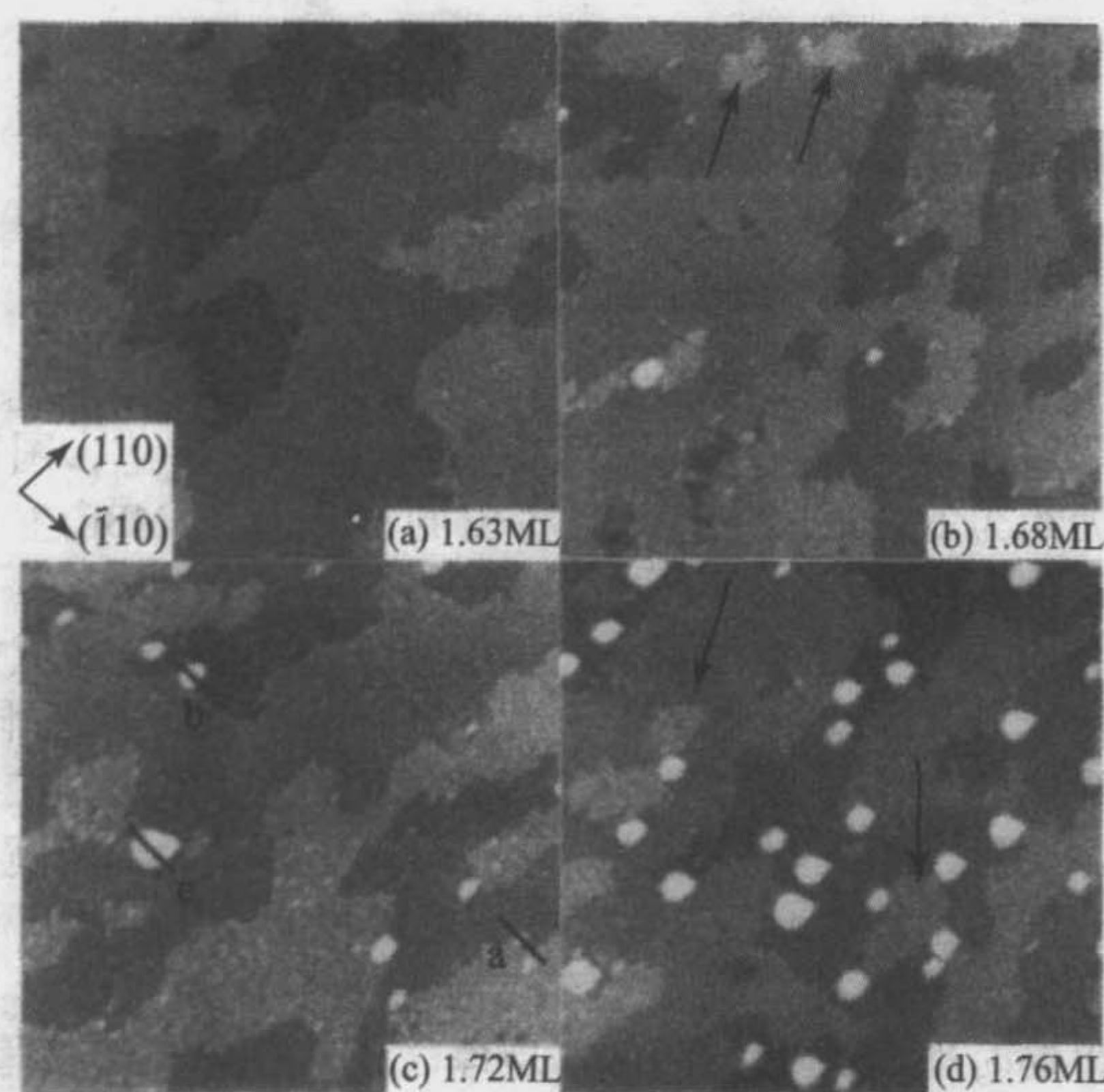


图 7.3-64 InAs 不同淀积厚度的表面 STM 图像 (20 nm × 20 nm)

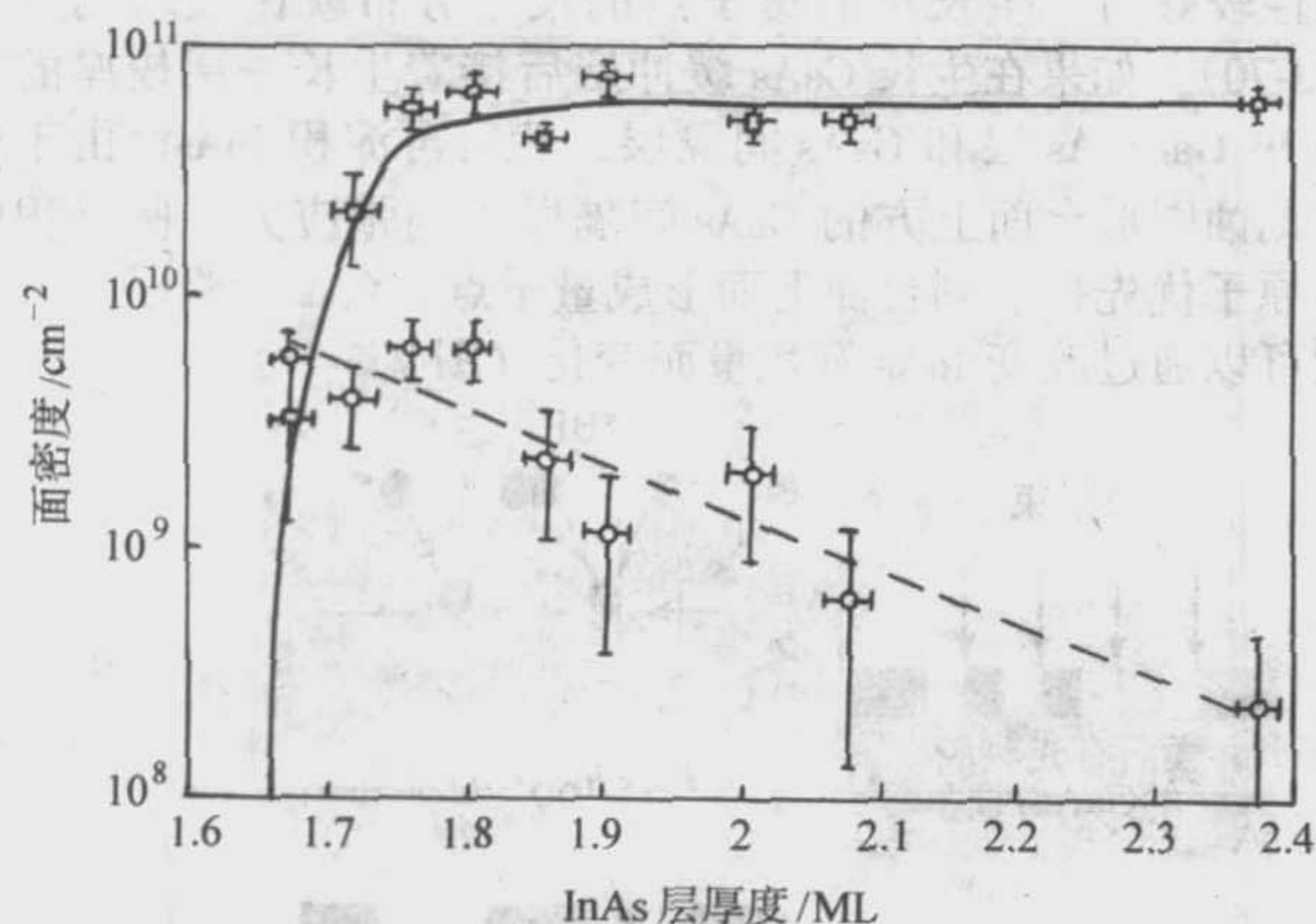


图 7.3-65 量子点及其前趋体的密度随 InAs 淀积厚度的变化

在量子点的生长过程中由于受到动力学自限制过程的控制,3D岛的尺寸经历了一个先增大而后减小,最终达到较窄尺寸分布的过程。在3D岛形成的初期,由于岛与岛之间的距离远大于3D岛的平均尺寸,岛的成核速率是恒定的,不受已经形成的3D岛的影响而自由长大。3D岛形成后由于释放了部分应变能,因此它可以通过俘获表面上的吸附原子或直接沉积在其表面上的原子而迅速长大,当其尺寸增大到一定数值时,由于积累应变能的增加导致3D岛边缘处的结

合势垒升高,吸附原子结合进入3D岛的速度变慢,从而岛的生长速率开始下降,这时表面上的吸附原子则较容易被其他体积相对较小的3D岛所俘获而使得小岛可以长大,还有一部分吸附原子也有可能聚集在一起形成新的3D岛。在这一期间,3D岛的平均尺寸逐渐达到最大值,尺寸分布仍保持较大的数值但是开始呈下降趋势。随着3D岛密度和体积的增大,岛之间的距离持续减小,岛与岛之间的相互作用力开始增强,导致尺寸最大的岛开始变得不稳定,其边缘处的原子不断向外扩散,大岛的尺寸逐渐变小,岛的平均尺寸也开始减小,尺寸分布明显变窄,最终到达一个稳定的数值。速率方程理论的计算结果还表明:3D岛边缘处的应变、岛与岛之间的弹性相互作用导致了3D岛尺寸分布变窄,并有可能抑制 Ostwald 熟化过程的进行。

### 3.8 量子点的可控生长技术

利用应变自组装技术很容易得到高密度的量子点阵列,但是由于 S-K 生长模式中 3D 岛成核的无序性,因此很难获得尺寸、形状都相同、分布有序的二维阵列,这样,不均匀的尺寸大小和形状就会淹没量子点的零维特性。虽然我们通过对所选材料体系的应变分布进行设计(如改变晶格失配度的大小、选择不同的缓冲层和盖层材料等)、生长动力学(如生长温度、生长速率、V/III 比等)控制和优化生长工艺等手段在一定程度上实现了量子点尺寸、形状的均匀性和空间有序性的控制,但是与实现量子点二维、三维有序阵列的目标还有相当的距离。在这里,我们将简单介绍近年来发展起来的一些具有代表性的半导体量子点空间分布的可控生长技术。

#### (1) 迭层量子点的生长

当用衬底材料 GaAs 将应变自组装生长的 InAs 岛埋藏起来时,InAs 岛将在盖层中产生非均匀分布的张应力场,设在表面( $z=0$ 平面)下的 $(0,0,-z_0)$ 点处有一 InAs 岛,它在表面上产生如图 7.3-66 所示的应变分布

$$\epsilon_{ij}(x,y,0) = \frac{C}{(x^2 + y^2 + z_0^2)^{3/2}} \left[ 1 - \frac{3z_0^2}{x^2 + y^2 + z_0^2} \right] \quad (i=x,y) \quad (7.3-19)$$

其中常数  $C$  正比于 InAs 岛的体积和晶格失配度,处于 InAs 岛正上方的盖层所受到的张应力最强,当偏离 $(0,0,0)$ 点时,应力场逐渐衰减至 0。在这样的应力调制表面上生长 InAs 时,In 原子优先迁移到张应力区并成核,因为在那里它们感受到的应变最小,这样上层量子点就与下层量子点形成垂直对准关系,上层量子点的密度完全由下层点决定,而且点的横向有序性也得到了改善。随着  $z_0$  的增大,这种对准关系将逐渐减弱。选择合适的盖层厚度,重复生长一定的周期数后可以得到较为有序的量子点二维阵列。图 7.3-67 为生长第一层  $\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.75}$  量子点时的表面形貌,量子点是无序分布的,可以明显地看到有几种不同尺寸的量子点;当重复生长 20 周期后,我们看到形成了空间分布相当有序的阵列,点尺寸分布的弥散性也显著下降了。

上、下层量子点除了形成垂直对准关系外,通过改变间隔层的厚度及其组分,还可以形成斜对准关系。我们在 InP (001) 衬底上生长 InAs 迭层量子点(线)时,选择  $\text{In}_{0.52}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.48}\text{As}$  为间隔层,随着间隔层中 Al 组分的增加,迭层量子点(线)逐步从垂直对准转变成斜对准(图 7.3-68)。这是因为在高温下外延生长  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$  ( $x \approx 0.5$ ) 合金,比较容易出现富 In 区和富 Al 区交替出现的横向组分周期调制现象;在 InAs 点(线)上生长  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$  ( $x \approx 0.5$ ) 间隔层时,InAs 点(线)所产生的非均匀应力场加剧了



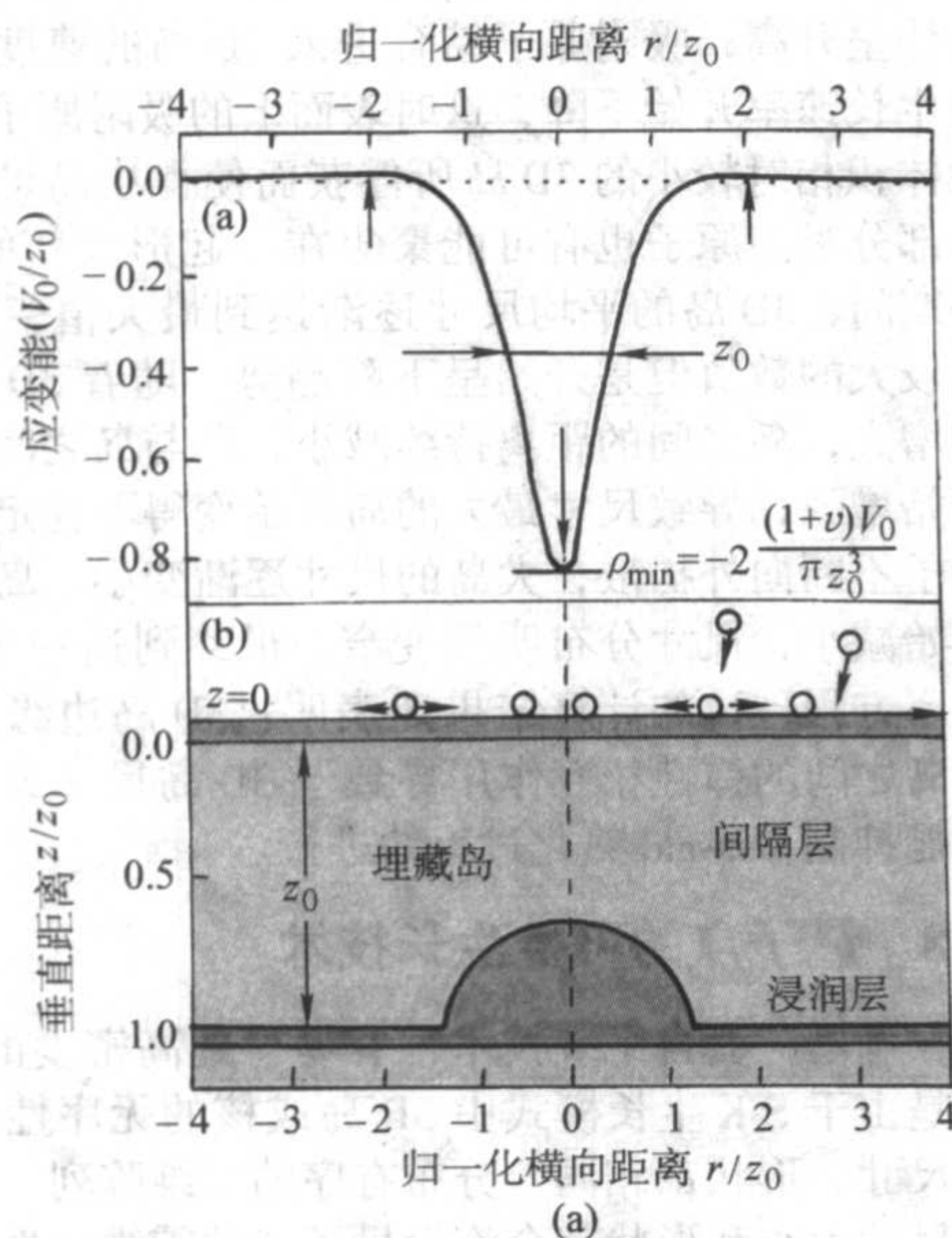
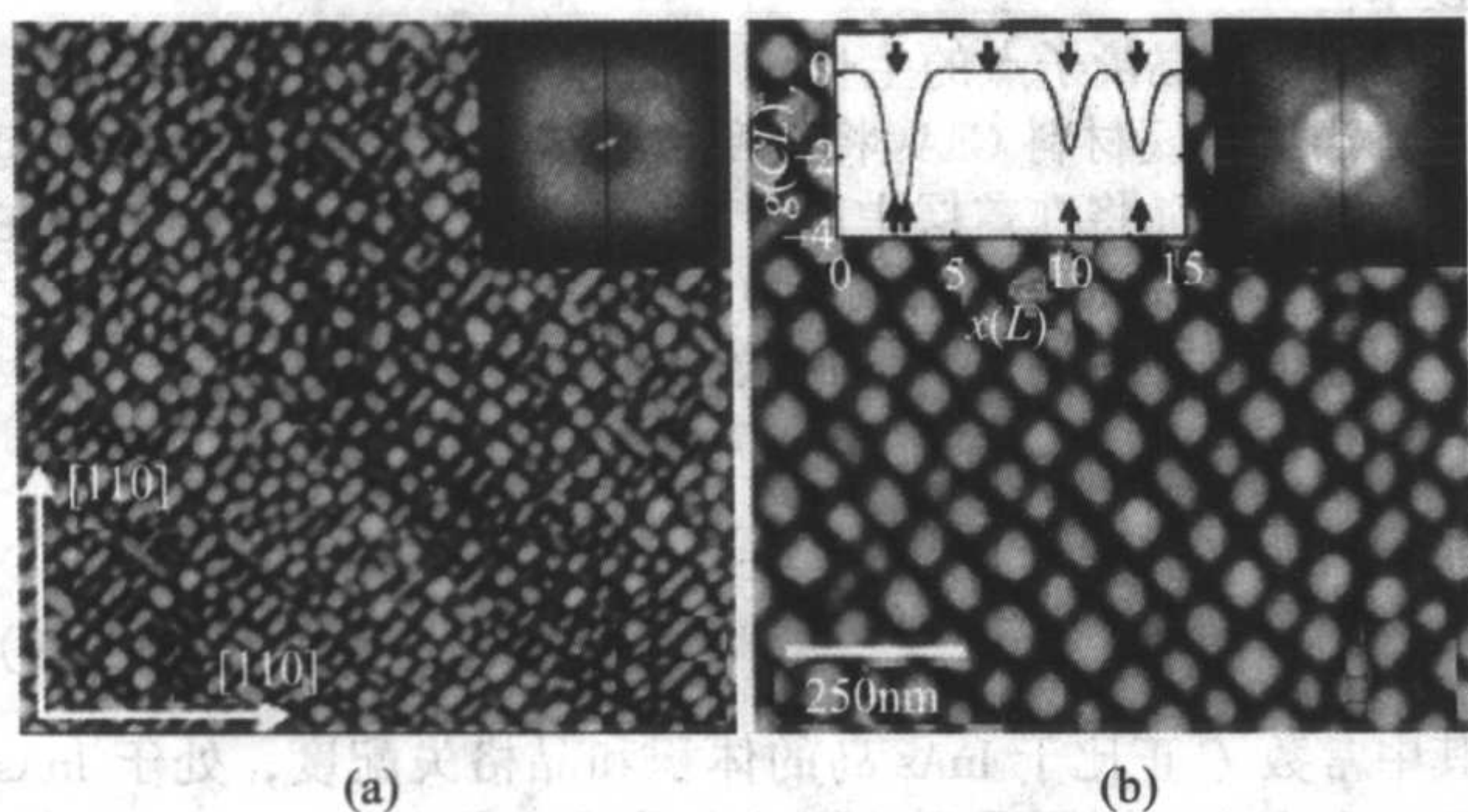
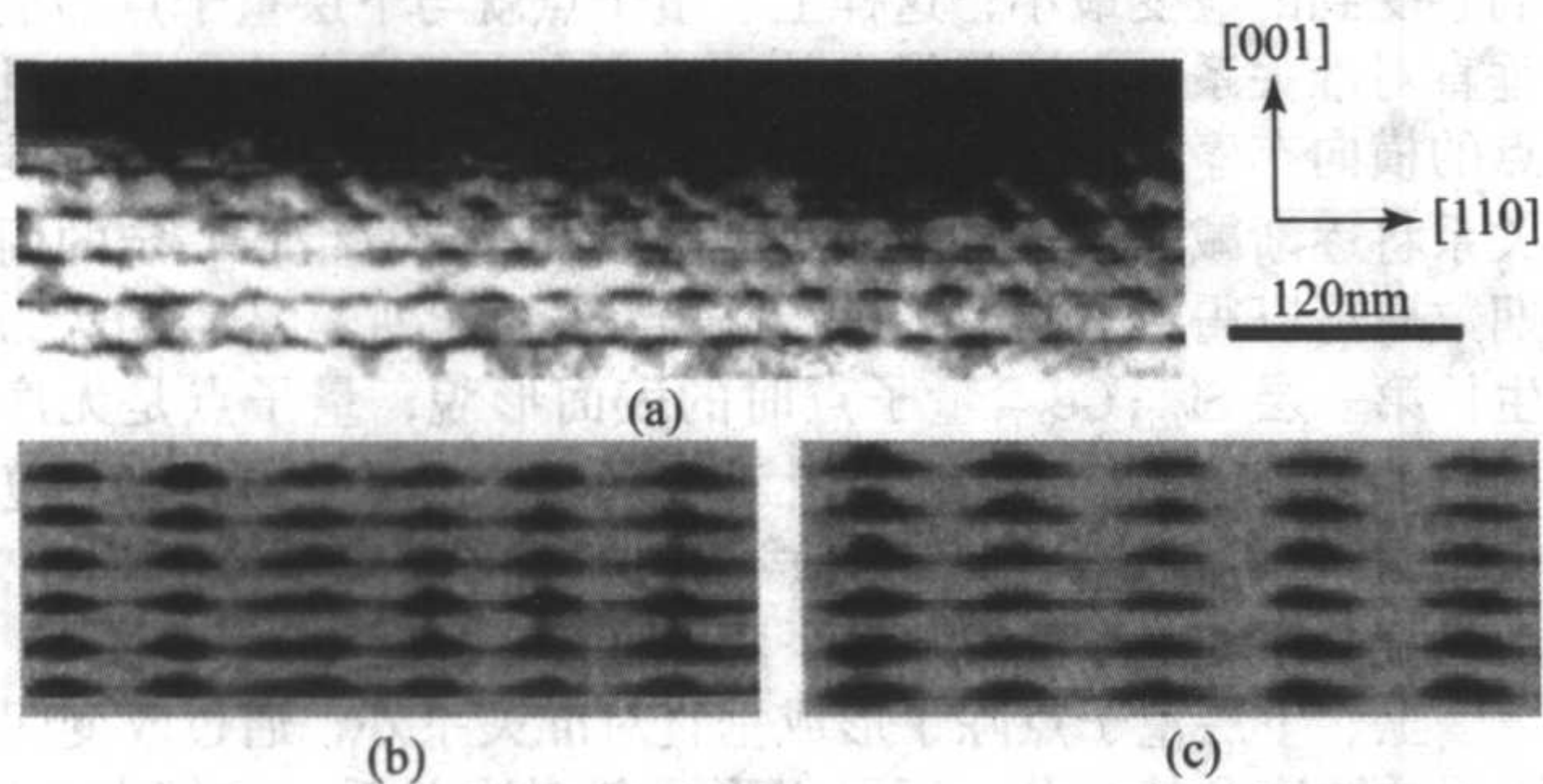


图 7.3-66 埋藏量子点在盖层表面产生的应变场分布 (a) 和垂直耦合量子点的形成 (b)

$\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$  的横向组分调制, 调制的周期与 InAs 点 (线) 的分布有关, 同时因为 In 原子的迁移率较大, 导致间隔层中的富 Al 区位于 InAs 点 (线) 的正上方, 富 In 区则在 InAs 点之间, 富 In 区为上层量子点 (线) 提供了优先成核位置, 这样上层 InAs 点 (线) 就在下层 InAs 点 (线) 之间的位置成核长大, 形成斜对准关系。

图 7.3-67 第一层  $\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.75}$  量子点的 AFM 图像 (a) 和第 20 层  $\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.75}$  量子点的 AFM 图像 (b)图 7.3-68 在 InP (001) 衬底上生长迭层:  $\text{InAs}/\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$  (a);  $\text{InAs}/\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  (b);  $\text{In}_{0.53}\text{Al}_{0.53}\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.37}\text{As}$  (c) 量子点 (线) 的截面 TEM 图像

(2) 在图形化衬底 (模版) 上生长量子点

利用电子束曝光技术或全息光刻技术可以在 GaAs、Si 衬底上制备出纳米尺度的图形, 如图 7.3-69 所示, 首先在 GaAs 衬底上涂上一层 60 nm 厚的 PMMA (电子束光刻胶),

然后用常规的电子束刻蚀技术在胶上刻出所需的图形, 接着用湿法腐蚀技术将胶上的图形转移到 GaAs 衬底上, 图形的深度大约为 50 nm; 将这样制备出的衬底移入 MBE 生长室中。为改善生长表面的质量, 一般都需要首先生长一层 GaAs 缓冲层, 由于在图形化的表面上, 向下凹陷区域的化学势比较低, 因此沉积的原子优先迁移到表面上的孔洞中, 使其深度变浅, 另外由于各个晶面的生长速率不同, 在生长完缓冲层后, 原先刻蚀出的方形孔洞就变成了底部较宽的 V 形槽。开始生长 InAs, 先在表面上形成浸润层, 因为 V 形槽中的 InAs 相对较厚, 提前达到 S-K 转变厚度而首先形成量子点, 这时平面区域中的 InAs 层厚度仍小于 S-K 转变厚度。V 形槽中量子点的个数与所刻蚀的方形孔洞的尺寸有关, 量子点尺寸分布的均匀性则由腐蚀工艺决定, 当孔洞深度的均匀性较好时, 生长出的量子点的尺寸分布就比较均匀 (图 7.3-70)。如果在生长 GaAs 缓冲层后接着生长一层较厚的共格  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  层和 GaAs 间隔层, 然后再淀积 InAs, 由于处于刻蚀图形台面上方的 GaAs 间隔层受到张应力, 所沉积的 In 原子优先扩散到台面上而形成量子点, 台面上量子点的个数可以通过改变 InAs 沉积量而变化 (图 7.3-71)。

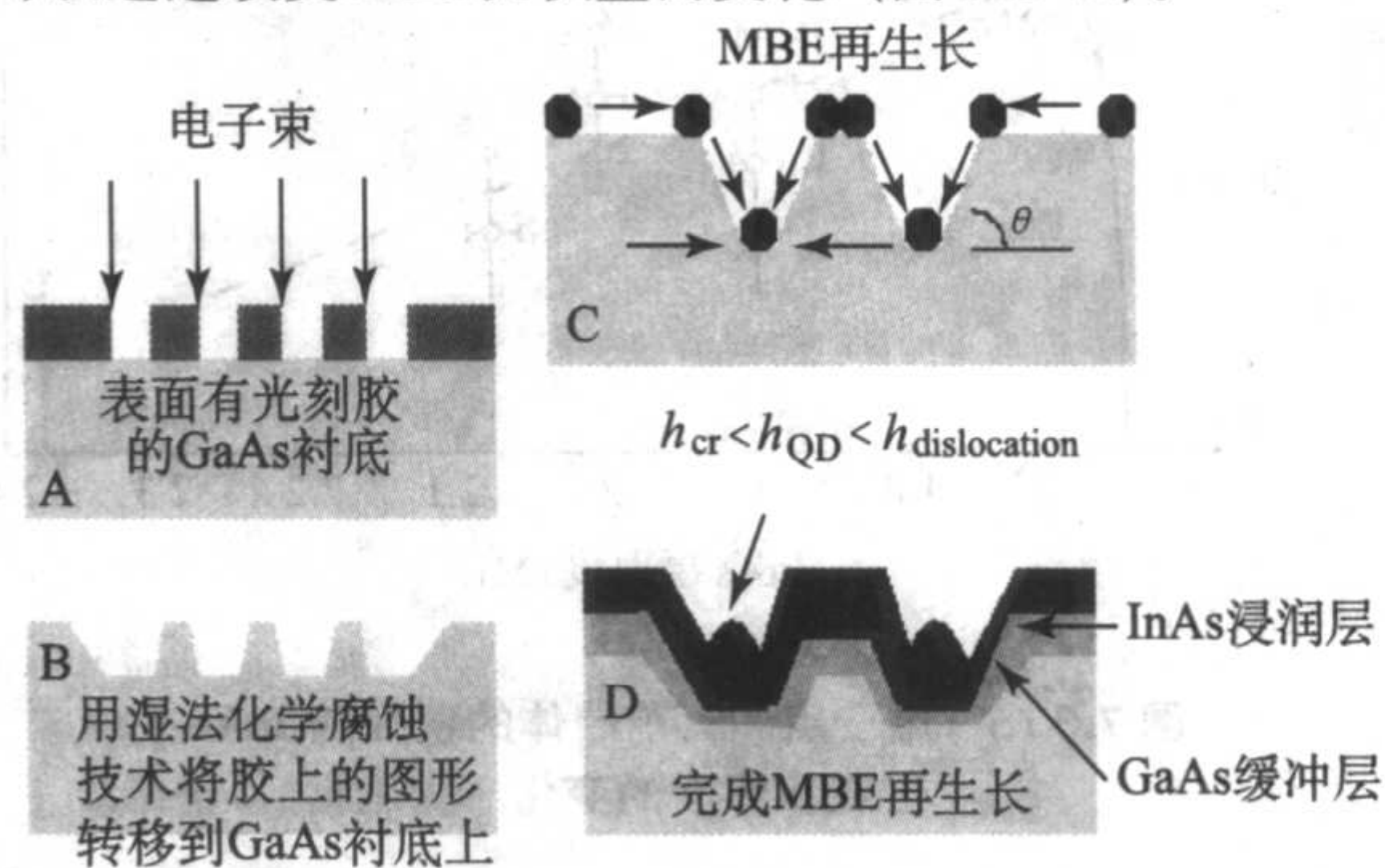


图 7.3-69 在图形化 GaAs 衬底上生长 InAs 量子点过程的示意图

也可以利用掩膜和选择性外延生长技术来实现量子点的定位生长。首先在衬底表面上生长一层厚度约为几十纳米的  $\text{SiO}_2$ , 然后用电子束曝光技术和湿法腐蚀技术在表面上开出纳米尺度的“窗口”露出衬底表面, 即用  $\text{SiO}_2$  对衬底表面进行掩膜处理。把处理好的衬底送入 MBE 生长室中, 选择合适的生长条件, 就能在  $\text{SiO}_2$  “窗口”中生长出量子点。控



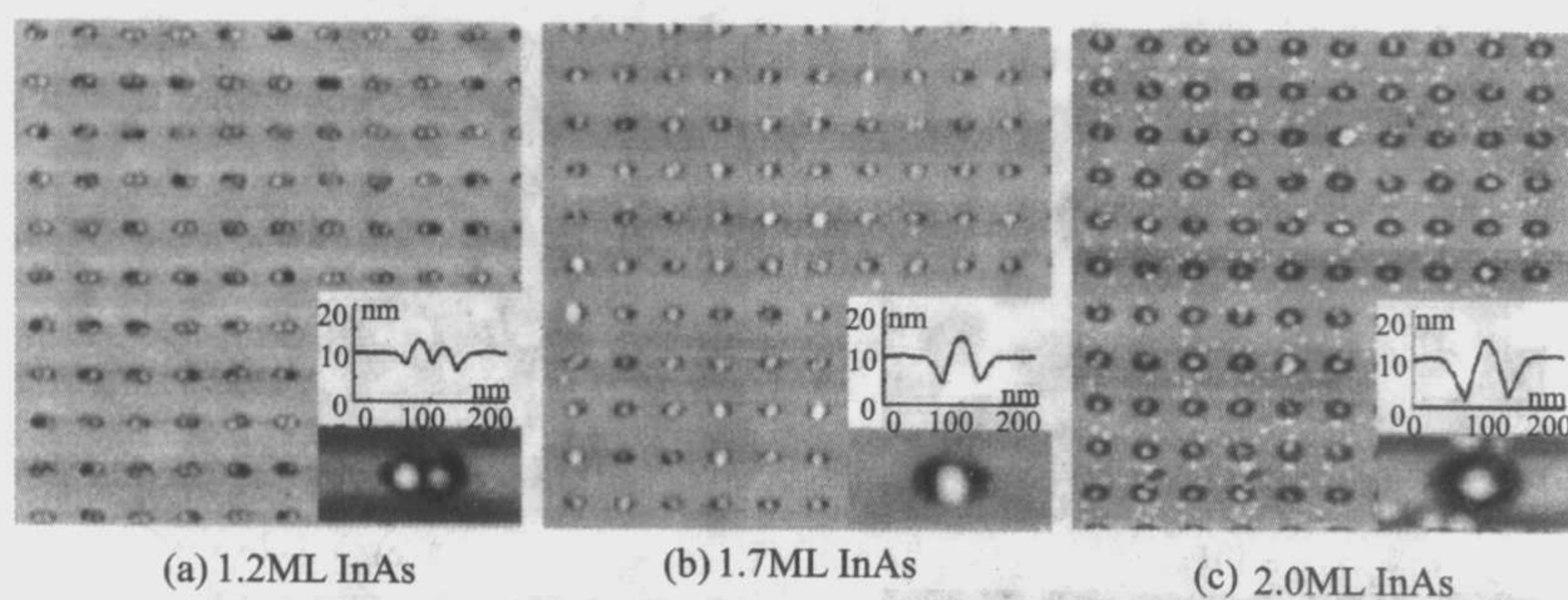


图 7.3-70 在图形化衬底上生长不同厚度的 InAs 时的 AFM 图像

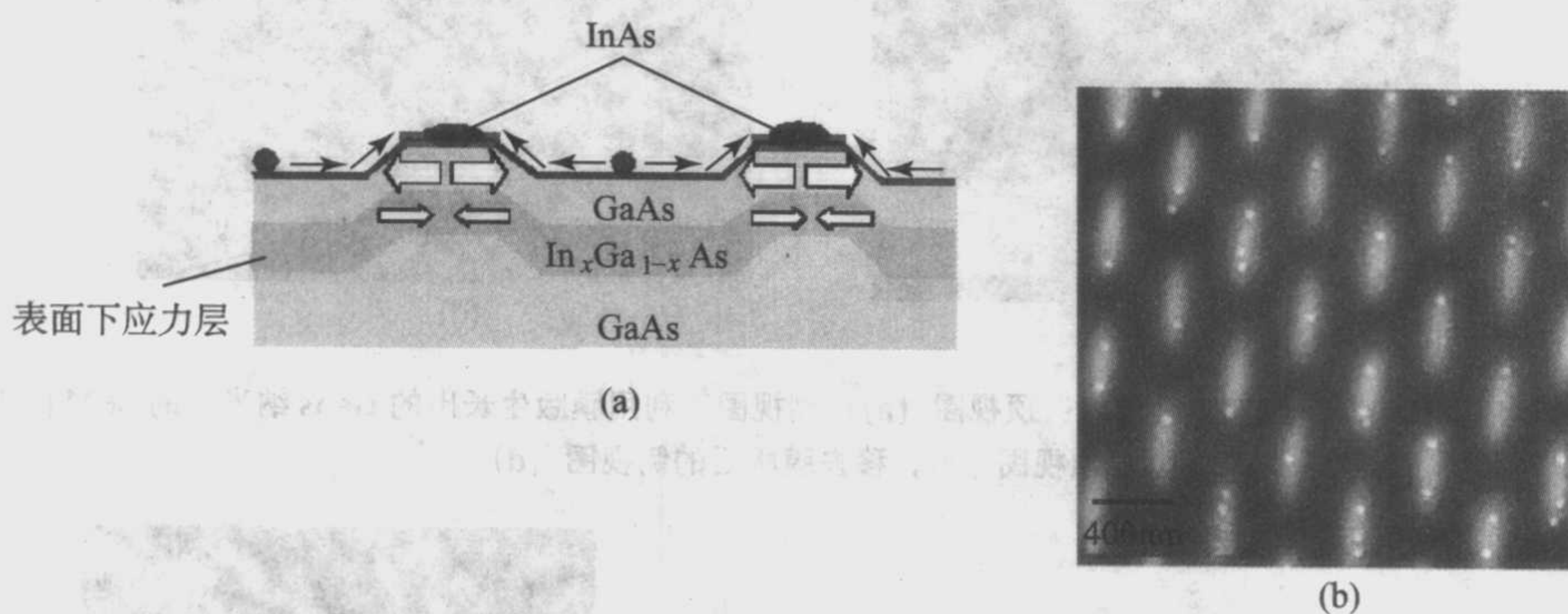


图 7.3-71 InGaAs 应变层在量子点定位生长中的作用 (a) 及 InAs 量子点的表面形貌图 (b)

制“窗口”间的宽度小于沉积原子的迁移长度，沉积在  $\text{SiO}_2$  表面上的原子就能扩散到“窗口”区而不会在“窗口”以外的区域形成量子点。量子点在“窗口”区域内的分布方式与“窗口”的大小和沉积的厚度有关。图 7.3-72 和图 7.3-73 是在不同尺寸的“窗口”中生长 Ge 量子点的情况。

上面生长而获得量子点阵列。图 7.3-74 为用多孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为生长模版生长 GaAs 纳米点的 SEM 图像，所淀积的 GaAs 落入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的纳米孔中，形成平均直径为 80 nm、高度约为 40 nm 的 GaAs 纳米点。

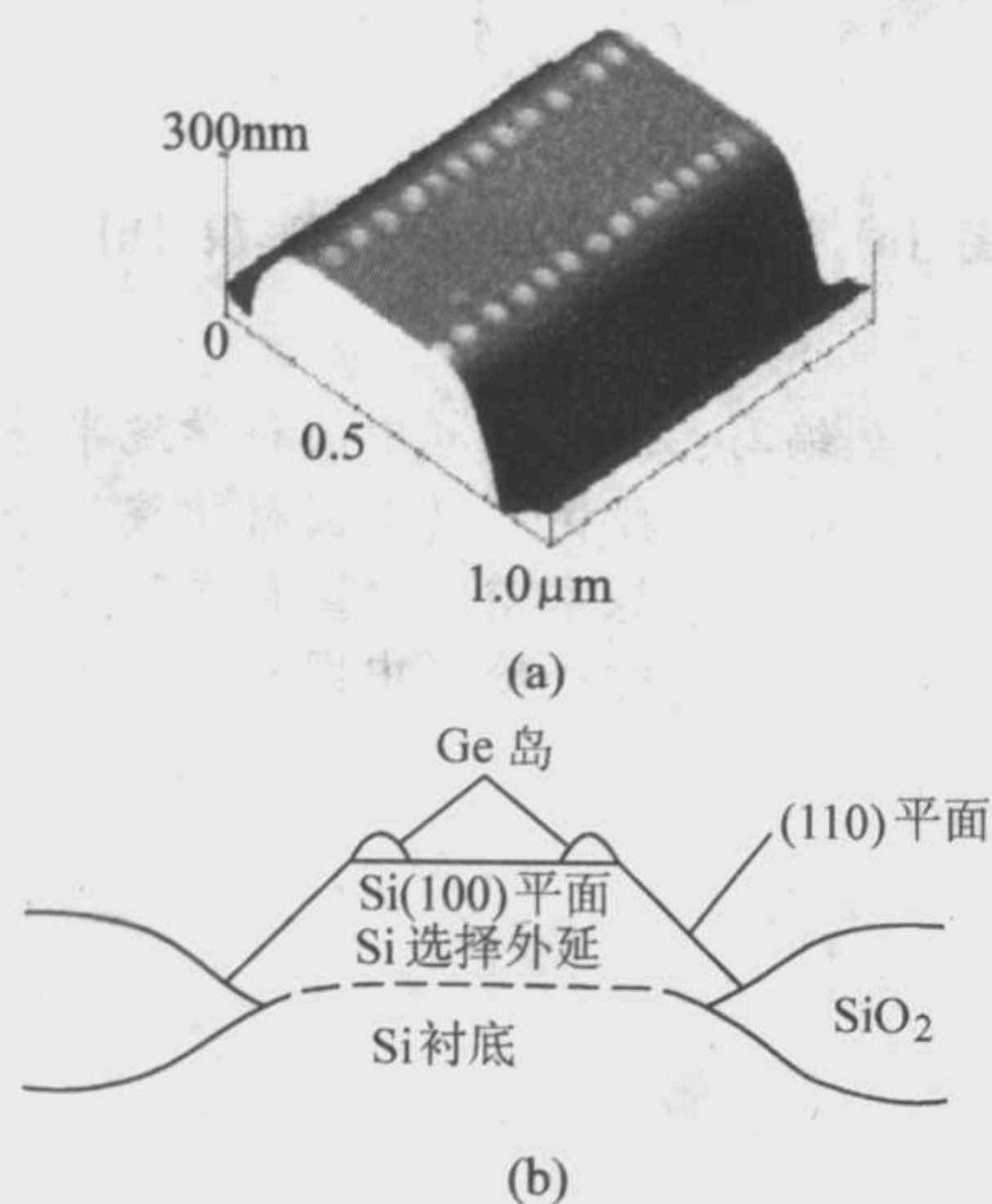


图 7.3-72 在掩膜的 Si 衬底上生长 Ge 岛，“窗口”区是宽度为 450 nm 的线

另外一种获得量子点二维有序阵列的方法是通过电化学制备的多孔模版来实现的。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  在电化学阳极氧化腐蚀时，在一定的条件下可以形成高度有序、直径相同、间距相等的二维圆孔阵列，圆孔以六角密排方式排列，孔的直径约为 40 nm，周期一般为 100 nm 左右，孔的密度为  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  量级，这些参数可以通过改变阳极氧化条件在一定范围内改变。利用 2% 的  $\text{HgCl}_2$  溶液将多孔膜从  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上剥离出来，并键合到 GaAs、Si 等衬底表面上。多孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜可以作为腐蚀的模版在衬底上腐蚀出尺寸均匀性好纳米孔阵列，也可以直接在

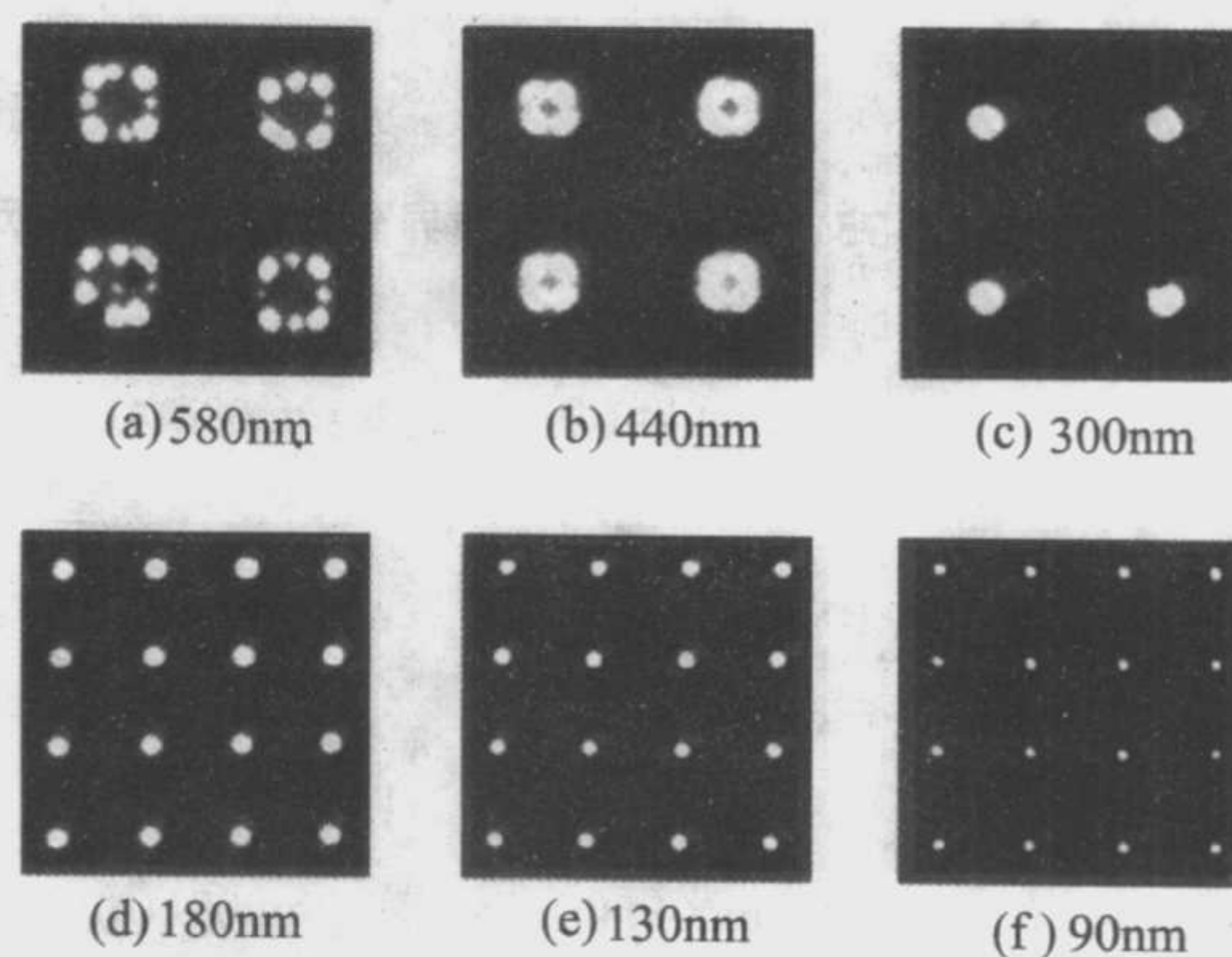


图 7.3-73 在不同大小的方形“窗口”区生长 Ge 岛

在 GaAs、Si (001) 衬底上外延晶格失配度较小的材料时，当外延层的厚度略大于产生失配位错的临界厚度时，在异质界面上将形成一些分隔较开的失配位错。这些位错通常为  $60^\circ$  位错，并沿  $\langle 110 \rangle$  方向平行排列，形成正交的位错网格。位错引起的应力场将使外延层表面的原子发生位移，造成表面横向晶格常数周期性改变。在位错网格交叉点上方的横向晶格常数相对较大一些（图 7.3-75a）。在这样的表面上沉积晶格失配度较大的材料时，沉积原子将倾向于扩散到位错网格交叉点的正上方聚集成核，这时也可以获得分布较为有序的量子点阵列（图 7.3-75b）。但是由于位错容易出现倍增效应而形成聚集在一起的  $\beta$  位错，使得外延层表面的某些区域出现过强的应力场，造成所生长的量子点阵列出现一定的无序性。



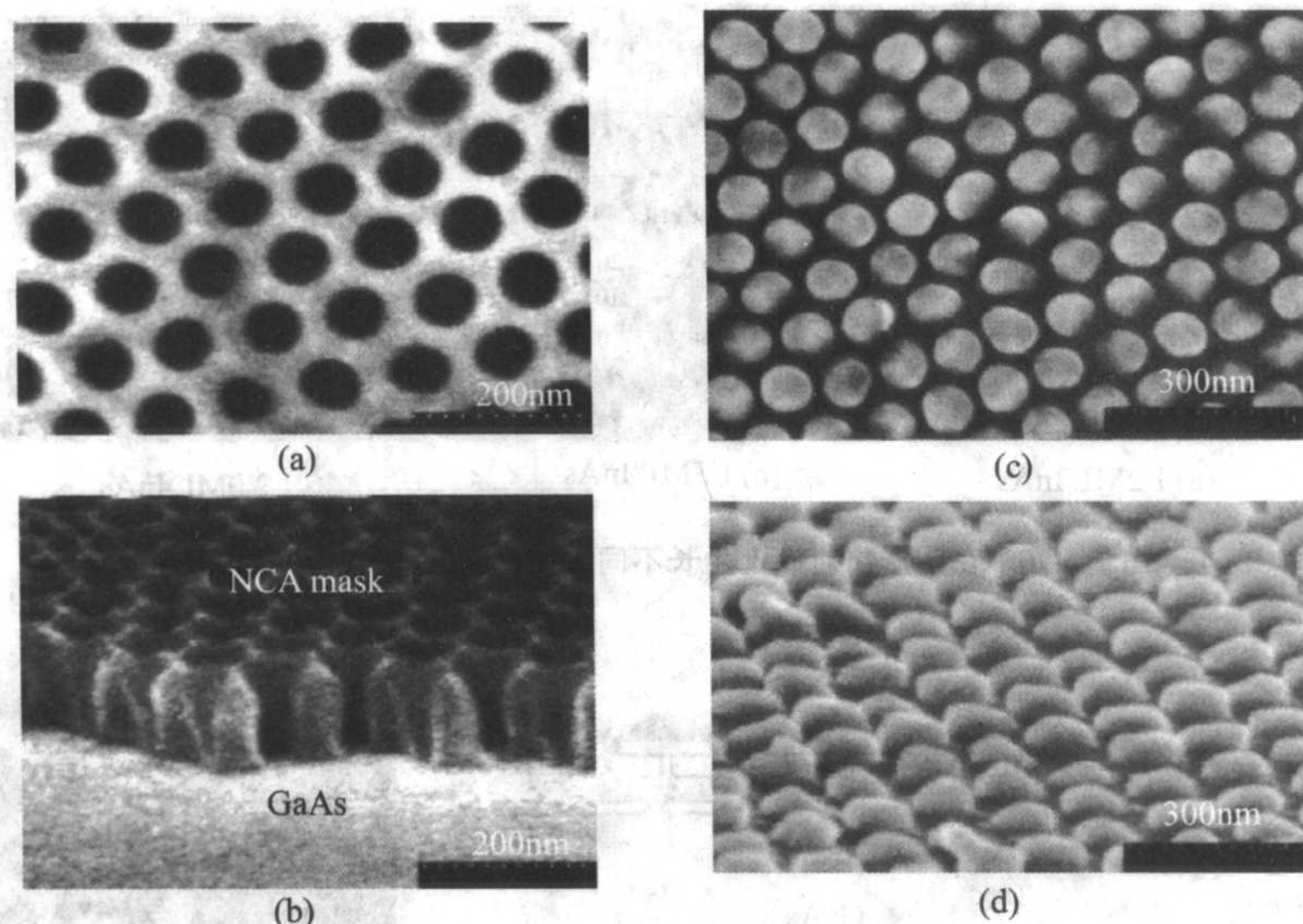


图 7.3-74 多孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  模板的 SEM 图像: 顶视图 (a); 侧视图, 利用膜版生长出的 GaAs 纳米点的 SEM 图像 (b); 顶视图 (c); 移去膜版后的侧视图 (d)

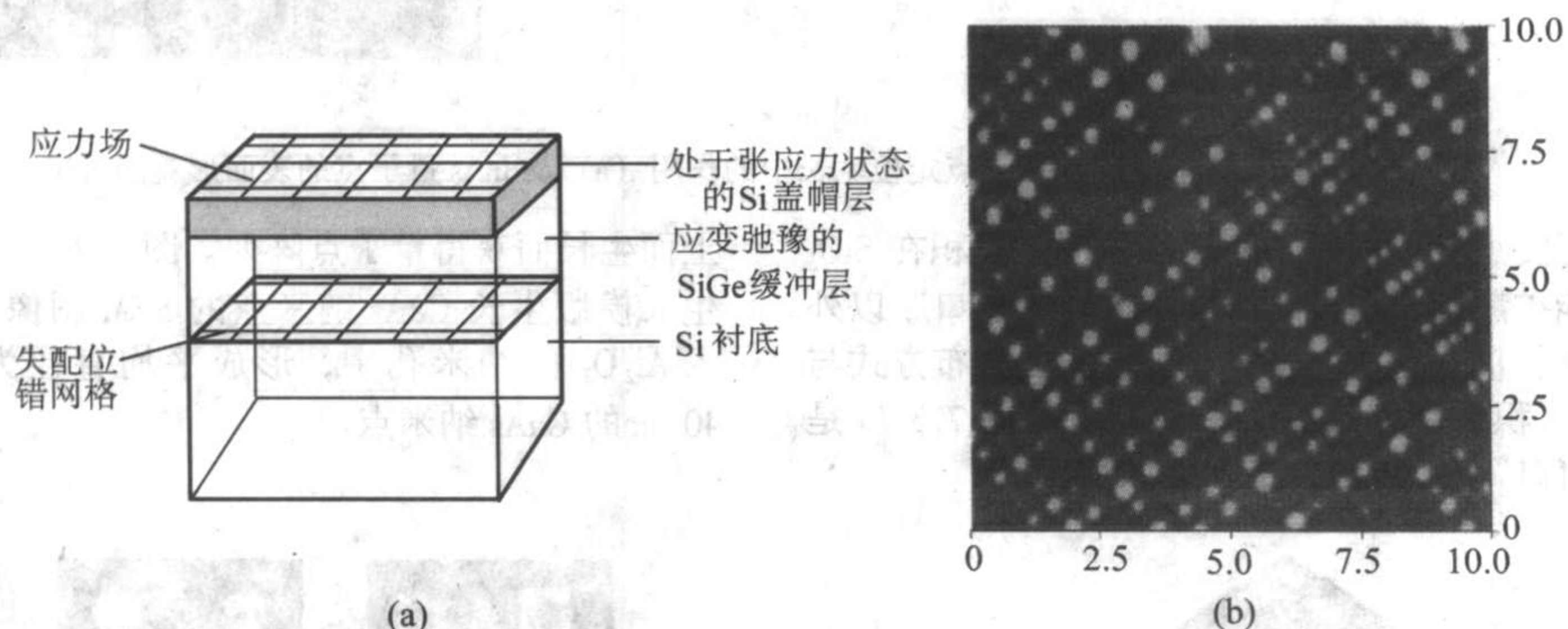


图 7.3-75 在 Si/GeSi 异质界面处形成的位错网络及其表面应力场示意图 (a) 及生长 1 nmGe 的表面形貌 (b)

编写: 陆大成 (中国科学院半导体研究所)  
段树坤 (中国科学院半导体研究所)  
钱家骏 (中国科学院半导体研究所)  
叶小玲 (中国科学院半导体研究所)



## 第4章 半导体低维结构材料的评价技术

半导体低维结构是由多层不同半导体材料组成的,各层厚度通常是纳米量级。其光电特性完全取决于各层半导体材料的厚度、组分分布、界面特性、应变状态等参数。这些参数的表征是半导体低维结构物理的一个重要内容,也是器件性能得以提高,器件得到应用的基础。本章将介绍半导体低维结构材料常用的几种表征技术。

### 1 透射电子显微分析技术

成像仪器的极限分辨率取决于衍射波的波长,电子束波长比光波短得多,故电子显微镜比传统的光学显微镜有更高的分辨率。从20世纪30年代制成第一台电子显微镜以来,电子束分析仪器发展迅速。高性能透射电镜的分辨本领达到0.1 nm,放大倍数可达几十万倍,乃至数百万倍,而且电子束分析仪器的相互组合可以在微观尺度上同时获得材料的形貌、组分、结构等信息,是探索微观世界的有效工具。电子显微镜有很多类型和使用方法,如透射电镜、扫描电镜、反射电镜、场发射电镜等。除此之外,还有通过检测样品特征X射线发射、电子能量损失、阴极荧光等成像的分析电镜。这里只介绍最常用的透射电镜。

#### 1.1 工作原理

以电子束为照明源,由电磁透镜聚焦成像的电子光学仪器,称透射电子显微镜,简称透射电镜(TEM)。透射电镜中像的形成类似于光学透镜(物镜)成像,如图7.4-1所示。具有一定波长( $\lambda$ )的电子束入射到晶面距离为 $d$ 的晶体时,在满足布拉格条件:

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (7.4.1)$$

的特定角度( $2\theta$ )处产生衍射波。这个衍射波在物镜的后焦面上会聚成一点,形成衍射点。在电子显微镜中,后焦面上形成的规则花样经其后的电子透镜在荧光屏上显现出来,就得到了所谓的电子衍射花样(或者称为电子衍射图形)。

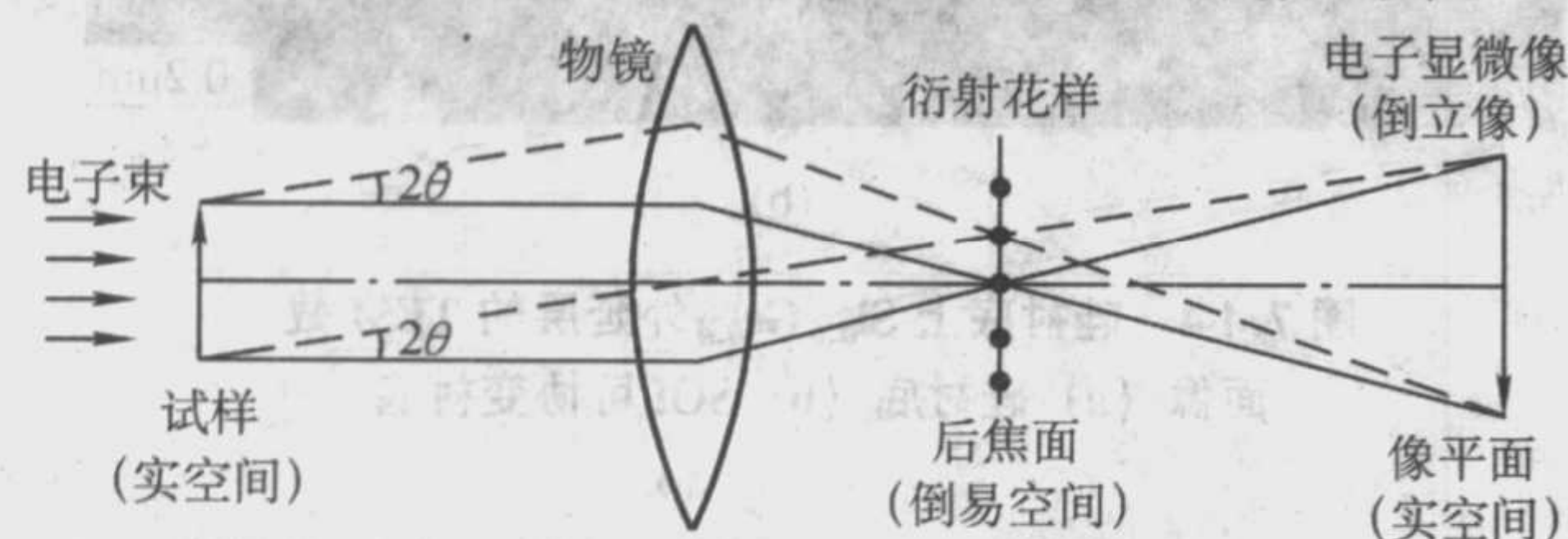


图 7.4-1 以光学透镜成像原理表示的电子显微镜成像过程

在后焦面上的衍射波继续向前运动时,衍射波合成,在像平面上形成放大的像(电子显微像)。通常将生成衍射花样的后焦面上的空间称为倒易空间(倒易晶格空间),将试样位置或成像平面称为实空间。从试样到后焦面的电子衍射对应从实空间到倒易空间的变换,在数学上用傅里叶变换表述。

#### 1.2 TEM 结构

透射电子显微镜主要由电子照明系统、电子透镜系统、真空系统和电子学系统组成,如图7.4-2所示。其中电子透镜系统是显微镜放大成像的核心,它的聚焦成像要满足以下条件:①电子运动的轨迹满足旁轴条件;②电子运动的速度是完全相同的,以保证电子波长相同;③形成透镜的电磁场具有理想的轴对称性等等。

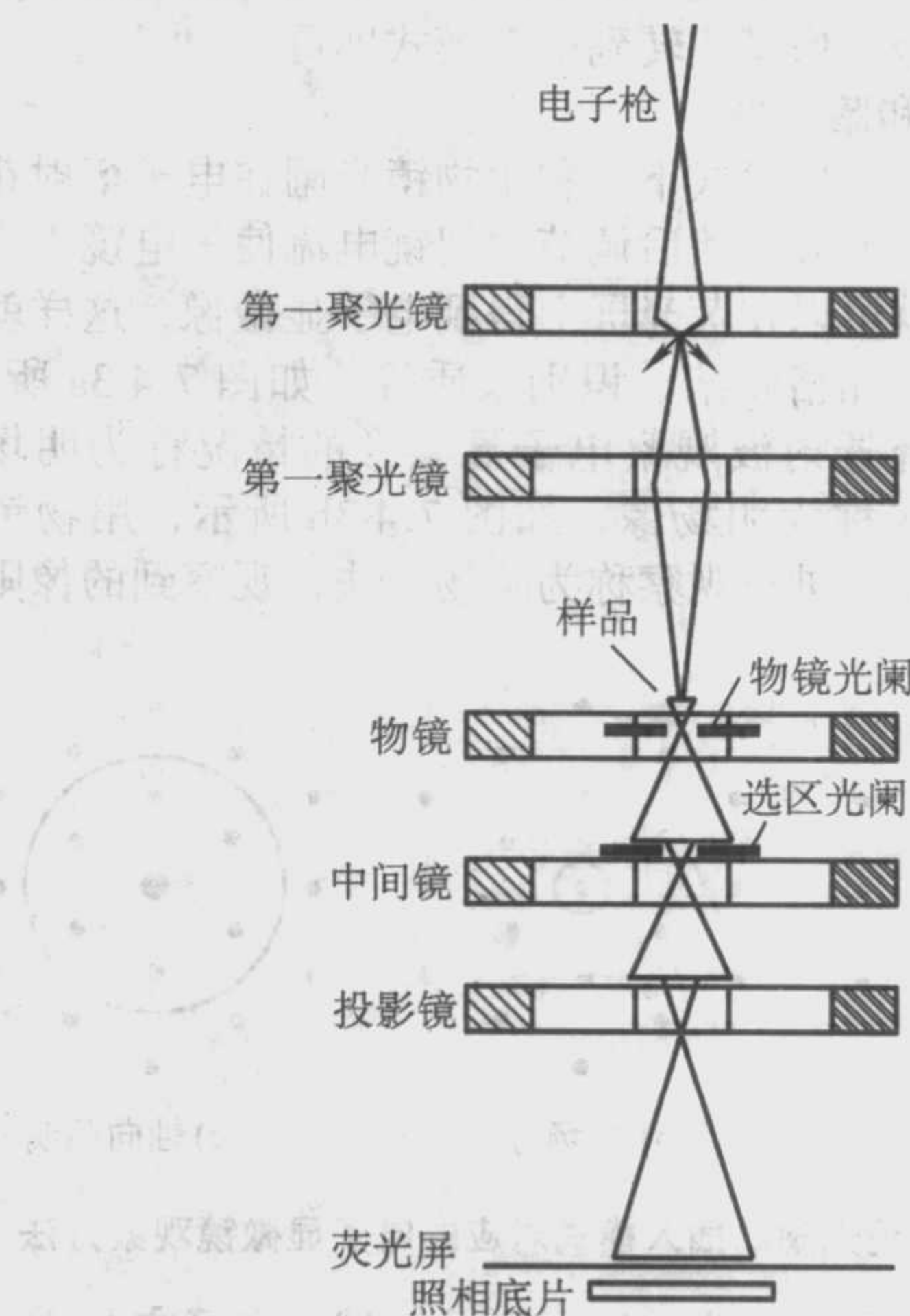


图 7.4-2 TEM 结构示意图

1) 电子照明系统 电子照明系统由电子枪和聚光镜系统组成,目的是获得具有给定能量的高亮度聚焦电子束。由于电子束轰击样品会造成样品受热变形漂移、样品表面污染和损伤,因此要求电子束入射光斑要尽可能小。一般采用双聚光镜,一方面可以方便地在1~60  $\mu\text{m}$ 范围内改变电子束斑尺寸,另一方面可增加聚光镜与样品间的距离,有利于样品更换等操作。

2) 电子透镜系统 电子透镜系统通常由物镜、中间镜和投影镜组成,物镜的电子光学特性决定整个电镜的性能,中间镜和投影镜则将物镜成像进一步放大。电镜的放大倍数等于三个电子透镜放大倍数的乘积。物镜后焦平面上的物镜光阑可挡掉大角度散射的非弹性电子,减小色差和球差,还可以选择特定的晶体衍射电子束斑成像,获得明场或者暗场像。物镜像平面上透光孔径可变的选区光阑则可以选择样品研究区域。投影镜的物平面与中间镜的像平面重合,而荧光屏处在投影镜的像平面上。调节中间镜的电流,使得中间镜物平面与物镜像平面重合,则物镜的像被中间镜和投影镜放大,显示在荧光屏上。减小中间镜的电流,增加中间镜焦距,使得中间镜的物平面与物镜的焦平面重合,则物镜焦平面上的衍射花样被放大显示在荧光屏上。因此,调整中间镜的电流,可以很方便地实现电镜在显微成像模式与衍射模式间的转换。

3) 真空系统 在气体环境中,高速电子与气体碰撞会减小成像衬度,电子枪电离和放电会导致电子束的不稳定,灯丝寿命也会减小,因此要求整个光路系统都处于真空中。

4) 电子学系统和环境 电子学系统提供电源并对系统进行控制,要求电源的电流和电压的波动不导致系统分辨率降低。电镜对环境的要求则是没有振动,电磁干扰小。

#### 1.3 工作模式

##### 1.3.1 选区电子衍射

透射电镜中最常用的工作模式是选区电子衍射,即用选



区光阑选择一个区域,对其进行电子衍射。使用选区电子衍射可以获得试样各个区域的衍射花样,从而能够准确确定各个微小区域的晶体结构和它们的晶体取向关系。选区电子衍射的基本步骤是:在显微成像模式下用选区光阑选择想分析的区域;减小中间镜电流,使中间镜物平面与物镜焦平面重合,电镜从显微成像模式转到衍射模式即可。

### 1.3.2 明场像和暗场像

在衍射模式成像模式下,利用物镜光阑在电子衍射花样中选择特定的衍射波,然后调节中间镜电流使得电镜工作在成像模式下,就可以在荧光屏上得到电子显微像,这样就能观察晶格结构、晶格缺陷、识别杂质等。如图 7.4-3a 所示,用物镜光阑选择透射波观察电子显微像的情况称为明场方法,观察到的像称为明场像;如图 7.4-3b 所示,用物镜光阑选择一个衍射波进行观察称为暗场方法,观察到的像则称为暗场像。

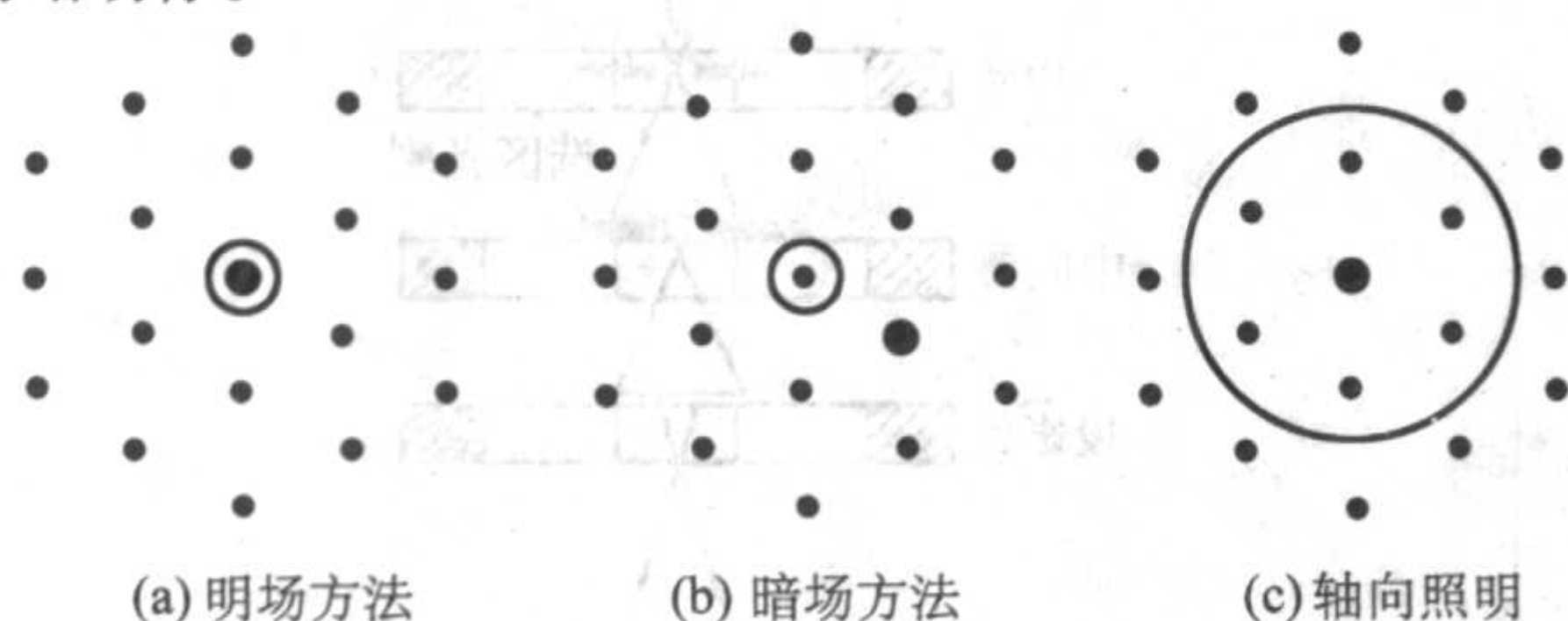


图 7.4-3 物镜光阑的插入模式对应的电子显微镜观察方法

在这两种工作模式中,不同样品区域中电子束与样品的相互作用的不同导致穿透样品的电子束的强度随空间发生变化,这种电子束强度不均匀形成的像称为衬度像。最常见的是衍射衬度像,它来源于样品各处满足布拉格条件的衬度不同以及结构因子不同,或简单地说,在晶格缺陷处经常可以观察到衍射衬度。

### 1.3.3 高分辨电子显微像

采用大孔径的物镜光阑时,可以使两个以上的波干涉成像,如图 7.4-3c 所示,称为高分辨电子显微方法,观察到的像称为高分辨电子显微像。通过高分辨像可以得到材料的晶格像,直接对晶体结构和缺陷进行观察和分析。高分辨电子显微像的衬度是由合成的透射波和衍射波之间的相位差形成的,称为相位衬度。使透射波和透镜系统的光轴合轴时,透射波作为其他衍射波的中心一起进入光阑成像的情况特别称为轴向照明法;透射波偏离光轴,即入射束与光轴间有一夹角的情况称为非轴向照明法,通常都使用轴向照明法。

## 1.4 TEM 制样

由于电子的穿透深度很小,透射电子显微镜的样品一般不可超过 100 nm 厚,因此样品制备方法在透射电子显微测量中非常重要。对于大多数块状的半导体材料样品可以用等离子束减薄法获得较好的透镜样品。这种方法的关键在于:制备薄膜的时候保持足够低的温度,以防止组织结构发生变化。为了减少溅射材料往样品上再沉淀,可以在样品周围放置用液氮冷却的局部防护屏。

从制作方式分,TEM 观察分平面和截面成像两种。截面成像样品制样较复杂。首先解理成大约 1 mm 宽片子,用环氧树脂把两个片子粘在一起并抛光至 50  $\mu\text{m}$  的厚度,再用  $\text{Ar}^+$  离子束减薄若干时间后,在薄片中对粘线周围打出一个圆孔即可。由于等离子束流是与样品面成一很小的角度打到薄片上的,样品上等离子的束斑中央处最易被打穿,因而在形成的小圆孔周围的薄区是楔型的。把样品打穿后一般还要以一个更小的角度扩大这个楔型的薄区,一般可达微米宽,这样在小孔的周围的楔型薄区里样品厚度可达 100 nm

以下。利用物镜后焦面上的光阑,仅让透射束或一衍射束透过样品截面而成像,从而观察到对粘线附近的外延层的结构。

## 1.5 应用实例

利用 TEM 衍射衬度像可以很直观地观测半导体异质结构中的位错。图 7.4-4 是硅衬底和 SOI 可协变衬底上 1 000 nm 厚  $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$  外延层 TEM 截面的衍射衬度像。SOI 衬底由支撑硅衬底、 $\text{SiO}_2$  (200 nm) 和超薄硅层 (20 nm) 组成。在传统硅衬底上外延  $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$  时,外延层与衬底之间较大的晶格失配导致外延层中产生大量位错以释放积累的应变能。图 7.4-4a 中深色线条对应着位错,其密度为  $1 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ 。当在 SOI 协变衬底上外延  $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$  时,由于  $\text{SiO}_2$  层在高温下具有一定的塑性,超薄硅层可在  $\text{SiO}_2$  层上发生形变以吸收硅和  $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$  时之间的应变。因此外延层中几乎不出现位错,界面附近出现的位错也滑移进入超薄硅层,如图 7.4-4b 所示。

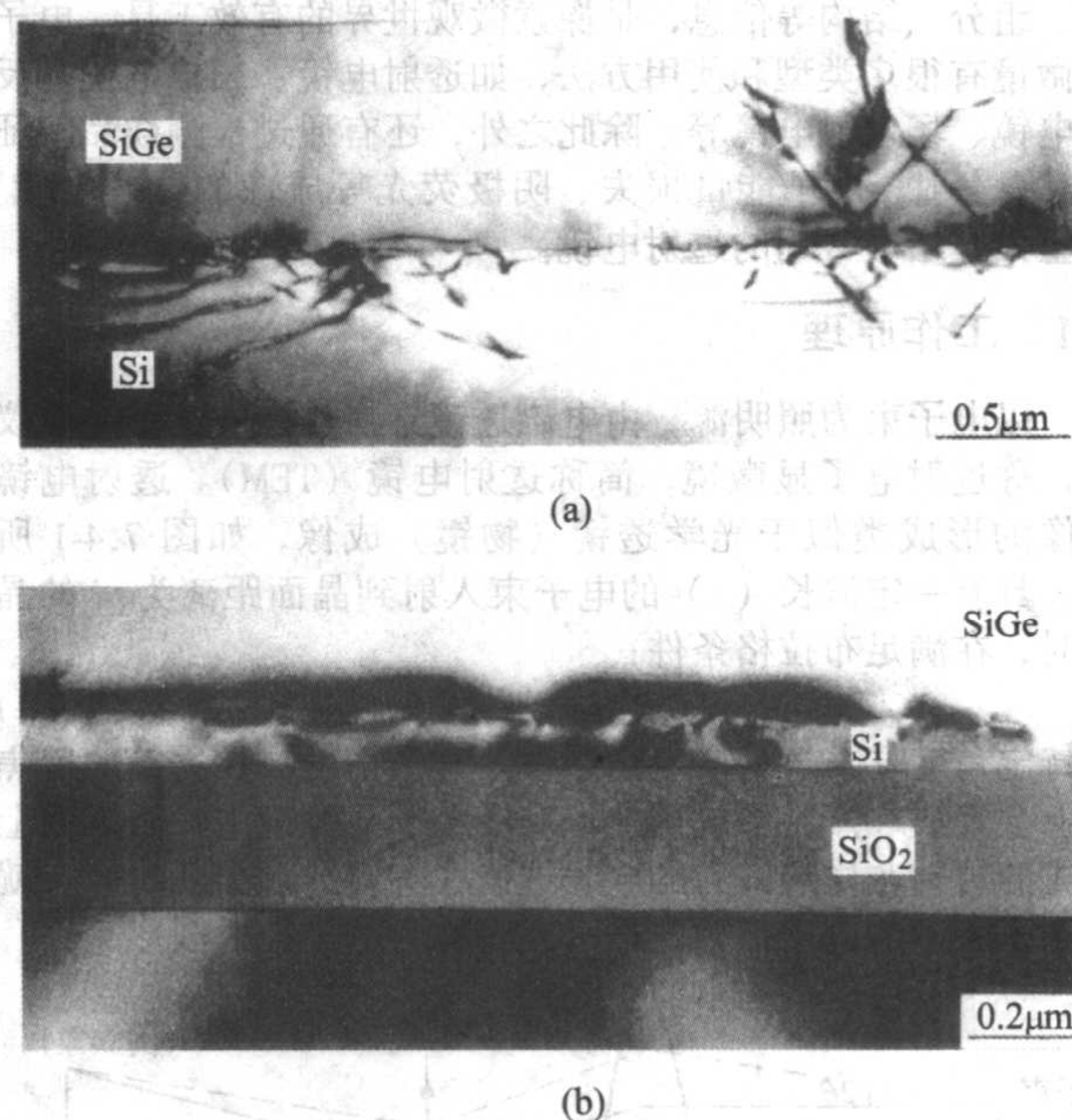


图 7.4-4 硅衬底上  $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$  外延层的 TEM 截面像 (a) 硅衬底 (b) SOI 可协变衬底

TEM 还可以观测半导体中的纳米结构,分析其形状、尺寸和空间分布情况。图 7.4-5 是分子束外延方法获得的  $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}/\text{InP}$  材料中六层自组织  $\text{InAs}$  量子线截面的 TEM 衍射衬度暗场像。图 7.4-5a 和 b 的观察方向分别是  $[\bar{1}10]$  和  $[110]$  方向,它们直观地显示  $\text{InAs}/\text{InAlAs}/\text{InP}$  体系的纳米结构特征。由这两张电镜照片可以判断出  $\text{InAs}/\text{InAlAs}/\text{InP}$  体系的纳米结构是沿着  $[\bar{1}10]$  方向延伸的量子线。量子线横截面的尺度大约为 20 nm 左右。不同层的量子线在  $[001]$  生长方向上交叉排列。另外从图 7.4-5a 还可以观察到,  $\text{InAs}$  量子线上方的  $\text{InAlAs}$  缓冲层还存在组分调制现象。  $\text{InAs}$  量子线上方为富 Al 区 (暗区),而量子线间隙上方为富 In 区。组分调制现象是由于量子线应变场导致。理论计算发现,在量子线上方  $\text{InAlAs}$  材料处于压应变,而量子线间隙上方处于张应变。由于这种应变分布,在生长  $\text{InAlAs}$  时,  $\text{In}$  原子倾向于往量子线间隙上方移动,以降低体系的弹性能。这也是  $\text{InAs}$  量子线在生长方向上交叉排列的原因。



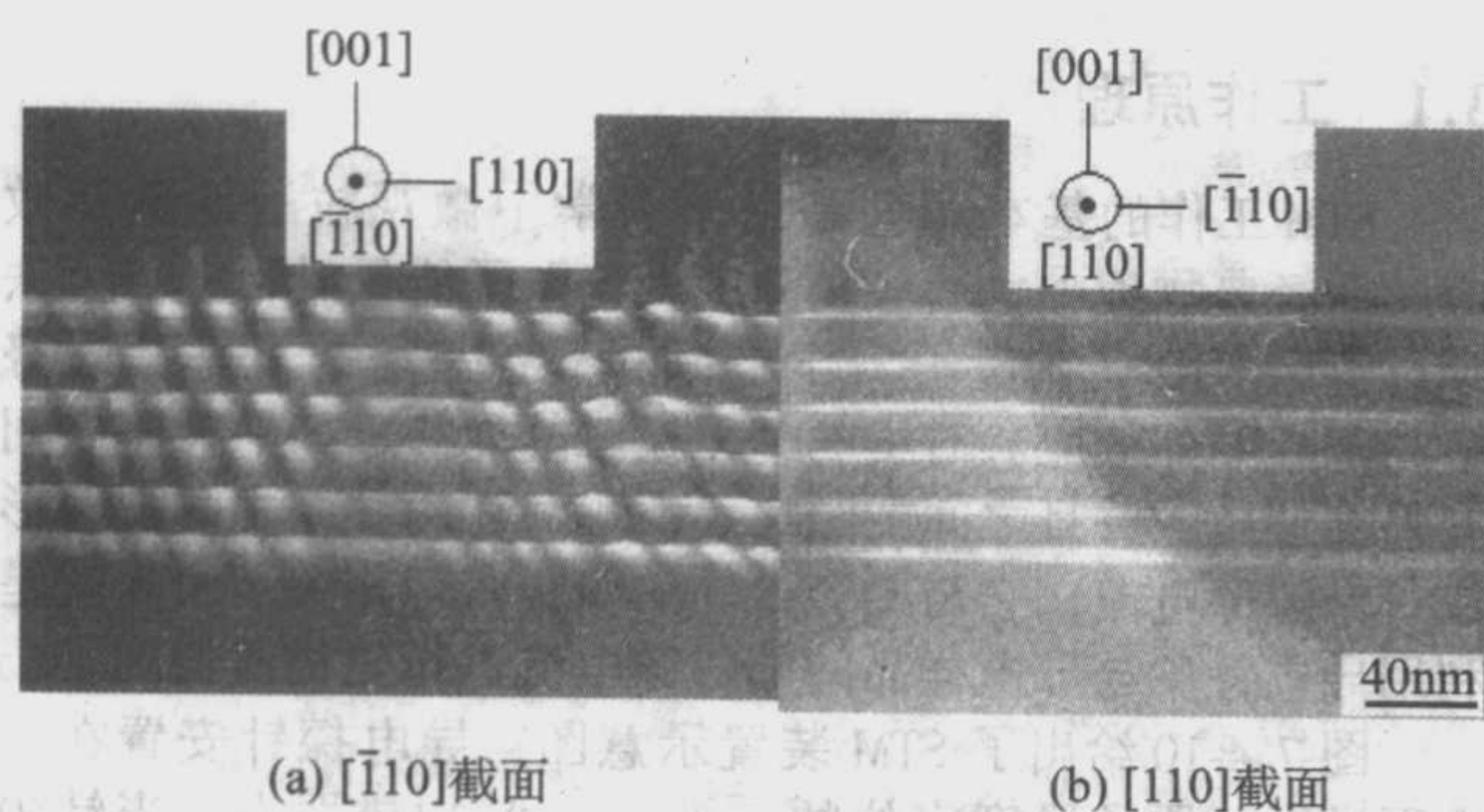


图 7.4-5  $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}/\text{InP}$  材料中六层自组织  $\text{InAs}$  量子线的 TEM 截面像

半导体低维结构材料一般是由晶格常数不同的半导体材料组合在一起, 因此有应变产生。晶格的应变分布是半导体低维材料结构研究中的一项重要内容。由于高分辨电子显微分析技术可以直接观察到晶体的晶格像, 因此可以用来直接分析半导体纳米材料的晶格应变。晶体内部的应变一般表现为晶格面间距的变化和相对于理想晶面间距的偏差。图 7.4-6 是生长在  $\text{GaAs}$  (001) 面上  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  量子点的高分辨电子显微镜像。通过图中像点衬度的变化, 量子点的范围可以辨认。用图像处理软件分析计算出量子点及其周围  $\text{GaAs}$  基体中 (111) 面间距随原子层数的变化情况, 以此得出量子点及其周围的应变分布。根据图 7.4-6 得出的结论是由量子点的底部到顶部,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  量子点内部和  $\text{GaAs}$  基体的 (111) 晶面间距逐层加大。

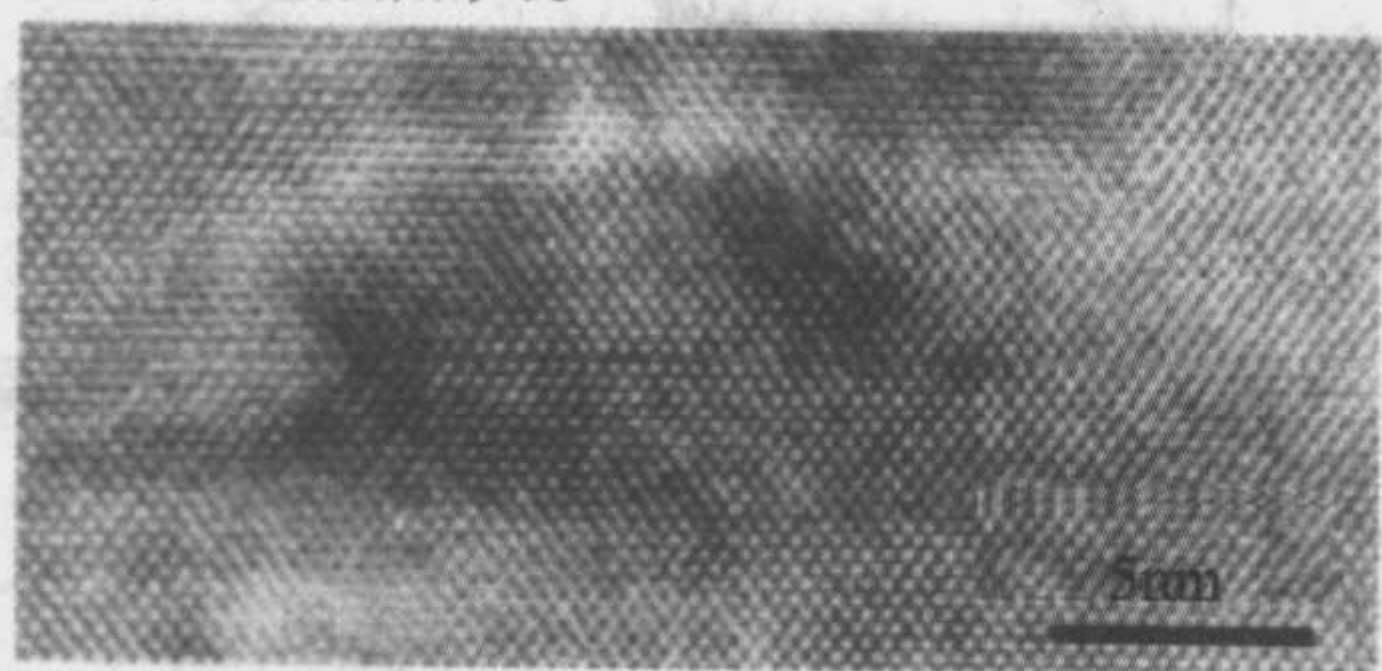


图 7.4-6  $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$  量子点高分辨电子显微镜像

## 2 扫描电子显微镜技术

扫描电镜 (SEM) 主要用于观察大块样品的表面形貌, 具有较高的空间分辨率和放大倍数、景深长以及制样简单等特点。借助于适当的附件, 扫描电镜还可以进行微区的成分和结构研究, 是半导体低维结构表征中非常重要的一种结构分析设备。

### 2.1 工作原理

采用二次电子成像的扫描电镜的基本结构如图 7.4-7 所示。电子枪发射的电子束经过栅极聚焦点光源, 而后被阳极加速到  $1 \sim 40 \text{ kV}$  之间, 再经过多个磁透镜构成的电子光学系统聚焦成几纳米的电子束打到样品表面。由于电子束与样品的非弹性相互作用, 样品聚焦点发射二次电子, 被样品附近的探测器收集和放大。电子光学系统中的扫描线圈可以实现电子束在样品表面的扫描。通过测量探测器相应强度与电子束位置 (由扫描电压控制) 的关系, 就可以得到表面形貌的成像。调整扫描线圈中的电流大小可以很方便地调节电镜的放大倍数。

电镜的分辨率取决于电子束的聚焦尺寸 (可以达到  $1 \text{ nm}$ )、电子束抖动和二次电子产率分布。通常需要在电子束能量和分辨率上做一点折中。一方面, 高能量意味着电子束从发射器到探测器之间的穿越时间减小了, 这样就减小了振动带来的噪声。然而高能量也意味着电子能更深地穿透样

品, 因此二次电子产率分布也就越大, 不利于表面细节的分辨。

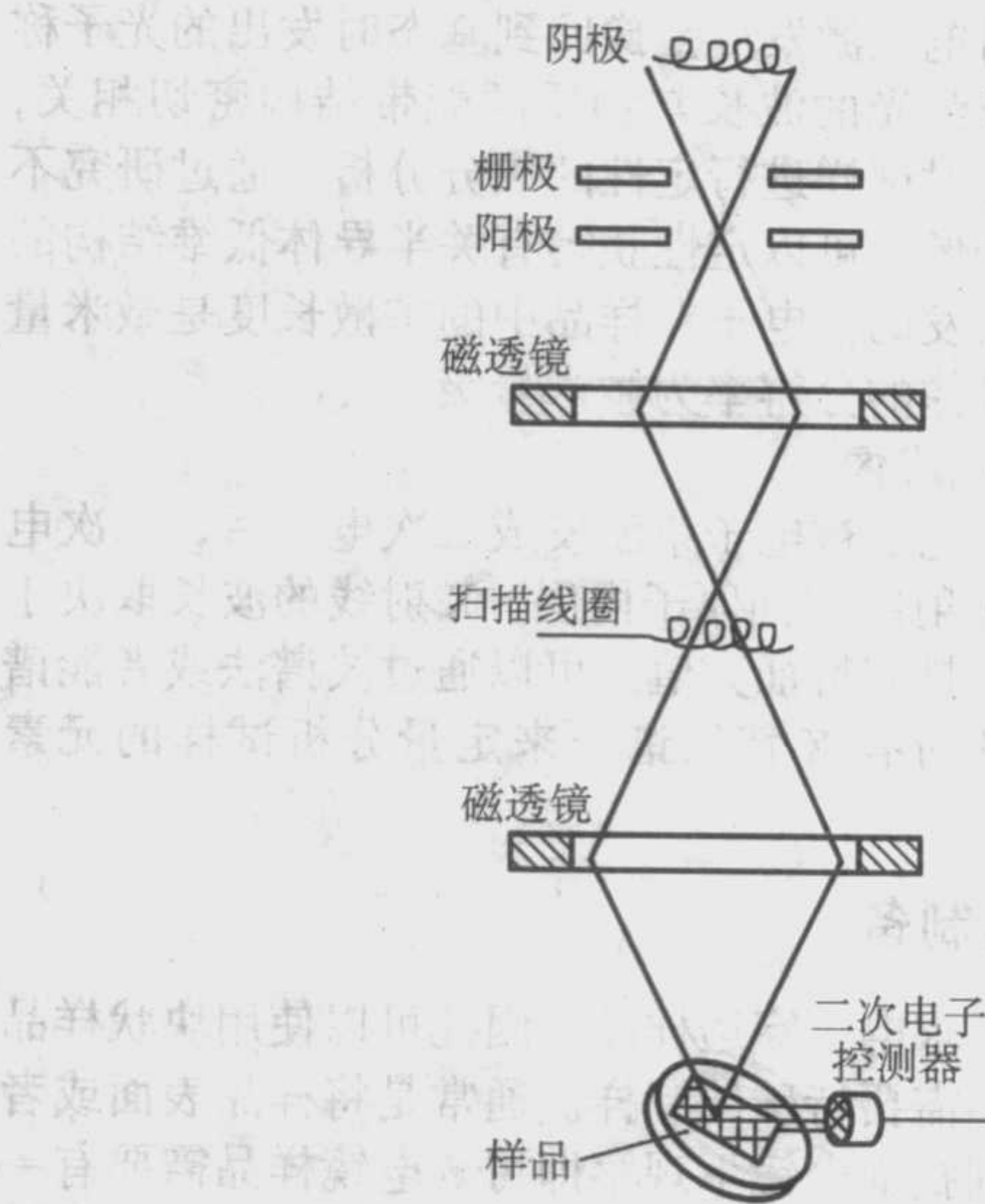


图 7.4-7 扫描电镜结构示意图

### 2.2 工作模式

扫描电镜的工作模式取决于试样附近探测器探测的信号类型。电子束与试样相互作用可以激发多种信号, 如图 7.4-8 所示, 包括二次电子、背散射电子、特征 X 射线、俄歇电子、阴极荧光等。根据这些信号, 可以对试样进行成像或者进行成分和结构分析。

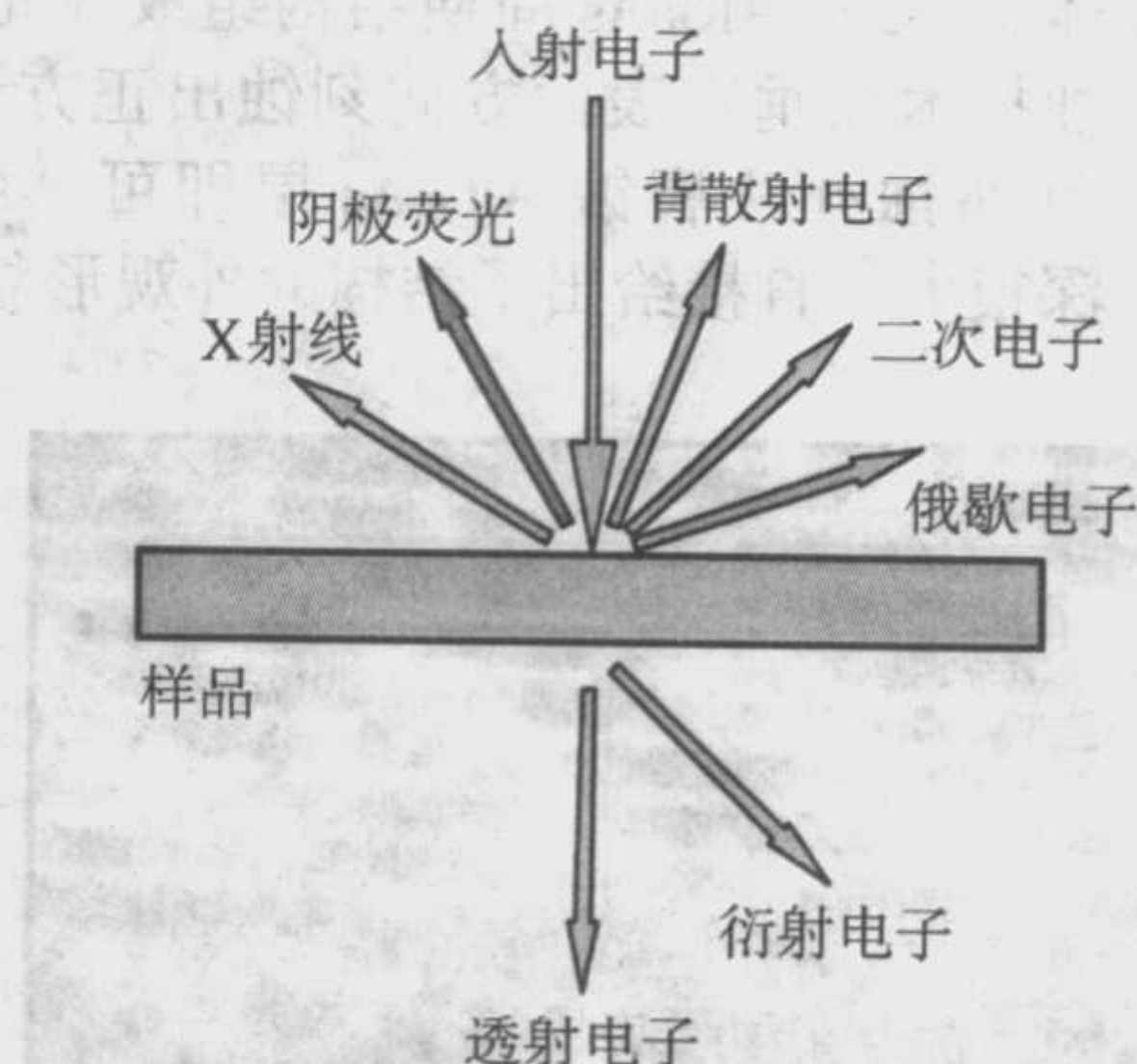


图 7.4-8 入射电子束与样品的相互作用

#### 2.2.1 二次电子成像

被入射电子束激发, 从固体中发射出的价电子就是二次电子。其能量很低, 只有在表面薄层 ( $< 10 \text{ nm}$ ) 内产生的二次电子才能逃逸出表面, 因此二次电子成像的分辨率较高。二次电子的产率与电子束入射角的余弦成反比, 因此, 不平整的样品表面会形成二次电子像的衬度。另外, 二次电子产率反比于电子束能量, 因为电子束能量越高, 二次电子产生的深度越大, 二次电子就越不容易逃逸出表面。另外, 试样表面电位也会形成二次电子像的衬度。样品正电位区 (n 型区) 阻止二次电子逸出表面, 形成暗区; 而样品负电位区 (p 型区) 则促使二次电子逸出表面, 形成二次电子像的亮区。

#### 2.2.2 背散射电子成像

经过多次弹性散射或能量损失较少的非弹性散射后, 又从表面逸出的入射电子就是背散射电子, 其能量等于或接近入射电子能量。背散射电子产率随试样原子序数增加而增大, 因此可通过背散射电子像获得试样中成分的定性分布。



背散射电子像的分辨率较低,通常都大于 50 nm。

### 2.2.3 阴极荧光成像

价电子被入射电子激发后弛豫回到基态时发出的光子称为阴极荧光。阴极荧光的波长与物质的能带结构密切相关,可以通过阴极荧光对试样进行定性的成分分析。通过研究不同波长的阴极荧光像,可以定性获得有关半导体低维结构的组分分布。由于激发的价电子在样品中的扩散长度是微米量级,所以阴极荧光像的分辨率为微米量级。

### 2.2.4 特征 X 射线成像

固体中的内层电子被电子束激发成二次电子后,二次电子可以通过发射 X 射线回到原子内层。X 射线的波长取决于元素的电子结构,具有特征数值。可以通过波谱法或者能谱法测量试样发射的所有 X 特征谱线来定量分析试样的元素组成。

## 2.3 SEM 样品制备

扫描电镜不要求电子穿透样品,因此可以使用块状样品或者粉状样品,不需要特殊的制样。通常是将样品表面或者样品断面直接放到扫描电镜下观察即可。电镜样品需要有一定的导电性并且接地。对于完全的绝缘体来说,表面电荷的积累会干扰成像。通常在绝缘材料上镀上一层很薄的金属来辅助成像;或者减小电子束能量,使得样品的电子发射率和入射率相等,但这会使分辨率降低。另外,样品表面要清洁,否则电子束能量会导致沾污物产生化学反应,从而污染样品。

## 2.4 应用实例

图 7.4-9 是一个三维简单立方光子晶体的截面 SEM 照片。该光子晶体由 GaAs/AlGaAs 周期结构组成,先采用磁增强反应离子刻蚀技术在垂直表面方向刻蚀出正方形的深孔,然后采用选择性腐蚀办法腐蚀 AlGaAs 层即可。可以看到,SEM 照片的景深很大,直接给出了结构的外观形貌。

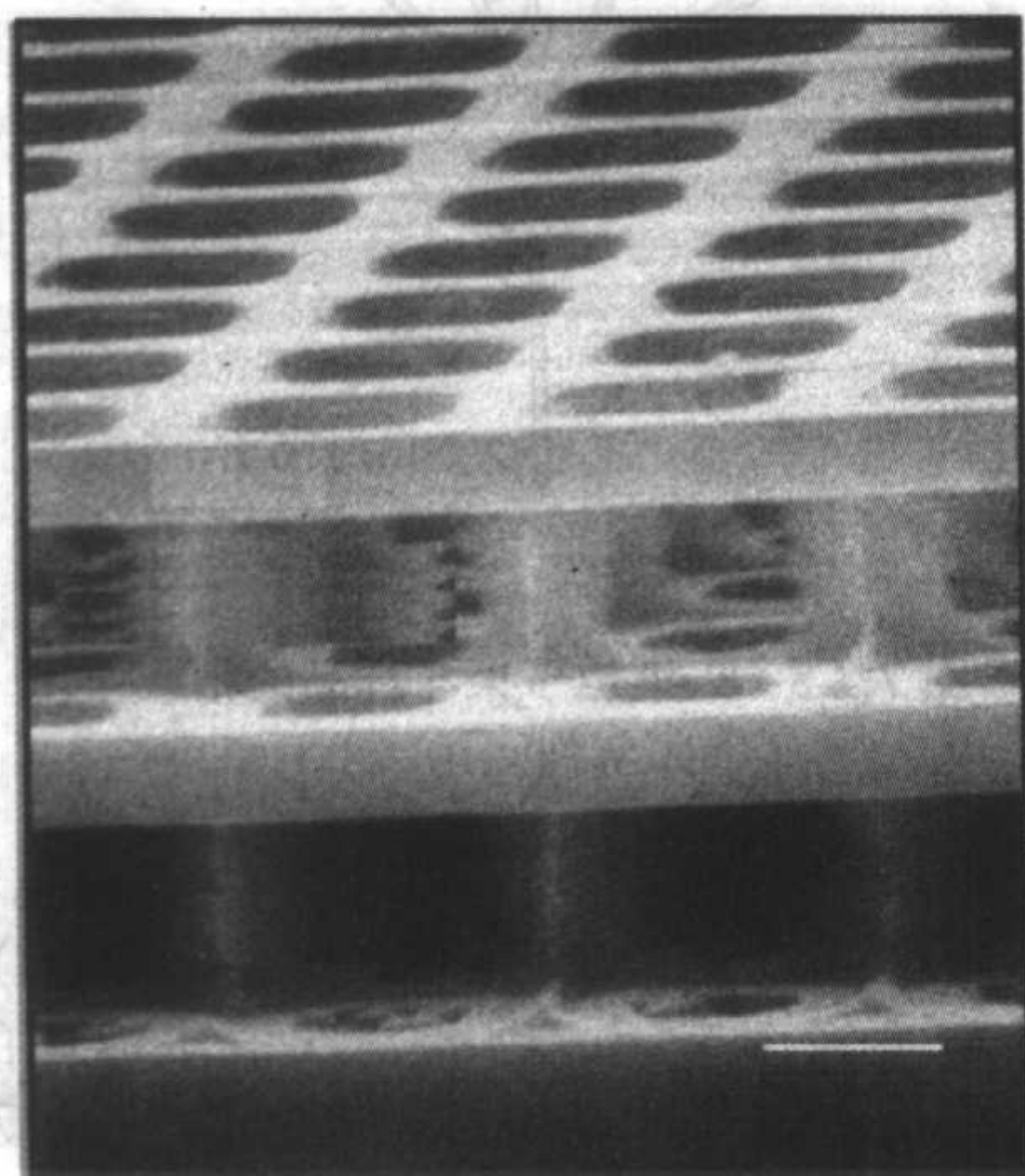


图 7.4-9 采用磁增强反应离子刻蚀和选择性腐蚀技术制备的三维光子晶体的截面 SEM 照片

## 3 扫描隧道电流显微镜技术

扫描隧道显微镜简称 STM (Scanning Tunneling Microscope), 1982 年发明于 IBM 苏黎世实验室。STM 使得人类能够逐个观察原子的几何结构和电子结构,是纳米科技的一个重要里程碑。STM 可以在大气、真空、溶液、低温、强磁场等各种环境下工作,用途广泛,既可用于表面结构、表面物理化学过程等表面研究,也可用于表面纳米结构的制备。

## 3.1 工作原理

STM 工作的基本原理是量子力学中微观粒子的隧穿效应。在经典物理中,当势垒高度大于电子能量时,电子无法穿过势垒。但是在量子力学中,电子有一定的概率穿越势垒,称为隧穿效应。对于两个无接触的导体,如果导体之间有外加偏压,并且之间的距离足够小,在两导体之间就会形成一个隧穿电流,它与两个导体的间距密切相关。STM 就是利用导电针尖与导电样品间的隧穿电流进行扫描成像的。

图 7.4-10 给出了 STM 装置示意图:导电探针安置在一个可进行亚原子尺度定位的三维 ( $xyz$ ) 扫描器上,当针尖与样品之间加上电压  $V_t$ ,并且探针与样品的间距达到十分之几纳米时,针尖和样品间就会有隧穿电流通过。用这个隧穿电流  $I_t$  作为反馈信号控制探针在样品表面扫描,从而获得样品表面局域电子结构信息。在恒流模式中,维持  $I_t$  不变,记录针尖  $z$  坐标随  $xy$  扫描的变化。在恒高模式中,维持针尖的高度 ( $z$  坐标) 不变,记录隧穿电流  $I_t$  随  $xy$  扫描的变化也可以成像。在恒高模式中,样品表面较大的起伏会造成 STM 针尖与样品表面的撞击,从而损坏针尖,影响实验结果。所以,STM 一般采用恒流模式。

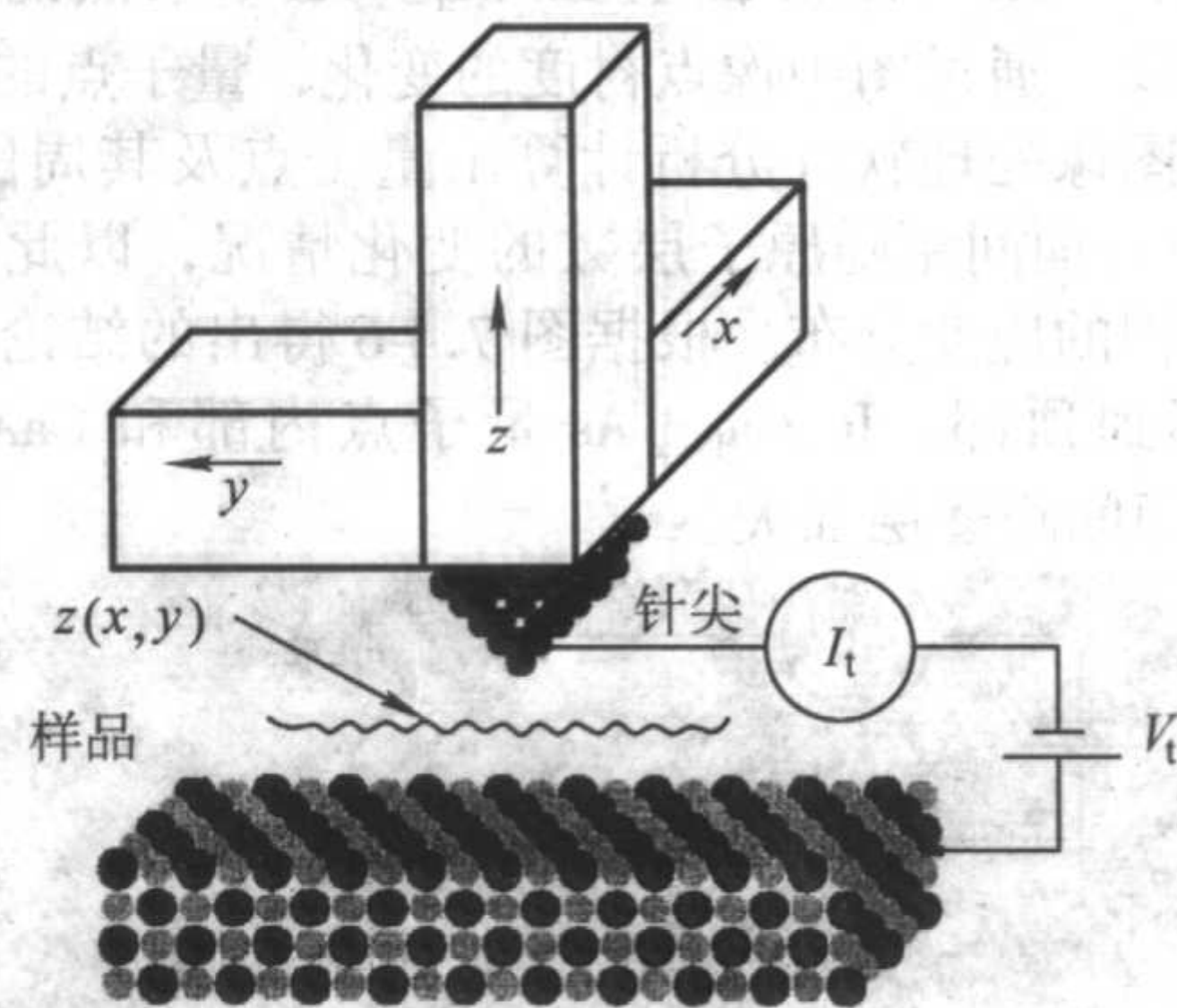


图 7.4-10 STM 装置示意图

假设偏置电压  $V_t$  比功材料的功函数  $\Phi$  小很多,针尖与样品间的隧穿势垒就可以用一个宽度为  $z$ 、高度为  $\Phi$  的方势垒来近似 (如图 7.4-11)。根据量子力学,隧穿电流由下式给出

$$I_t = I_0 e^{-2k_t z} \quad (7.4-2)$$

式中,  $k_t = \sqrt{2m\Phi}/\hbar$ ;  $I_0$  决定于偏置电压  $V_t$  以及针尖和样品的态密度;  $m$  是电子质量;  $\hbar$  是普朗克常数。对于金属来说,  $\Phi \approx 4$  eV, 因此  $k_t \approx 0.1$  nm<sup>-1</sup>。当  $z$  增加 0.1 nm, 隧穿电流就近乎小一个量级。隧穿电流与间距的强烈依赖关系是 STM 原子级分辨率的关键。隧穿电流的贡献主要来自针尖上最接近样品表面的原子。即使针尖比较钝,也很容易获得原子分辨的 STM 像。根据式 (7.4-2) 可知,STM 像其实是表面形貌与局域电子态密度的卷积,不能简单地解释成表面形貌或者局域电子态密度。

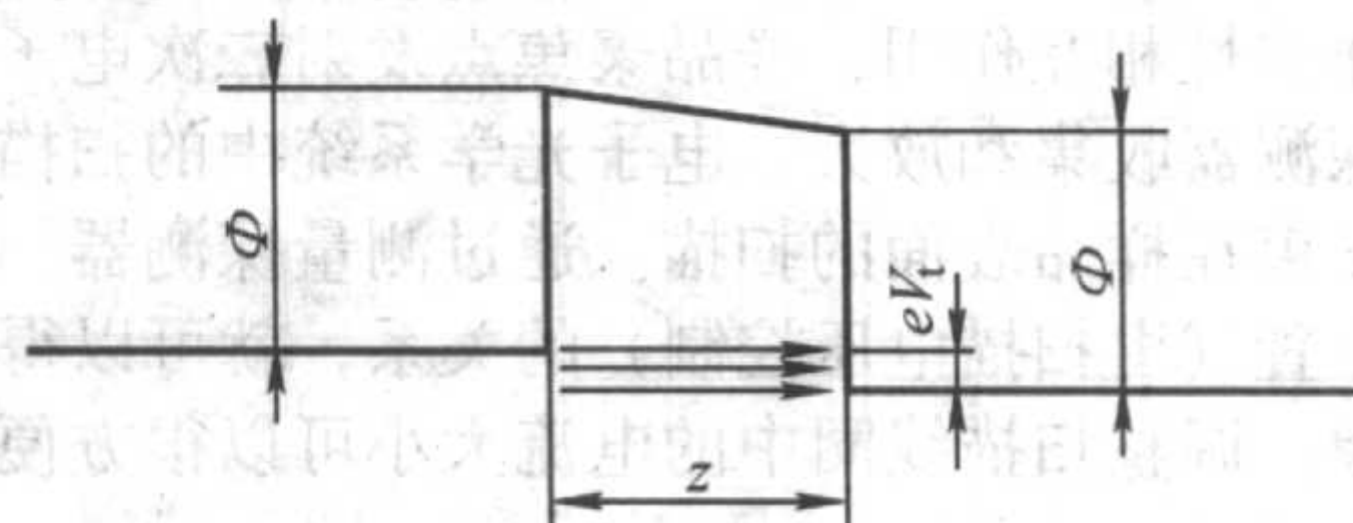


图 7.4-11 隧穿势垒的能带示意图

## 3.2 隧道电流谱

由于隧道电流还取决于局域态密度,STM 还可以进行空



间分辨的隧道电流谱测量。当材料表面有多种原子并且原子种类已经知道时,可以通过比较在不同偏压下的 STM 像来区分这些不同原子。还可以对样品与针尖之间的偏压进行扫描,记录某个空间位置处隧道电流随偏压的变化或者电导随偏压的变化,这样就可以得到该点处的局域电子态密度信息。STM 探针加负偏压时,电子从针尖隧穿进入样品中未占据电子态,可以得到未占据态 STM 像;探针加正偏压时,电子从样品中电子占据态隧穿进入针尖,这样得到的是占据态 STM 像。

### 3.3 半导体样品的制备和处理

通常 STM 要求样品必须导电才能成像。而暴露在空气中的半导体通常在表面会形成氧化物薄层(绝缘体),这就使得大气环境下的半导体 STM 成像非常困难。半导体材料的 STM 研究通常要在超高真空环境下进行。一般采用离子溅射方法清除表面吸附物,然后再进行加热退火以获得具有特定结构的清洁表面。另外,在超高真空环境下沿晶面自然解理晶体也可以获得清洁表面。大气环境下半导体表面的 STM 成像需要采取特殊的表面处理技术清除表面氧化层。

### 3.4 应用实例

由于 STM 具有原子级的空间分辨率,非常适合直接观测超高真空环境下的半导体表面重构。图 7.4-12 是 (001) GaAs 表面  $(4 \times 6)$  重构的典型 STM 像。可以根据表面重构的原子结构模型模拟计算出相应的 STM 像,比照实验结果从而判定原子结构模型的正确与否。

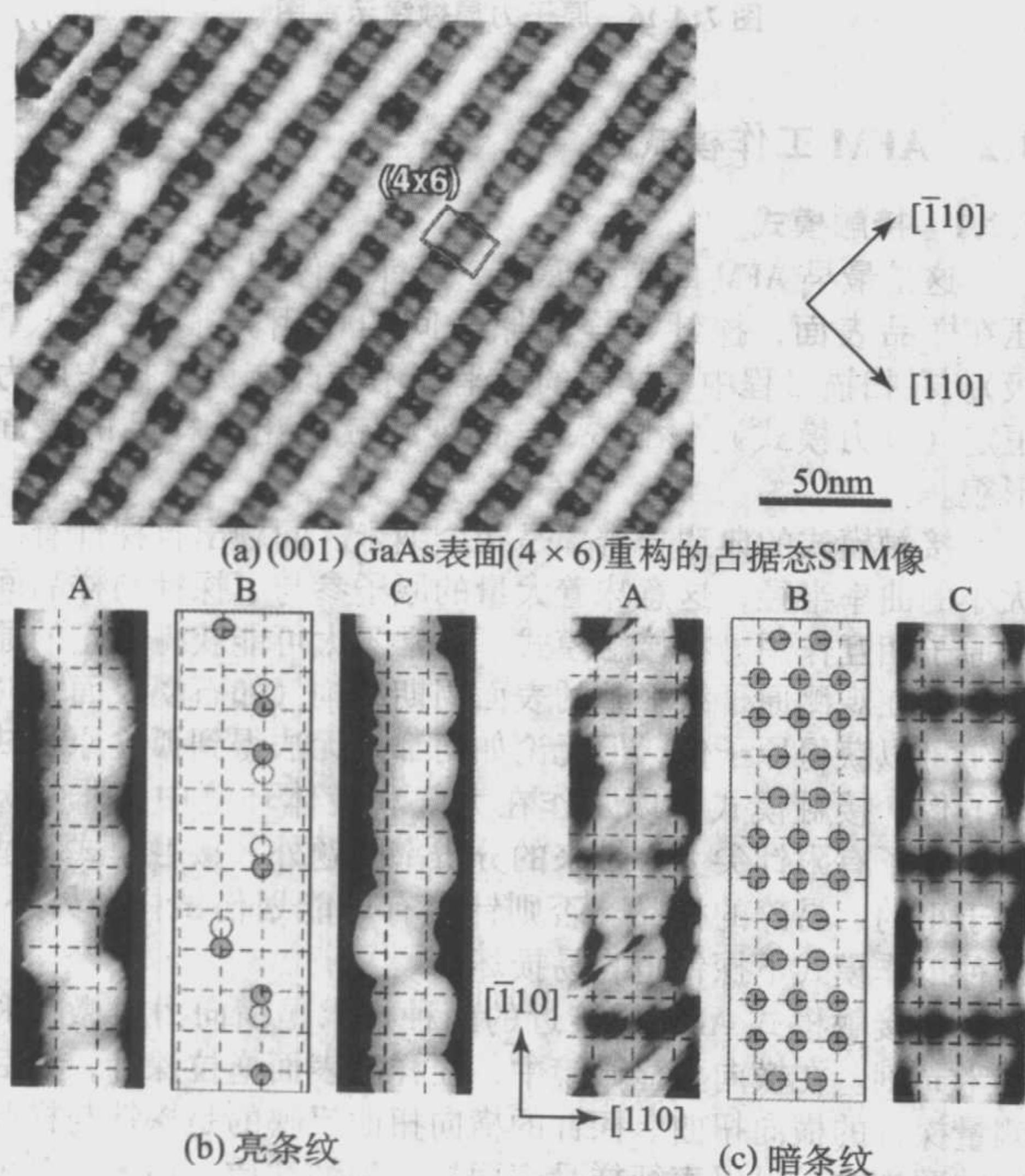


图 7.4-12 (001) GaAs 表面  $(4 \times 6)$  重构的典型 STM 像

(b) 和 (c) 中的 A: 亮条纹和暗条纹的放大像, 探针偏压为  $-3.5\text{V}$ ;  
(b) 和 (c) 中的 B: Ga (空心圆) 和 As (实心圆) 的原子结构示意图;  
(b) 和 (c) 中的 C: 模拟 STM 像

图 7.4-13 是用 STM 在恒流模式下测得的 InAs/GaAs 量子点的 STM 像, 从中不仅可以得出量子点的大小尺度和形状, 还可以判断出形成量子点外表面的小晶面的取向。该量子点 80% 的表面都是 (137) 晶面。

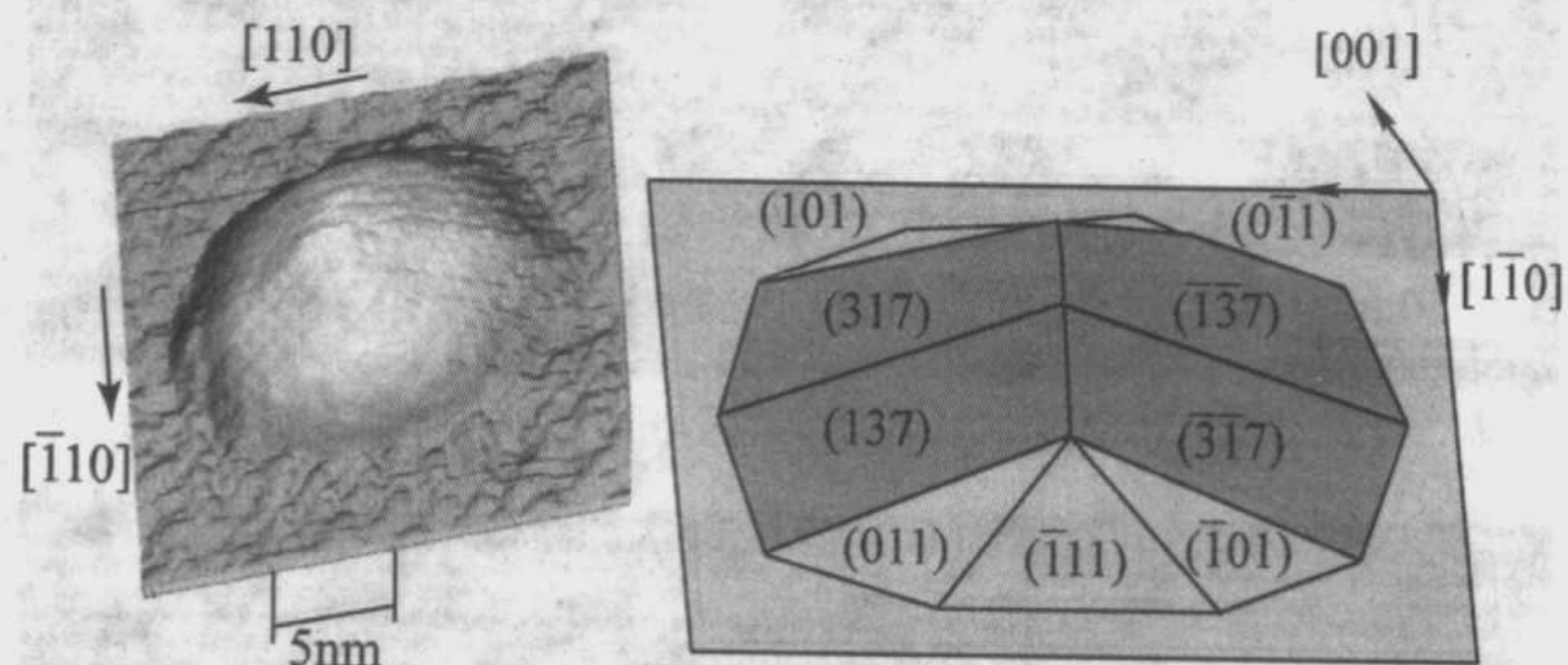


图 7.4-13 InAs/GaAs 量子点的 STM 照片和表面模型示意图

STM 不但可以用来观察表面纳米结构的形貌和电子态, 还可以观察半导体低维结构的截面像。半导体低维结构在外延生长结束后, 在真空室里进行自然解理, 获得原子级平整的半导体纳米结构自然解理面, 然后对解理面进行 STM 观测。图 7.4-14 是 GaInSb/InAs 超晶格的 (110) 截面 STM 像。选择的偏压使得成像衬度来自阴离子 (As 或 Sb) 占据电子态。GaInSb 层中孤立的亮点来自解理面下的 In 占 Ga 位缺陷 ( $\text{In}_{\text{Ga}}$ ), 而 InAs 层中的孤立亮点来自 Sb 占 As 位缺陷 ( $\text{Sb}_{\text{As}}$ )。很显然,  $\text{Sb}_{\text{As}}$  比例在 InAs-on-GaInSb 界面附近最大, 这种 [001] 方向上不对称组分渐变来源于生长过程中 Sb 原子的表面偏析。根据  $\text{Sb}_{\text{As}}$  在生长方向的变化, 利用已有的理论模型可以确定偏析 Sb 原子的偏析系数。

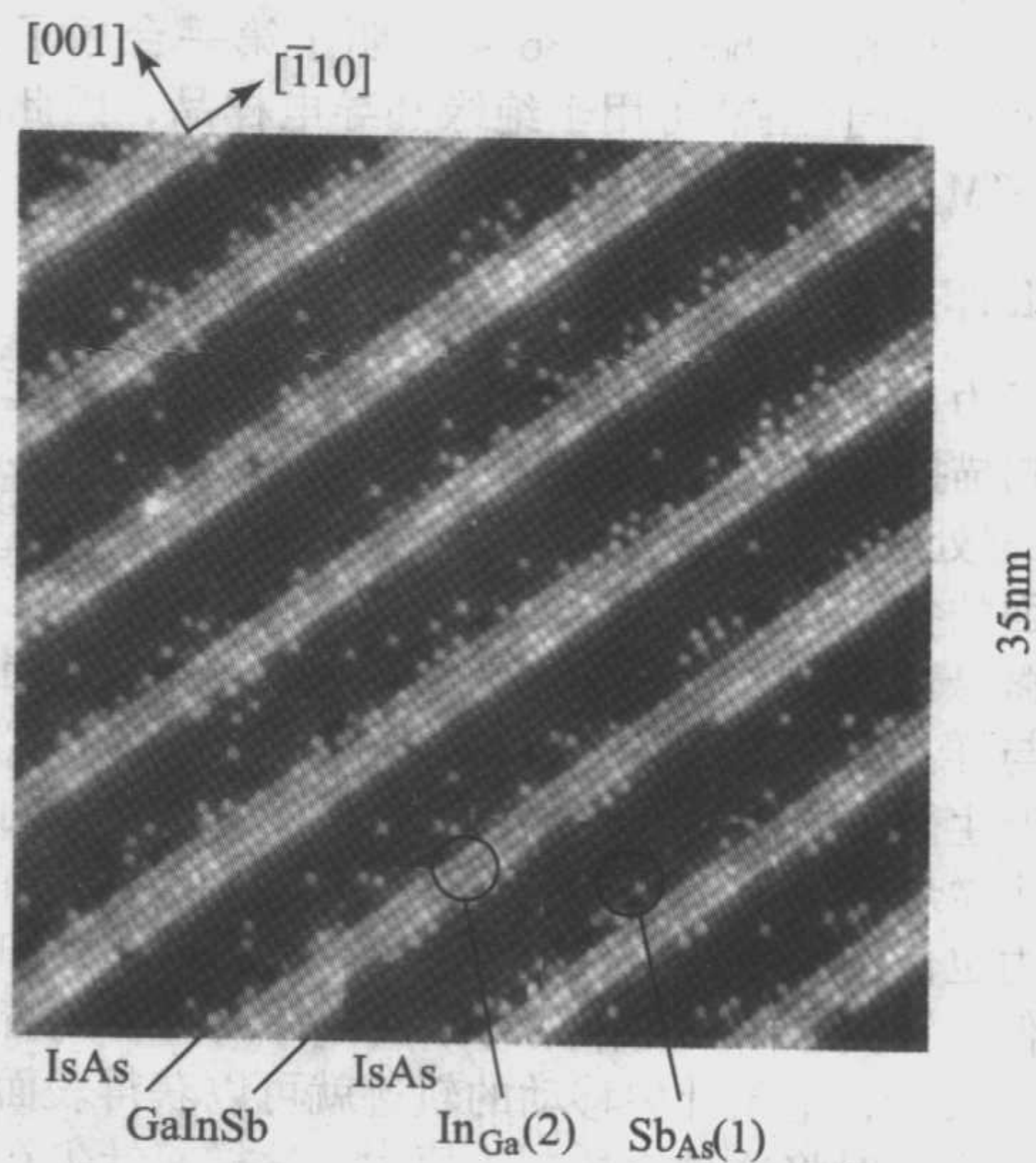


图 7.4-14 GaInSb/InAs 超晶格 (110) 截面的阴离子 STM 像  
[001] 为生长方向

图 7.4-15 是应变自组织 InAs/GaAs 量子点的截面 STM 像。水平亮线是 (110) 面上锯齿形原子列, 它们之间间隔两个分子层。受压应力作用的 InAs 量子点的解理面会往外突出以释放弹性能, 导致量子点区域和 GaAs 区域的表面形貌不同, 产生 STM 像。图 7.4-15a 中的 InAs 量子点在  $300^\circ\text{C}$  温度下直接淀积 GaAs 覆盖层, 而图 7.4-15b 中的 InAs 量子点先是在  $500^\circ\text{C}$  温度下覆盖 3 分子层的 GaAs, 然后在  $300^\circ\text{C}$  淀积 150 nm GaAs 层。可以看到直接在低温下覆盖 GaAs 可以保证 InAs 量子点的形貌得以保存下来, 而先高温后低温覆盖 GaAs 的 InAs 量子点则发生了坍塌, 高度小于前者。



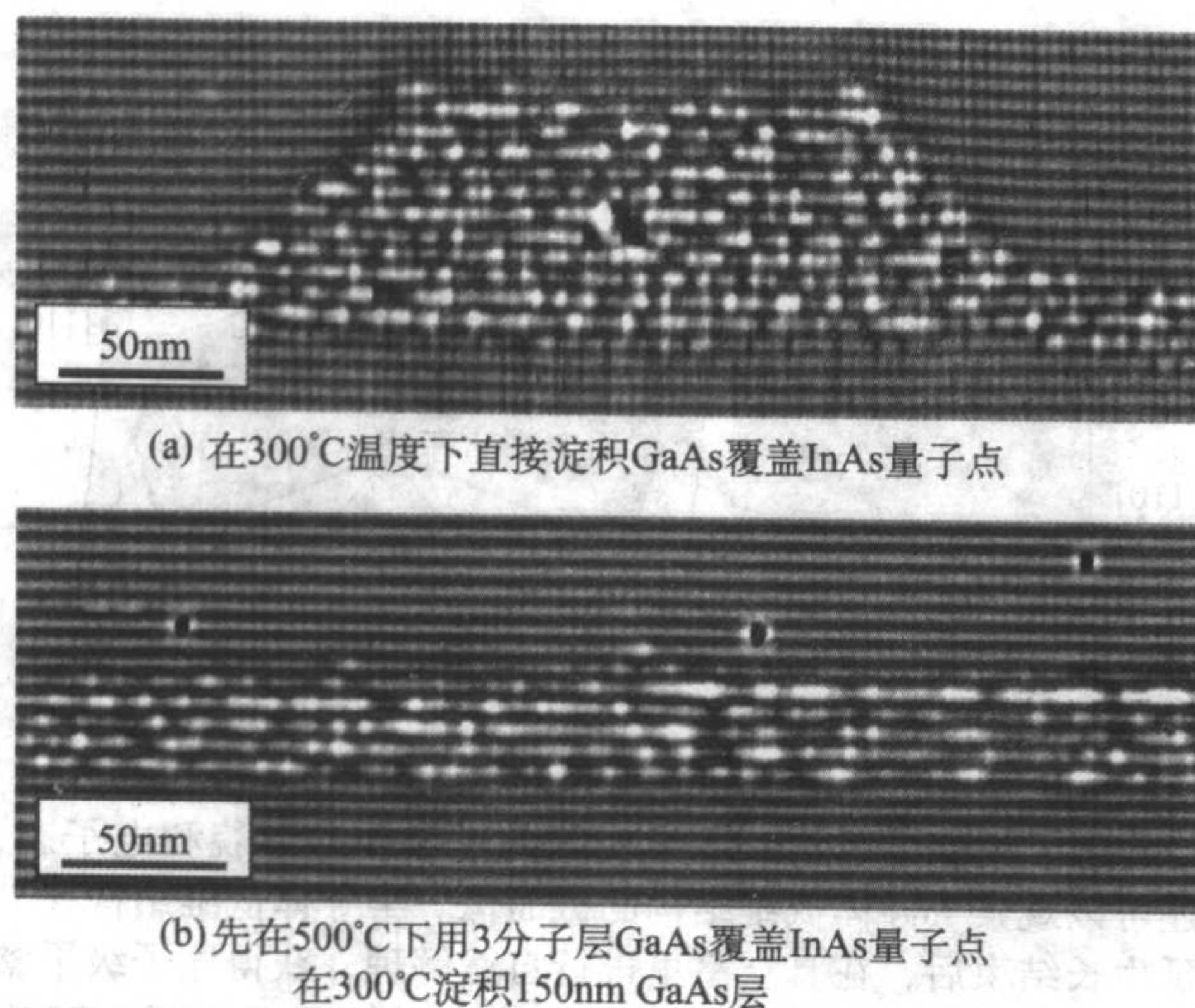


图 7.4-15 两种 InAs/GaAs 量子点的 STM 截面像

## 4 原子力显微镜 (AFM) 测试技术

由于 STM 工作时要监测针尖和样品之间隧道电流的变化, 因此它只能直接观察导体或导电性较好的半导体的表面结构。对于非导电材料, STM 是不适用的。另外, STM 观察到的是对应于表面费米能级处的态密度, 当表面存在非单一电子态时, STM 得到的并不是真实的表面形貌, 而是表面形貌和表面电子性质的综合结果。为了弥补 STM 的不足, Binnig, Quate 和 Gerber 在 1986 年发明了第一台原子力显微镜 (AFM)。由于 AFM 可用于绝缘和导电样品, 因此其应用范围比 STM 更为广阔。

### 4.1 工作原理

原子力显微镜是在扫描隧道显微镜基础上发展起来的一类新型扫描探针显微镜。它利用反馈回路控制探针在距样品表面 1 nm 处或远离样品表面扫描, 从而获得 STM 不能获得的有关表面的各种信息。AFM 的工作原理是将一个对微弱力极敏感的微悬臂一端固定, 另一端有一微小的针尖。当针尖尖端原子与样品原子间存在微弱的作用力 ( $10^{-8} \sim 10^{-6}$  N) 时, 微悬臂产生微小的形变, 其大小正比于针尖与样品间的作用力。测定微悬臂形变的大小就可获知针尖与样品间力的大小。该原子力也依赖于针尖与样品的距离。在扫描过程中利用反馈电路保持针尖与样品间作用力不变, 针尖将会随着表面起伏而上下移动, 记录针尖移动的轨迹就可以获得表面形貌的信息。在扫描时将这种力控制为恒力, 这样, 针尖在保持与样品表面作用力为恒力的状态下随样品表面的起伏不平而上下运动, 利用光学或隧道电流检测法来测得微悬臂对应于扫描各点的位置变化, 从而得到样品表面的形貌信息。这种恒力测量模式是使用最多的 AFM 扫描模式。

AFM 图像是通过在样品扫描时测量微悬臂受力弯曲的程度得到的。检测微悬臂弯曲的方式有四种: ①隧道电流法; ②电容检测法; ③光学检测法; ④压敏电阻检测法。隧道电流法通过测量微悬臂与 STM 针尖之间的隧道电流变化来检测微悬臂的弯曲。电容检测法的原理是, 微悬臂受力而产生位移将改变与之相连的电容极板间的距离, 从而使电容发生变化, 即通过电容值改变来检测微悬臂的弯曲程度。光学检测法分为干涉法和光束反射法。光干涉法是利用探测光照射到微悬臂靠近针尖部分发生反射后与参考光束发生干涉, 微悬臂的弯曲会改变探测光束的光程, 进而改变干涉光强度。光束反射法使用激光束照射到微悬臂背面, 悬臂弯曲

会导致反射激光束偏移一个角度, 这个角度正比于微悬臂的弯曲程度。在电阻测量法中, 微悬臂上制备有对形变敏感的电阻 (纳米结构), 测量电阻的变化就可以知道微悬臂的弯曲程度。目前, 光学和电阻检测法已经成为主流的方法。

图 7.4-16 是利用光学检测法的 AFM 工作原理示意图。AFM 的扫描探针固定在一个悬臂杠杆上, 样品与探针之间的相互作用力  $F$  使微悬臂发生扭曲偏转  $\theta$ , 偏转角  $\theta$  与  $F$  之间的关系符合虎克定律,  $F = -k\theta$ ,  $k$  是比例常数。源自于二极管激光器的光聚焦在微悬臂上, 它一般是由 Si 材料制作的。光经过微悬臂反射到位敏光探测器, 产生光电流。在扫描过程中, 如果样品表面高度发生变化, 探针与样品之间的相互作用力和微悬臂的偏转量随之发生变化, 由微悬臂反射到位敏光探测器的光斑位置随之变化, 形成被检测的信号。

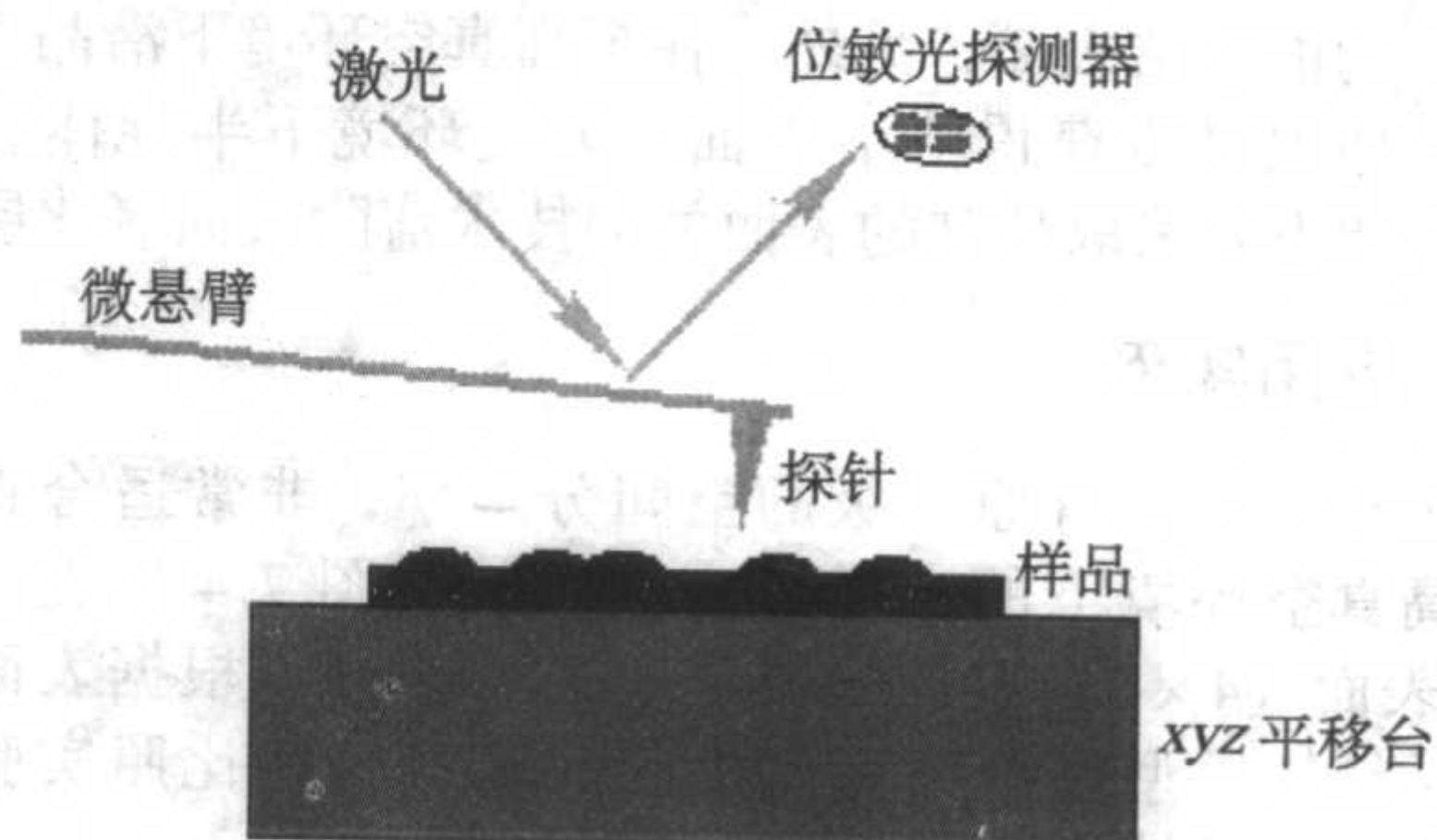


图 7.4-16 原子力显微镜示意图

### 4.2 AFM 工作模式

#### 4.2.1 接触模式

这是最早 AFM 的工作模式。探针就像唱机针头, 轻轻压在样品表面, 探针与样品原子间的作用力很小 (nN 量级)。在扫描过程中, 样品的  $z$  坐标不断改变以保持作用力恒定 (恒力模式)。随着  $x, y$  的变化就给出了样品的表面形貌。

接触模式的典型分辨率是几个纳米。问题出自探针有限大小的曲率半径, 这意味着大量的原子参与了探针与样品间的原子相互作用。在接触模式下通常不太可能获得真正的原子像。在观测原子级平整的表面周期结构 (如石墨表面) 时偶尔可以获得原子像, 但无论如何都是无法得到孤立原子缺陷的像。接触模式可以工作在大气和液体环境中, 非常灵活。除了有限针尖大小带来的分辨率问题外, 接触模式不适用于小的、易碎的样品。否则针尖有可能划伤试样。另外, 这种工作模式下探针也容易损坏。

与接触模式 AFM 最接近的两种技术是横向力显微镜和纳米光刻。在横向力显微镜中, 在样品表面拖拉探针, 然后测量探针的横向扭曲。探针的横向扭曲反映的是探针与样品间的摩擦力, 可以表征样品表面局域弹性性质。纳米光刻就是利用 AM 探针来改变样品表面的形貌和结构。

#### 4.2.2 轻敲模式或者非接触模式

在轻敲模式中, 探针在电路驱动下按照本身的共振频率进行振动。当探针向样品移动时, 探针和样品表面间的作用力会改变探针振动的振幅。调节探针与试样间的距离以保证探针振幅不变, 这样就可得到表面形貌像。在这种模式中, 探针可以刚好接触样品表面。空间分辨率与接触模式通常是一样的。

由于轻敲模式 AFM 对探针与样品间的所有作用力都敏感, 人们还发展了许多其他扫描探针技术。磁力显微镜利用



磁性针尖来扫描样品表面的磁矩分布；静电力显微镜则在导电针尖与样品之间加上一个电压，通过测量针尖与样品间的接触势垒差异来扫描样品表面的电势分布，以及化学力显微镜和磁共振力显微镜等等。这些扫描显微镜为表征半导体低维结构提供丰富的手段。

### 4.3 针尖效应

由于 AFM 探针总是有一定尺寸大小的，AFM 像其实是探针形状和表面特征形貌的卷积。如果表面特征形貌比针尖还尖锐的话，AFM 像主要由探针形状决定。幸运的是，可以通过合适的模型把针尖尺寸效应扣除。目前，所有的商业 AFM 探针都是金字塔形的。图 7.4-17 显示了一个典型 AFM 微悬臂的 SEM 照片。微悬臂长  $100 \sim 200 \mu\text{m}$ ，厚  $0.6 \mu\text{m}$ ，由低应力  $\text{Si}_3\text{N}_4$  通过微加工制成，悬臂上带着一个金字塔形探针，针尖曲率半径约为  $40 \text{ nm}$ ，坡口角约为  $55^\circ$ 。因为很多表面结构具有陡边，针尖效应是一个很常见的问题。幸运的是，只要针尖可达到表面结构的底部，探测得到的高度还是非常精确的。这样，表面粗糙度的统计还算精确。提高 AFM 探针的尖锐度可以提高 AFM 像的真实性，但是 AFM 针尖的损耗会增大很多。

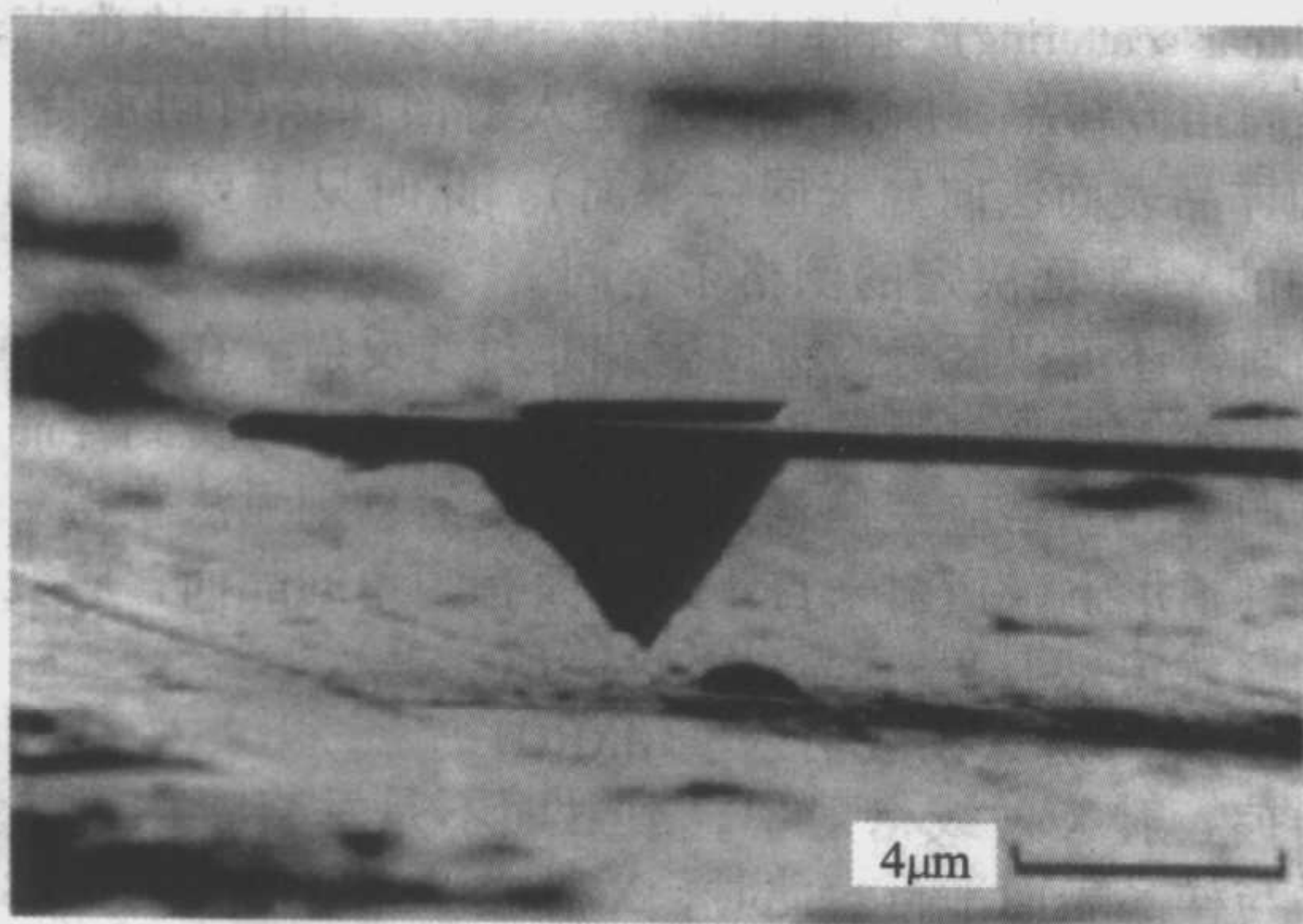


图 7.4-17 原子力显微镜带金字塔形探针的微悬臂的 SEM 照片

### 4.4 AFM 的应用

与 STM 相比，AFM 的空间分辨率通常低一些，主要是由于原子力随原子间距的变化是幂函数关系，而隧道电流随间距的变化是指数函数关系，前者没有后者变化快。这样 AFM 探针数个原子将与样品表面的数个原子发生相互作用，因此其空间分辨率也就是数个原子的尺度。只有采用非常尖锐的探针去探测非常平的样品时，才有可能得到原子级的横向尺寸分辨率，通常情况下，AFM 的横向尺寸分辨率大约为  $1 \text{ nm}$ 。

AFM 最主要的功能是获取纳米尺度上的表面形貌。图 7.4-18 是不同厚度 InAs 淀积在 (001) GaAs 表面上时通过应变自组织形成的纳米结构。随着 InAs 淀积厚度从 1.6 原子单层增加到 2.5 原子单层，InAs 岛密度迅速增加到  $3.9 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ ，岛的横向尺寸也有一个明显的变小。利用专门编写的软件，可以对岛的形状、横向尺寸、高度、数目等进行统计，进而了解岛的演化机制。这种纳米尺度的 InAs 岛被 GaAs

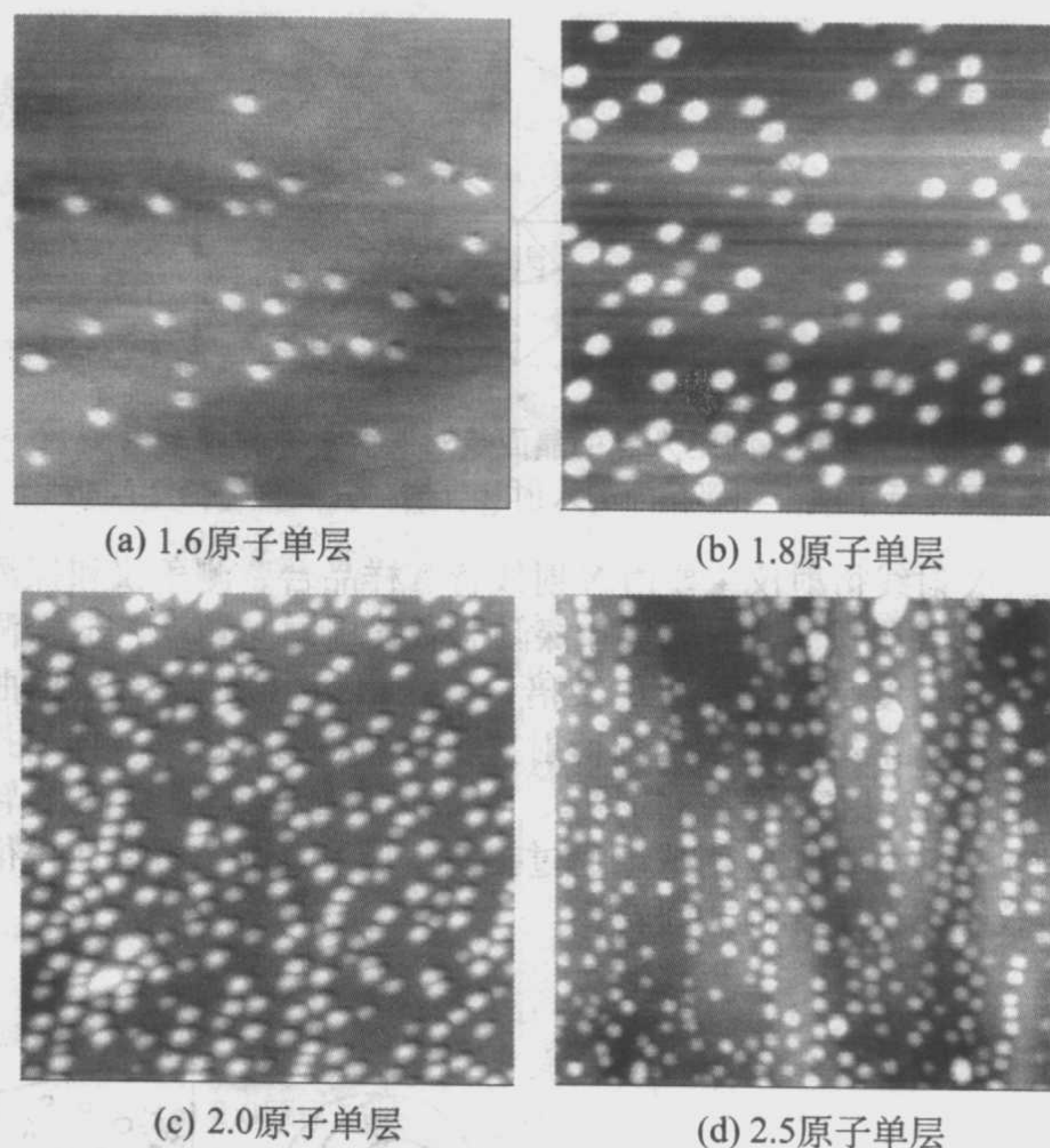


图 7.4-18 (001) GaAs 表面淀积不同厚度 InAs 时的 AFM 像 ( $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ )

覆盖以后就形成了 InAs 量子点。

## 5 X 射线散射 (XRD) 技术

1912 年德国物理学家劳厄发现了 X 射线通过晶体时产生的衍射现象，证明了晶体内部的结构周期性。同年，小布拉格提出了著名的布拉格方程，成功解释了劳厄实验以及 X 射线晶体衍射现象，为 X 射线晶体分析奠定了理论基础。1913 年设计出第一台 X 射线分光计，从此 X 射线分析被广泛用于晶体结构的分析，对材料科学和技术的发展产生了深远的影响。根据入射角的不同，X 射线的穿透深度可在几纳米到几十微米间变化，X 射线散射技术非常适于薄膜或者多层薄膜材料的结构性性质研究。

### 5.1 工作原理

入射 X 射线被材料中的原子散射，由于晶格原子排列的周期性，各原子散射波发生干涉，在空间某些方向相干增强，产生 X 射线衍射现象。假设 X 射线波长为  $\lambda$ ，照射到面间距为  $d$  的相邻晶面的原子上，在晶面反射方向上产生散射。当两晶面的光程差  $\delta$  等于波长的整数倍时，亦即满足布拉格方程  $2d\sin\theta = n\lambda$ ，散射光发生干涉增强，导致衍射产生，如图 7.4-19 所示。只有当波长  $\lambda \leq 2d$  才能发生布拉格反射，这也是采用 X 射线的原因。对于一个晶体来说，它有很多的晶面。因此对于一束入射方向固定的 X 射线，晶体可以在多个方向上发生衍射。这些衍射方向其实都落在晶体倒格子点上，亦即衍射波矢（决定衍射方向） $q = k_f - k_i$  必须是倒易空间的矢量（倒格矢），这里  $k_f$  和  $k_i$  是 X 射线的衍射波矢和入射波矢。也就是说，X 射线的衍射波矢和入射波矢的差必须等于倒格矢。 $q = k_f - k_i$  和布拉格方程是等价的。



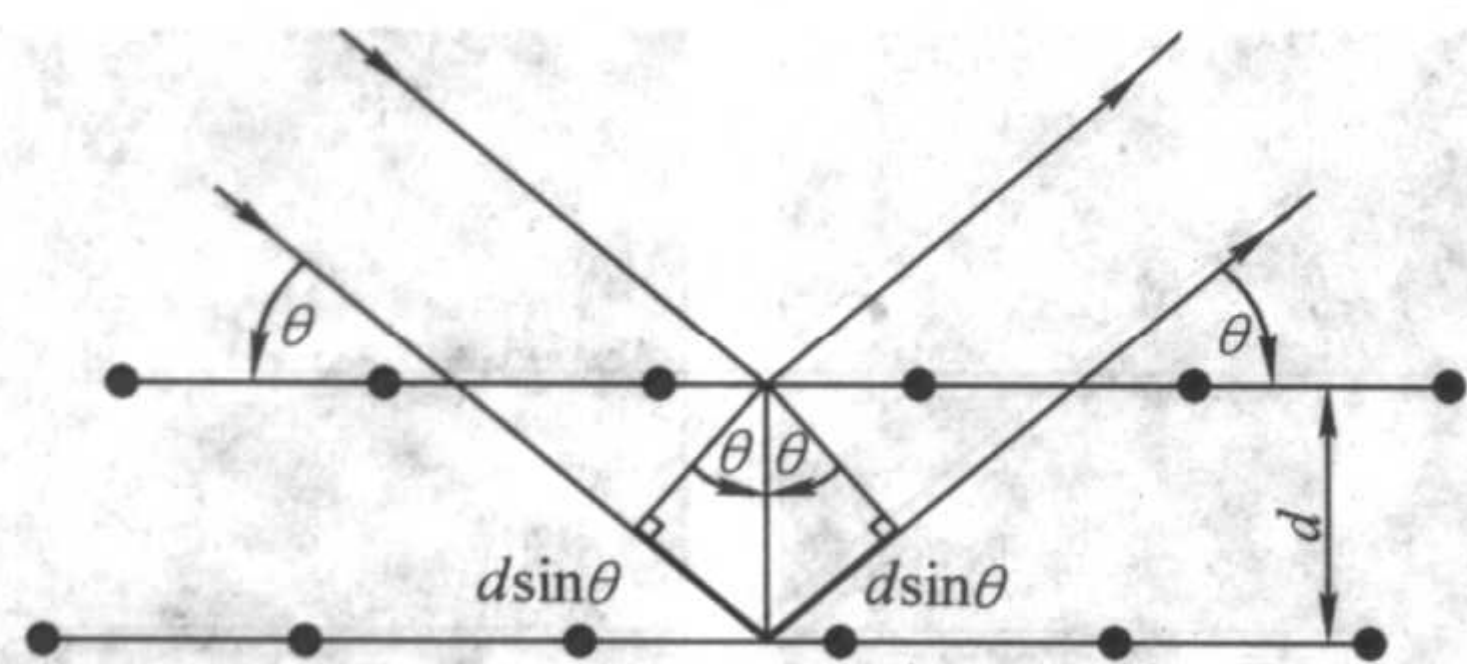


图 7.4-19 间距为  $d$  的晶面簇对 X 光的布拉格反射  
只显示了两个相邻晶面的入射和反射，其光程差为  $2d\sin\theta$

X 射线衍射仪主要由 X 射线管、样品台、测角仪和探测器等部件组成。X 射线管和探测器做圆周同向转动，但探测器的角速度是 X 射线管的 2 倍，以获得衍射强度  $2\theta$  衍射曲线。图 7.4-20 是一个四圆衍射仪装置示意图，由  $\omega$ （样品扫描圆）、 $\theta$ （探测器扫描圆）、 $\phi$ （样品圆，可在  $\kappa$  圆上转动）、 $\kappa$ （样品圆）组成。通过控制  $\phi$  圆和  $\kappa$  圆，可以使得衍射仪在不同工作模式间转换。

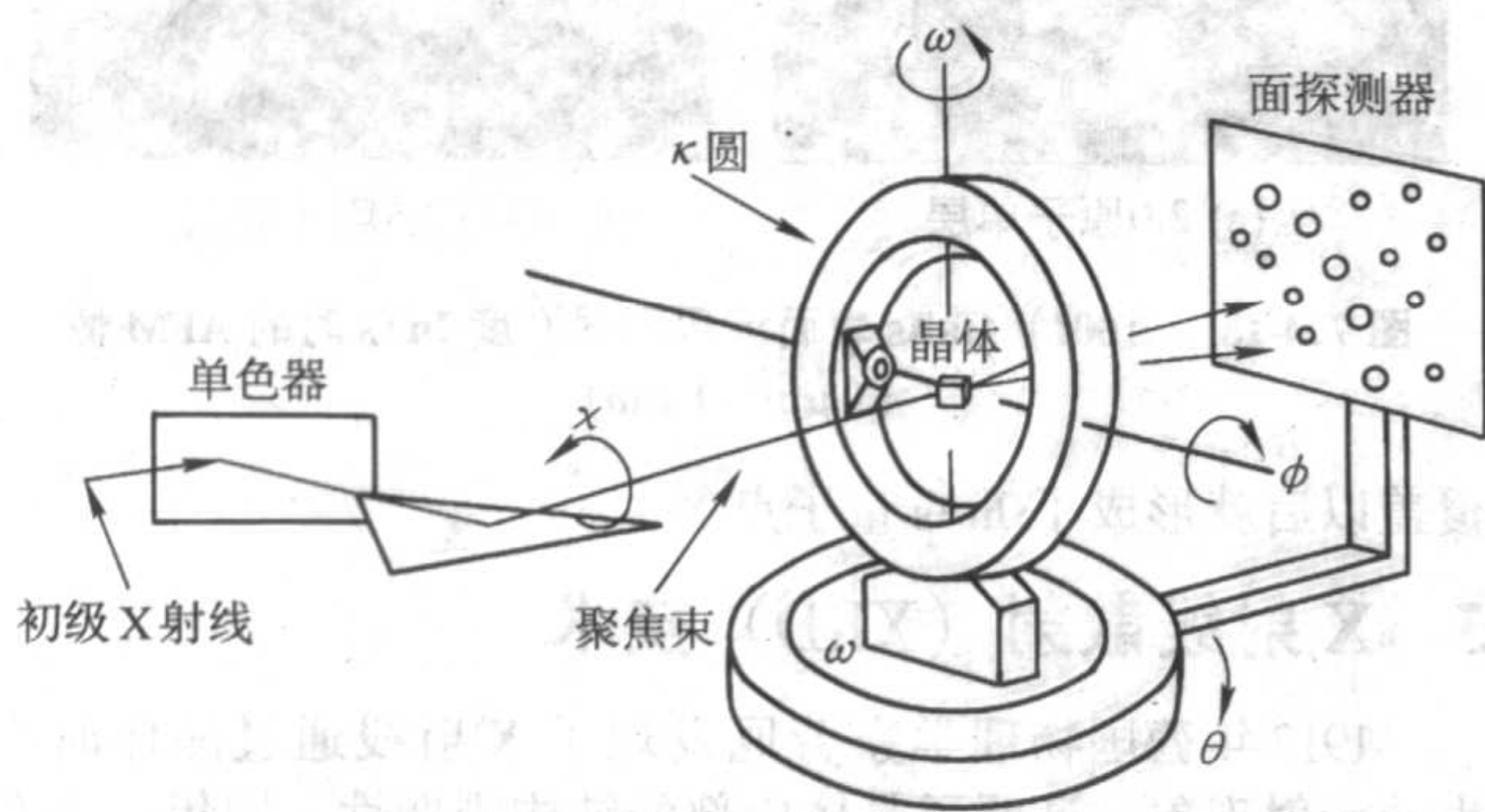


图 7.4-20 四圆 X 射线衍射仪

## 5.2 X 散射技术的种类

众所周知，晶体结构的全部信息也同时包含在晶体倒格子中。因此，人们通过可以转动样品和探测器的方位，研究 X 射线衍射强度在倒易空间里的分布（即晶体倒格子的构成），从而获取晶体的原子结构。由于 X 射线的穿透深度最多只有几十微米，无法穿过具有很厚衬底的半导体微结构材料，只能采用反射位形来进行 X 射线衍射测量。在这种情况下，并不是倒格子空间所有的信息都可以通过 X 射线衍射来获得。

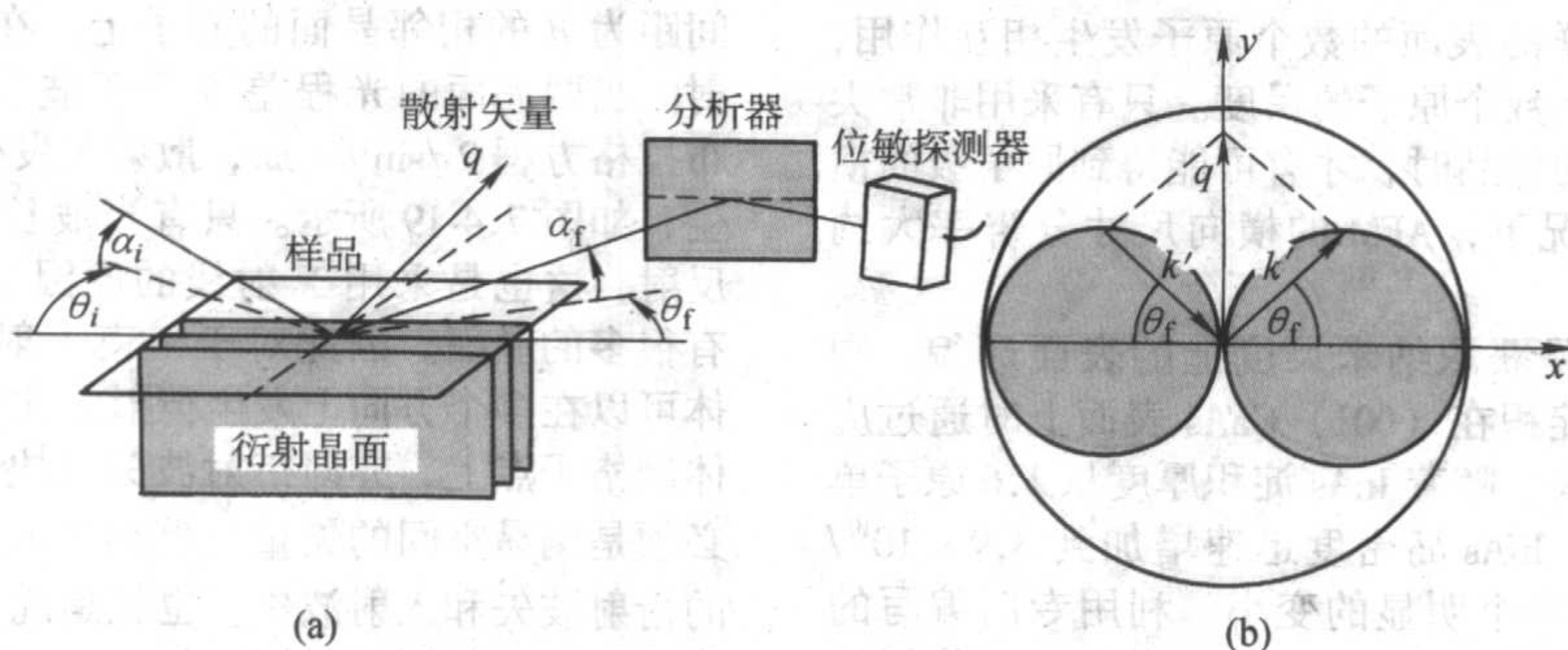


图 7.4-22 GIXRD 设置示意图 (a) 与 GIXRD 可探测的倒格子区域 (b)

### 5.2.3 掠入射小角 X 射线散射 (GISAXS)

在 HRXRD 和 GIXRD 中，散射角通常都比较大。而在小角 X 射线散射测量中，散射角通常小于  $1^\circ$ 。根据布拉格方程  $2d\sin\theta = n\lambda$ ，此时只有那些大晶面间距  $d$  的原子结构信息会反映在衍射信号中。因此 SAXS 技术通常用来探测较大尺度结构（ $10 \sim 1000 \text{ nm}$ ）的信息，比如自组织周期结构，

在弹性散射情况下，XRD 只能得到倒格子空间中半径为  $4\pi/\lambda$  的半球内的衍射信息，这里  $\lambda$  是 X 射线波长。该区域称为扩展埃瓦尔德球（extended Ewald sphere），如图 7.4-21 所示。透射位形下 XRD 可探测的倒格子空间位于两个半径为  $2\pi/\lambda$  的半球内（称为劳厄区），剩余的倒格子区域则是反射位形 XRD 可获得的。

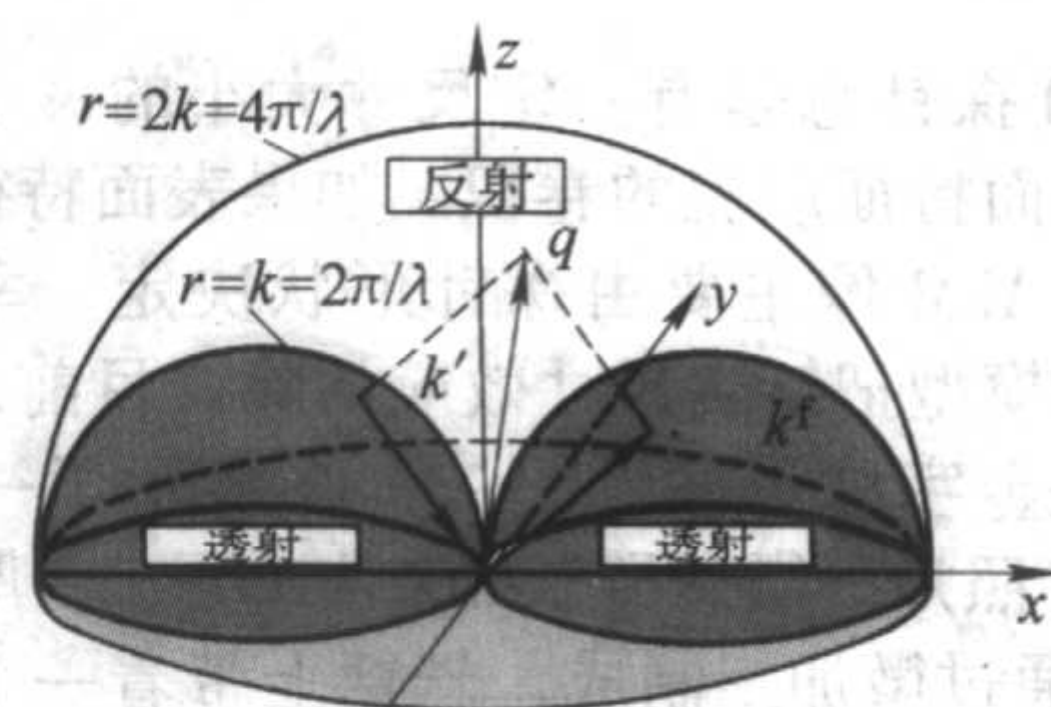


图 7.4-21 弹性 XRD 可探测的倒格子区域  
基面平行于样品表面， $x$  轴由散射面（ $k_f$  和  $k_i$  构成的平面）和样品表面相交而成。通过改变  $k_f$  和  $k_i$  的方向，可以让散射矢量  $q$  扫描倒格子空间中不同的区域

### 5.2.1 高分辨 X 射线衍射

高分辨 X 射线衍射（HRXRD）通常都是在共面散射（coplanar scattering）条件下获得，一般要采用三块准直单晶来提高角分辨率。所谓共面就是入射面和散射面重合（ $k_f$ 、 $k_i$  和样品表面法向处于同一平面）。此时只需要考虑图 7.4-21 中的  $xz$  平面决定的倒格子空间。

通常还可以区分对称反射和非对称反射。在对称反射情形，衍射信息来自平行于表面的晶面，因此可得到样品在垂直方向上的晶格应变信息，横向应变信息则无法获得。而在非对称情形下，衍射来自于与表面有倾角的晶面，应变、翘起和形状信息混在一起，无法区分。

### 5.2.2 掠入射 X 射线衍射 (GIXRD)

掠入射 X 射线衍射中，散射面不是垂直于表面，而是几乎与样品表面平行。此时，X 射线以掠射角入射，然后被几乎与表面垂直的晶面衍射，再以掠射角离开样品表面，如图 7.4-22 所示。当入射角非常小时，X 射线在材料表面会发生全反射现象，其穿透深度只有  $1 \sim 100 \text{ nm}$ ，此时 X 射线衍射对材料表面结构非常敏感。透过调节掠入射角的大小，可以改变 X 射线的穿透深度，从而获得原子结构和成分分布等深度分布信息。

表面台阶、表面量子点和量子线等。由于 X 射线无法穿透厚样品，只能采用掠入射的反射位形来进行小角 XRD 测量，称为 GISAXS。

### 5.2.4 几种散射技术的比较

只采用上述中的一种技术来表征材料结构是很不全面的。例如，GISAXS 只对形状大小和空间关联敏感，而在



HRXRD 和 GIXRD 结果中还包含有应变信息。只有通过比较不同倒格子点附近的漫散射,才可能把应变、尺寸、形状和空间关联区分开来。因此,通常要综合上述三种技术的数据才能保证分析结果的可信度。表 7.4-1 总结了用于低维结构时三种散射技术的优点。

表 7.4-1 不同 X 射线散射技术的特点比较

| 散射技术     | HRXRD   | GIXRD   | GISAXS  |
|----------|---------|---------|---------|
| 应变       | +       | +       | -       |
| 形状/尺寸/关联 | +       | +       | ++      |
| 界面粗糙     | -       | +       | ++      |
| 深度分析     | -       | +       | +       |
| 多通道探测    | ++      | +       | ++      |
| 理论       | 运动学散射理论 | 扰动波波恩近似 | 扰动波波恩近似 |

### 5.3 倒格子空间的扫描模式

通过改变散射矢量  $q$  的长度和方向来探测倒格子空间,就必须调节  $\alpha_{i,f}$  和  $\theta_{i,f}$ ,也就是说样品和探测器必须要旋转。在倒格子空间可以有多种扫描模式。下面总结了 HRXRD、GIXRD 和 GISAXS 技术中常用的重要扫描模式,图 7.4-23 给出了示意图。

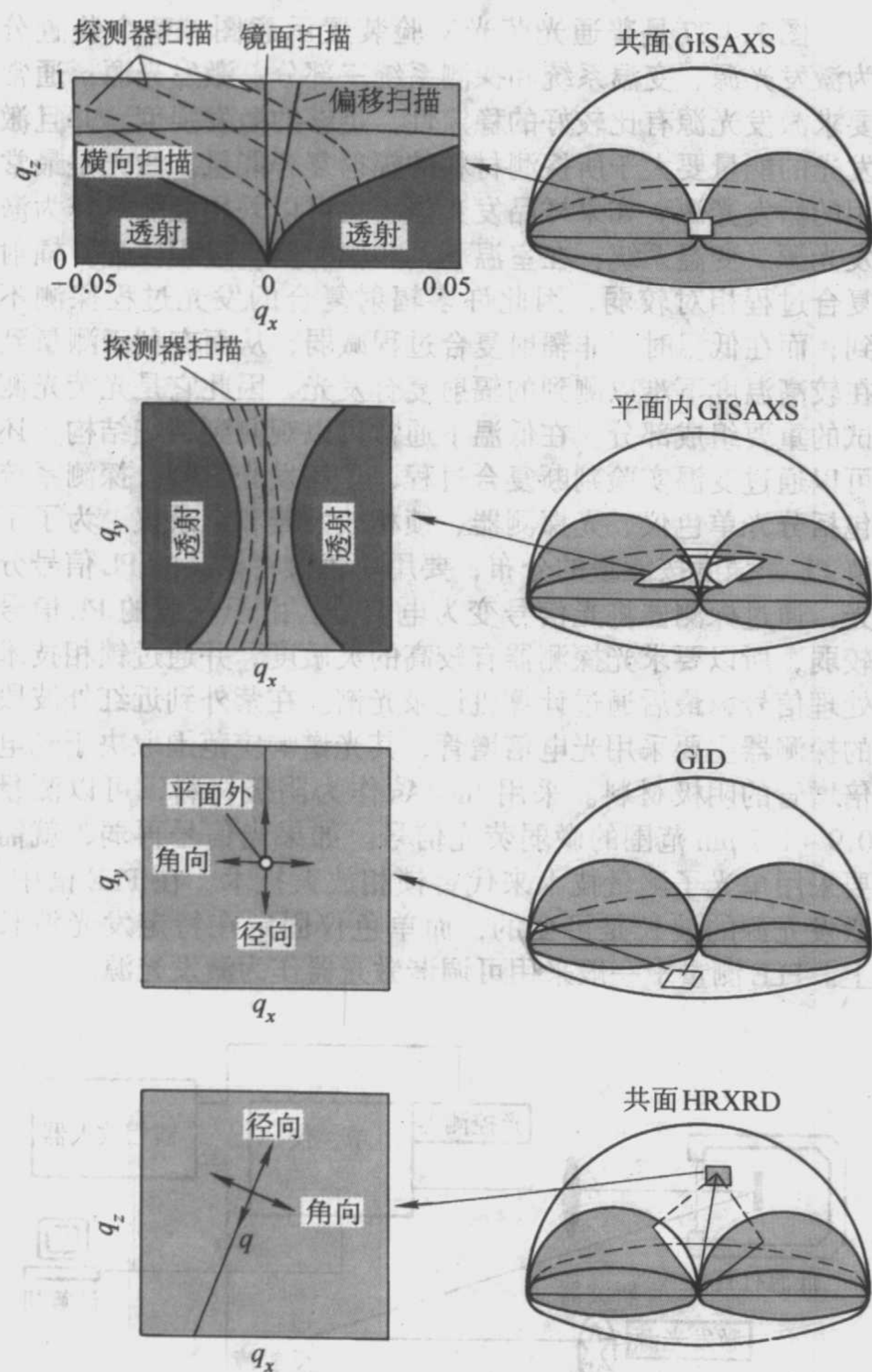


图 7.4-23 不同散射技术中可能的扫描模式

#### 5.3.1 横向扫描或 $\alpha_i$ 扫描

在共面 GISAXS 位形中,探测器固定不动,简单地转动

样品(改变  $\alpha_i$ )即可。此时散射矢量  $q$  沿着一个以  $h=0$  (倒格子空间原点)中心的圆周上移动。由于  $\alpha_i$  很小,散射矢量近似在横向( $q_x$ )移动。

#### 5.3.2 纵向扫描

在该扫描模式中,镜面反射束满足  $\alpha_i = \alpha_f$  条件。在共面 GISAXS 位形中,样品和探测器必须按 1:2 的速度比率运动,才能保证满足镜面条件。此时,散射矢量沿纵向( $q_z$ )移动。

#### 5.3.3 偏移扫描 (Offset scan)

实际上这种扫描模式类似于纵向扫描,只不过镜面反射条件不满足,  $\alpha_f$  相对  $\alpha_i$  有一个恒定的偏移量。这种扫描模式可以研究晶面反射束附近的漫反射。

#### 5.3.4 探测器扫描

这种扫描模式和横向扫描相对应,样品不旋转而探测器旋转。这对应于  $\alpha_f$  改变但  $\alpha_i$  固定,或者  $\theta_f$  改变但  $\theta_i$  固定。

#### 5.3.5 角扫描

前面的横向或者纵向扫描是根据  $xyz$  坐标系(或者说样品表面)来定义的,这对于表面或者界面形貌研究是合适的。相比之下,角扫描是指散射矢量长度不变的所有扫描,可以通过固定探测器,旋转样品来进行。在这种模式中,扫描方向总是垂直散射矢量。在 HRXRD 或者 GIXRD 中,这种扫描对应变是不敏感的。

#### 5.3.6 径向扫描

这与角扫描和扫描散射矢量的长度(径向)相对应。这种扫描对应变敏感。

### 5.4 应用

半导体低维结构通常是利用分子束外延或者金属有机物化学气相淀积方法制备而成的,由许多层相同或不同的材料组成。利用 X 射线衍射方法可以精确地获得外延层的成分、厚度、应变等信息。由于 X 射线衍射测量是非破坏性的,因此 X 射线衍射成为半导体低维结构分析的一种重要手段。

当外延层晶格常数与衬底不等时,外延层会发生双轴应变以协调外延层与衬底之间的晶格失配。相应地,外延层和衬底材料的衍射角也不相同。利用 X 射线衍射仪作摇摆曲线时,在衬底衍射峰旁就会出现一个对应于外延层的衍射峰。外延层和衬底衍射峰的夹角(弧度单位)取决于晶格失配的大小  $\epsilon = (a_e - a_s) / a_s$ , 即

$$\Delta\theta = -\epsilon / \cot\theta_B \quad (7.4-3)$$

这里  $a_e$  和  $a_s$  分别是外延层和衬底的晶格常数,  $\theta_B$  是衬底的布拉格角。图 7.4-24 是 GaAs 衬底上 250 nm -  $\text{Al}_{0.88}\text{Ga}_{0.12}\text{As}$  薄膜的摇摆曲线。根据 AlGaAs 峰的位移,可以计算出 AlGaAs 外延层与 GaAs 衬底在 (001) 方向上的晶格常数差。尽管晶格差异只有 0.231%,薄膜和衬底的衍射峰可以很容易地区分开来。另外从图 7.4-24 可见,除了主衍射峰外还有副衍射峰,它们来源于薄膜的 X 射线干涉。薄膜厚度反比于副衍射峰的间距,很容易计算出来。

超晶格结构的 X 射线衍射谱中则会出现更为复杂的周期结构。图 7.4-25 是由两种材料交替而成的超晶格的典型 X 射线衍射曲线。除了衬底的衍射峰以外,还有一系列来自超晶格的卫星衍射峰,相邻卫星峰的角间距 ( $\Delta\theta_p$ ) 为

$$\Delta\theta_p = \frac{\lambda |\gamma_H|}{T \sin 2\theta_B} \quad (7.4-4)$$

其中,  $\lambda$  是 X 射线波长;  $T$  是超晶格周期长度。相邻卫星峰之间有  $N-2$  个干涉峰 ( $N$  是超晶格的周期数),相邻干涉峰的角间距为

$$\Delta\theta_M = \frac{\lambda |\gamma_H|}{NT \sin \theta_B} \quad (7.4-5)$$



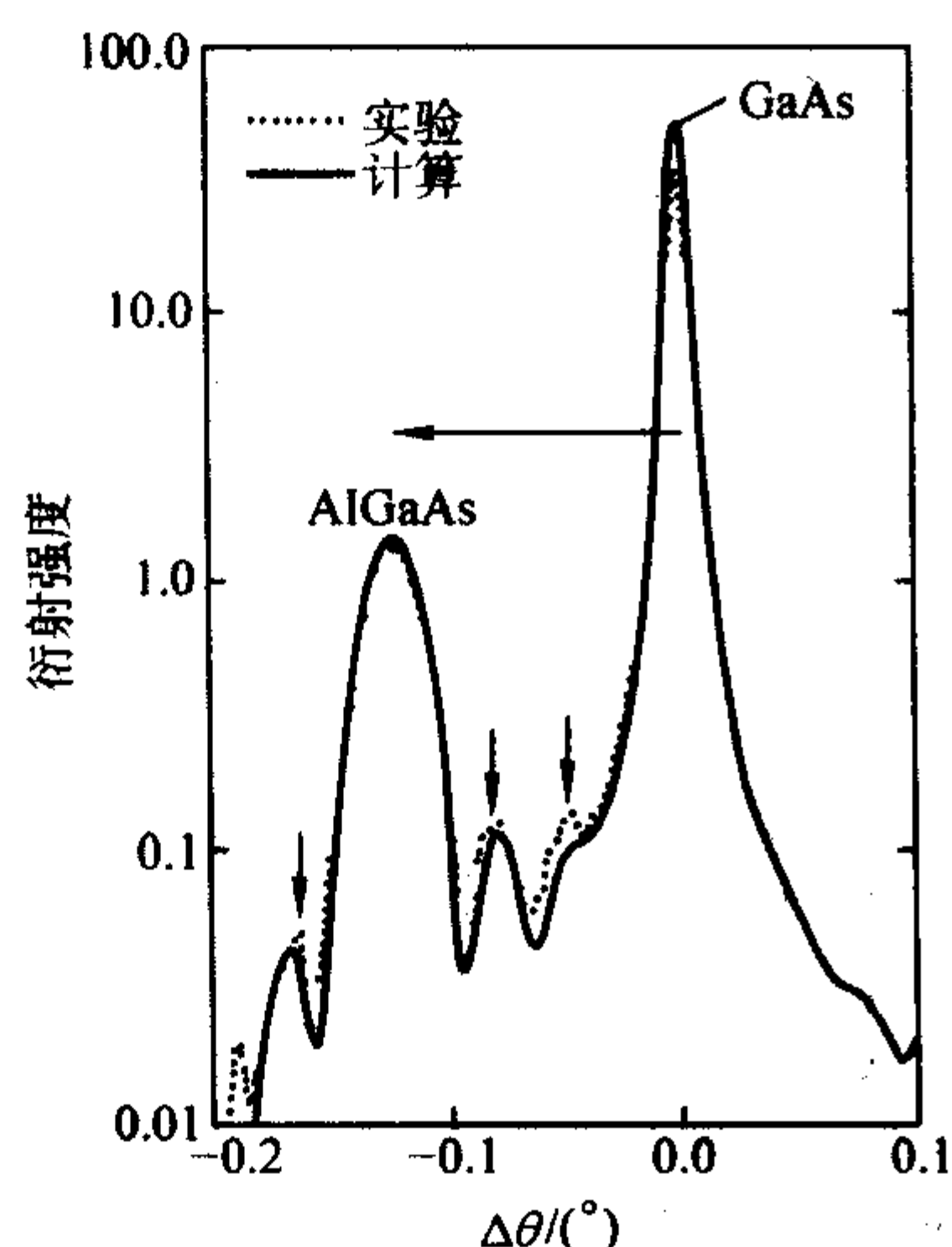


图 7.4-24 GaAs (100) 衬底上  $\text{Al}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{As}$  薄膜的 (400) 衍射峰的摇摆曲线  
实验结果 (虚线) 和计算结果 (实线)  
箭头标出了副衍射峰

根据式 (7.4-4) 和式 (7.4-5) 可以求出超晶格周期长度  $T$  和周期数  $N$ 。零级卫星峰与衬底衍射峰的角度间距反映了超晶格与衬底之间存在应变。一级和二级卫星峰的强度比与超晶格中两层材料的厚度比有关

$$I_2/I_1 = |\cos(\pi t_s/T)|^2 \quad (7.4-6)$$

式中,  $t_s$  是其中一种材料的厚度。

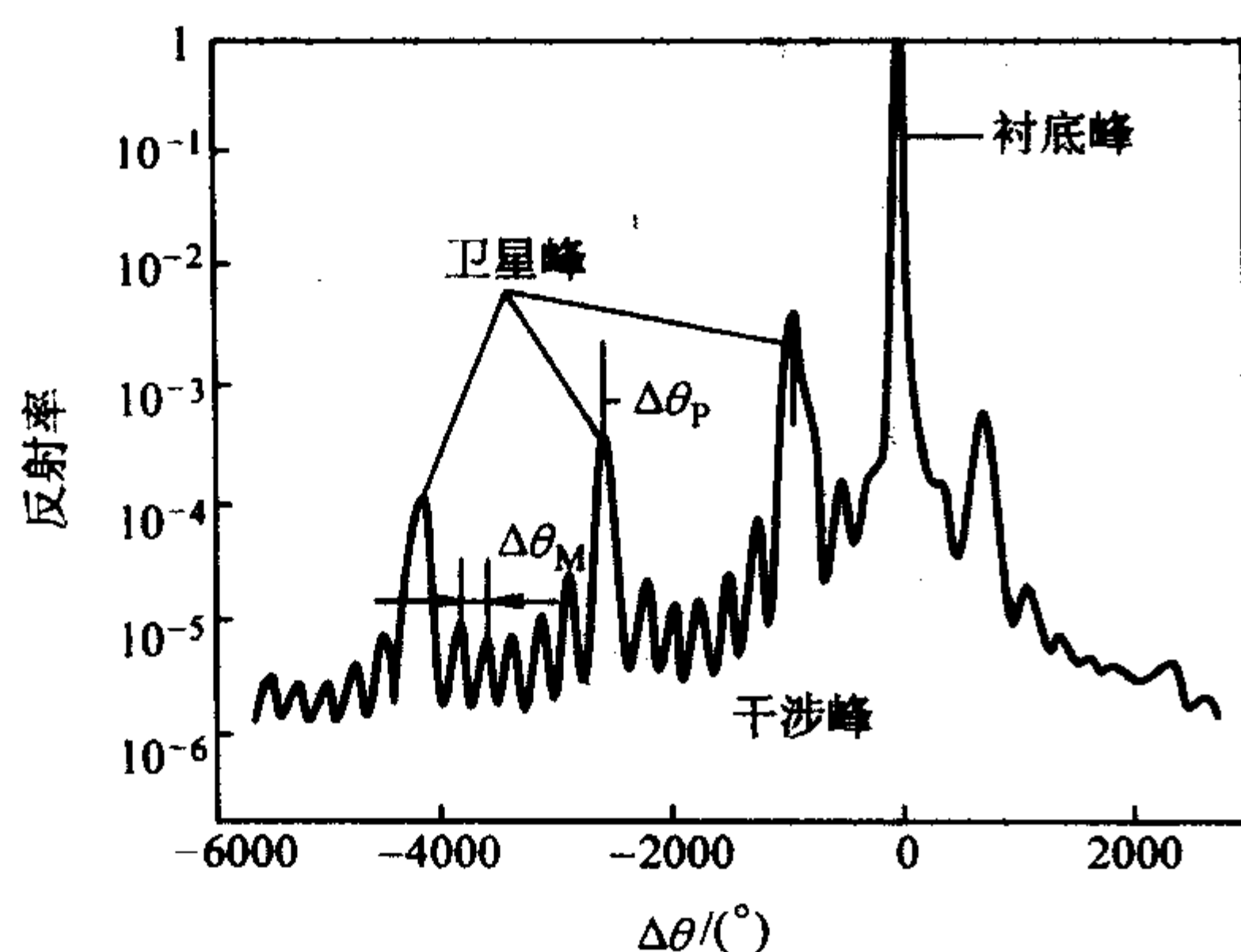


图 7.4-25 超晶格的典型 X 射线衍射曲线

## 6 光荧光谱和荧光激发光谱技术

光荧光谱 (PL) 和荧光激发谱 (PLE) 技术具有无需制样、测量简便、快速和无损等特点, 是研究半导体低维结构材料光学性质最重要的实验技术。

### 6.1 工作原理

图 7.4-26 给出了半导体低维结构的 PL 原理示意图。在典型的 PL 实验中, 载流子被能量大于带隙的激光激发。激发的载流子一边向体内扩散, 一边通过适当的散射机制弛豫到导带底部 (或价带顶部), 而后被低维结构俘获, 被俘获的载流子通过发射光子等机制弛豫到低维结构量子能级基态, 然后通过发射光子回到系统的热平衡状态。光激发载流子复合发射光子的现象就是光荧光。PL 谱记录荧光强度随波长的变化, 而 PLE 谱中固定探测波长, 记录荧光强度随激

发光波长的变化。由于实验样品中非平衡载流子浓度、载流子弛豫和辐射复合过程与低维结构的量子能级、激发强度、外界条件 (温度、电场和压力等) 的变化、掺杂水平等因素密切相关, 所以通过 PL 和 PLE 谱可以了解样品的能带结构、发光过程等信息。低维结构样品发光谱中通常是基态发光占据主导地位。

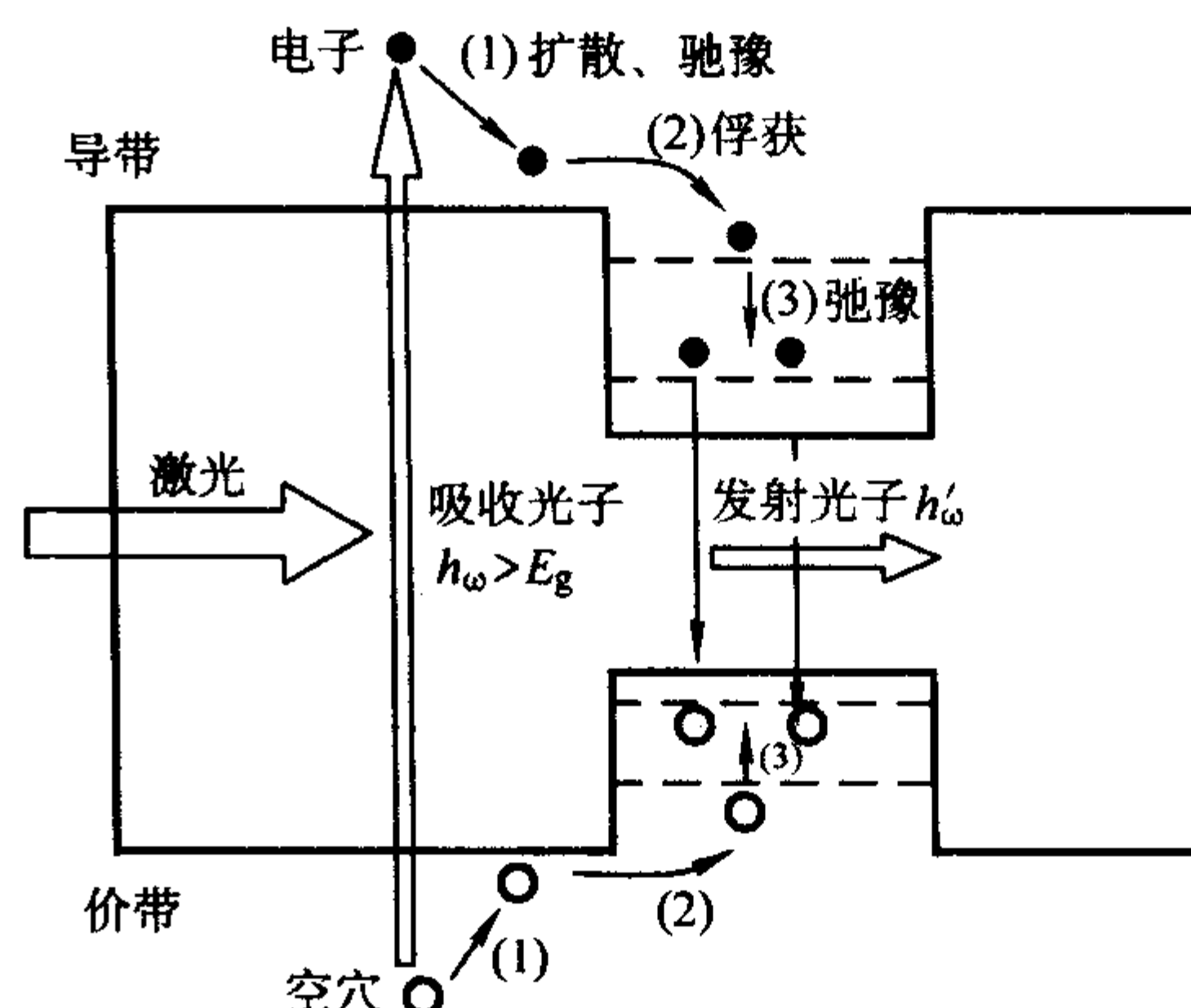


图 7.4-26 半导体低维结构光荧光原理示意图

### 6.2 实验装置

图 7.4-27 是普通光荧光实验装置示意图。整个装置分为激发光源、变温系统和探测系统三部分。激发光源: 通常要求激发光源有比较好的稳定性, 足够的激发强度, 并且激发光的能量要大于所探测材料的辐射复合能量。激光是最常用的激发光源。如果样品发光强, 也可以采用氙弧灯作为激发光源。变温系统: 在室温下, 非辐射复合过程较强, 辐射复合过程相对较弱, 因此许多辐射复合的发光过程探测不到; 而在低温时, 非辐射复合过程减弱, 从而有利于测量到在较高温度下难以测到的辐射复合发光, 因此它是光荧光测试的重要组成部分。在低温下通常可以观测到精细结构, 还可以通过变温实验判断复合过程, 了解发光机制。探测系统包括分光单色仪、光探测器、锁相放大器和记录仪。为了了解 PL 光强度按能量的分布, 要用单色仪将样品的 PL 信号分光, 通过探测器将光信号变为电信号。由于一般的 PL 信号较弱, 所以要求光探测器有较高的灵敏度, 并通过锁相技术处理信号, 最后通过计算机记录光谱。在紫外到近红外波段的探测器主要采用光电倍增管, 其光谱响应范围取决于光电倍增管的阴极材料。采用 InGaAs 作为阴极材料, 可以测量  $0.9 \sim 1.7 \mu\text{m}$  范围的微弱荧光信号。如果光信号再弱, 就需要采用单光子测量技术来代替锁相放大技术。在 PLE 谱中, 激发光源的波长是可变的, 而单色仪固定在特定发光波长上。PLE 测量中一般采用可调谐激光器作为激发光源。

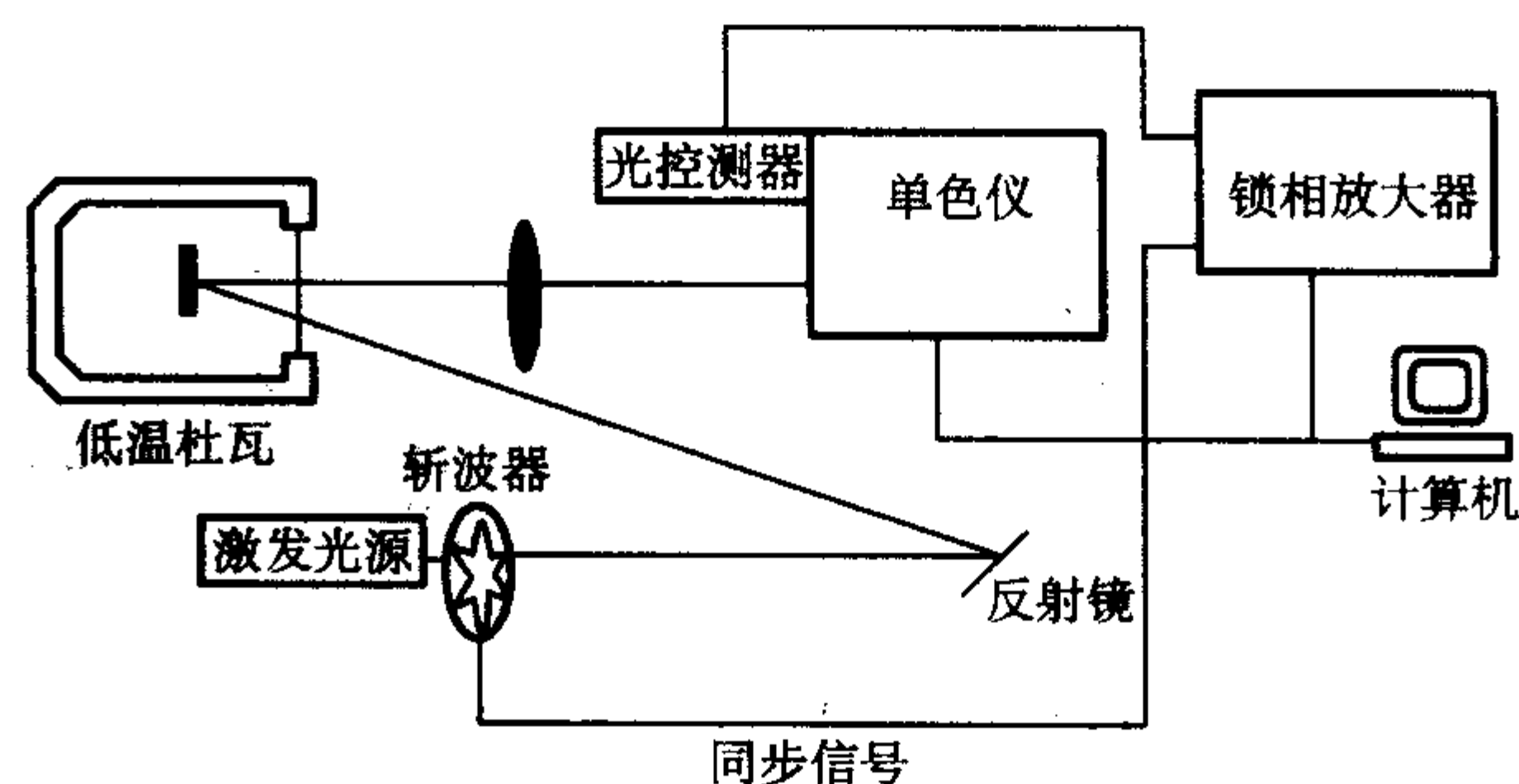


图 7.4-27 普通光荧光实验装置示意图



### 6.3 空间分辨 PL 谱技术

PL 谱的空间分辨率通常取决于激发光光斑的直径  $D$ ，采用普通的光学凸透镜聚焦，光斑在  $10 \sim 100 \mu\text{m}$  范围。半导体低维结构材料 PL 实验中经常会涉及到微米甚至纳米尺度上的发光，这时就需要采用一些特殊技术来提高 PL 空间分辨能力。比如自组织量子点的尺寸在几十纳米左右，具有分立的电子能级，单量子点的发光谱线宽度低温下只有几十微电子伏特。

#### 6.3.1 显微光谱技术

图 7.4-28 给出了几种空间分辨的发光谱测量原理示意图。一种是利用显微镜来减小激发光斑的传统显微光谱技术，如图 7.4-28a，激发和荧光收集都是通过显微物镜来完成

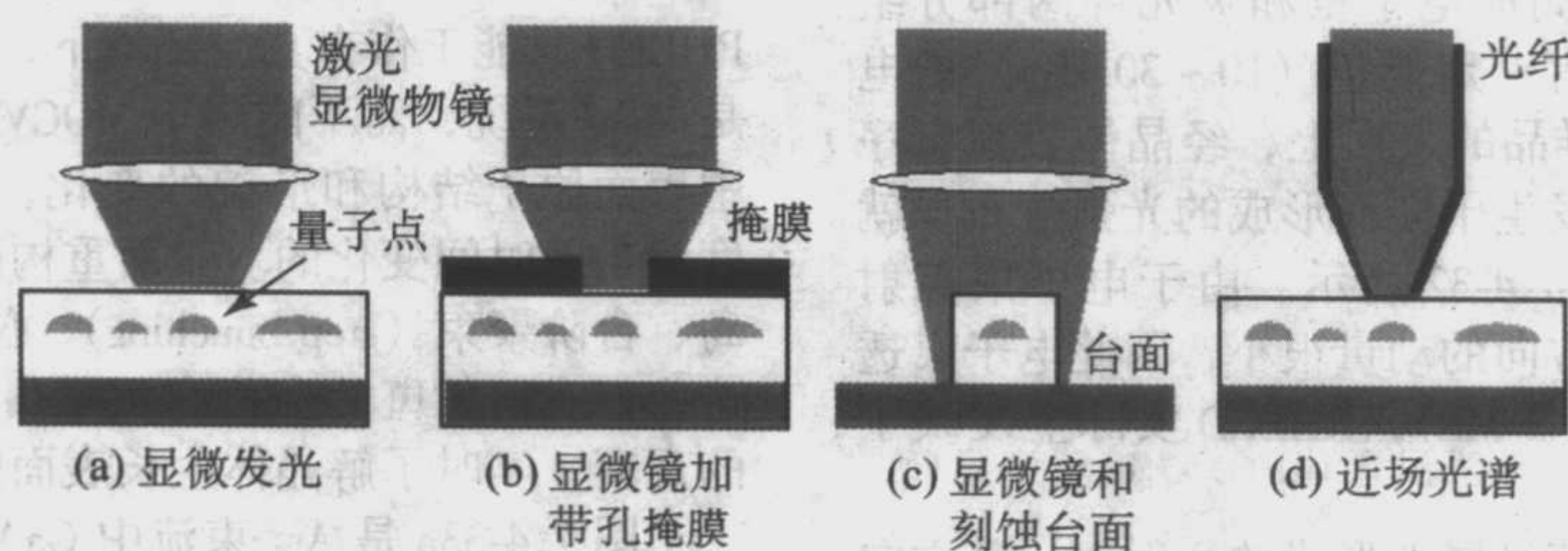


图 7.4-28 用于量子点研究的几种空间分辨发光光谱技术的示意图

#### 6.3.2 近场荧光光谱和近场扫描荧光像

图 7.4-28d 所示的近场显微光谱可以获得更高的空间分辨率。在近场光荧光实验中，激发和荧光收集通常都是利用镀有金属膜的锥形光纤来完成的，锥形光纤的透光孔径可小于  $10 \text{ nm}$ ，它直接决定了近场光谱的空间分辨率。在近场光谱技术中，需要精密控制近场光纤与样品表面的距离。固定荧光探测波长，对样品表面的荧光发光强度进行扫描，还可以得到纳米级空间分辨的近场扫描荧光像。

### 6.4 应用实例

光荧光峰位可以用来表征半导体低维结构的电子态能级位置，而电子态能级位置是与低维结构的尺寸紧密联系在一起的。图 7.4-29 是一系列不同阱宽的  $\text{GaAs}/\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  量子阱的 PL 谱，阱宽从  $13 \text{ nm}$  减小到  $0.5 \text{ nm}$ ，后者只相当于两个单原子层厚。每个量子阱产生一个尖锐的 PL 峰，其能量位置取决于其阱宽，即所谓的量子限制效应。结合理论计算，可以从发光峰位测量出量子阱的宽度。可以看到，发光峰位对阱宽是非常灵敏的，发光峰宽度则可以给出界面粗糙度信息。

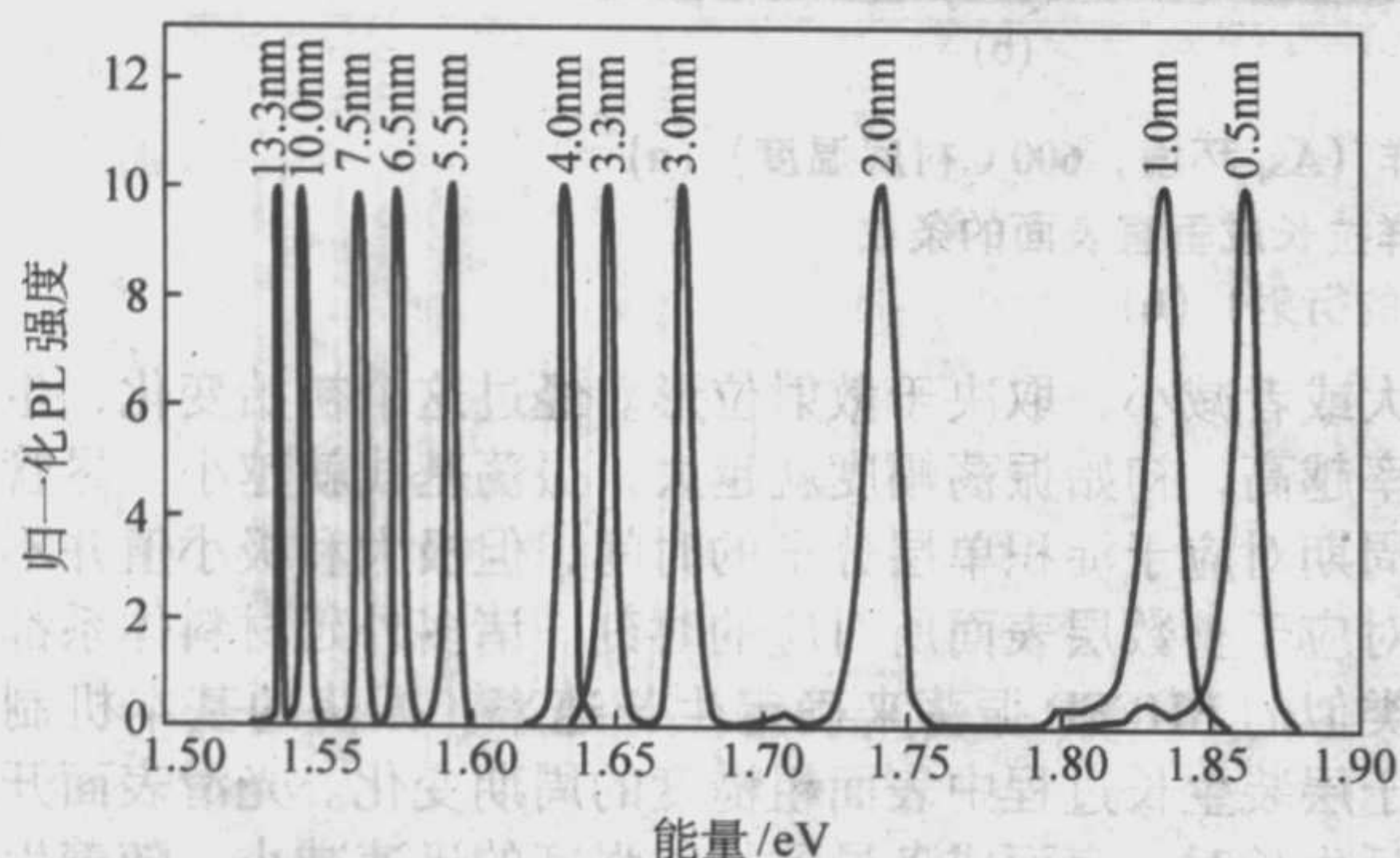


图 7.4-29 2 K 下不同阱宽的  $\text{GaAs}/\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  量子阱的 PL 谱  
每个发光峰对应的阱宽都已经标出

图 7.4-30 是  $2.8 \text{ nm}$   $\text{GaAs}/\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  量子阱中界面涨落形成的量子点的微区 PL 谱。当金属掩膜孔径比较大时，不

成的。由于光学衍射极限的限制，物镜聚焦后的光斑最小尺寸决定于激光波长，可见光光斑典型尺寸在  $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$  左右。用这种技术可以直接获得微米尺度的空间分辨率。还可以在显微光谱的技术上，采取带孔掩膜和刻蚀台面的方法进一步减少光场尺寸，如图 7.4-28b 和 c 所示。前者是在样品表面覆盖一层带有小孔的不透光金属膜，激发和采集都通过小孔来完成，小孔大小决定了发光光斑尺寸。采用电子束曝光技术可以获得  $100 \sim 200 \text{ nm}$  的小孔。后者是直接在样品表面刻蚀出数百纳米大小的台面，台面外的发光有源区（如量子点和量子线）被刻蚀掉，只有台面内的纳米结构可参与激发和发光过程。在刻蚀台面的这种办法中，刻蚀表面的非辐射复合可能会严重影响量子点的发光。

同尺寸量子点的不同波长发光均被探测器收集到，所以量子点的发光峰很宽，达到了  $10 \text{ meV}$  量级，远大于理论预言的单量子点发光峰半高宽。随着金属掩膜孔径的减小，参与发光的量子点越来越少，量子点的宽发光峰逐渐变成几个量子点的尖锐发光峰。可以发现单个量子点的发光峰半宽在  $30 \sim 50 \mu\text{eV}$  之间。

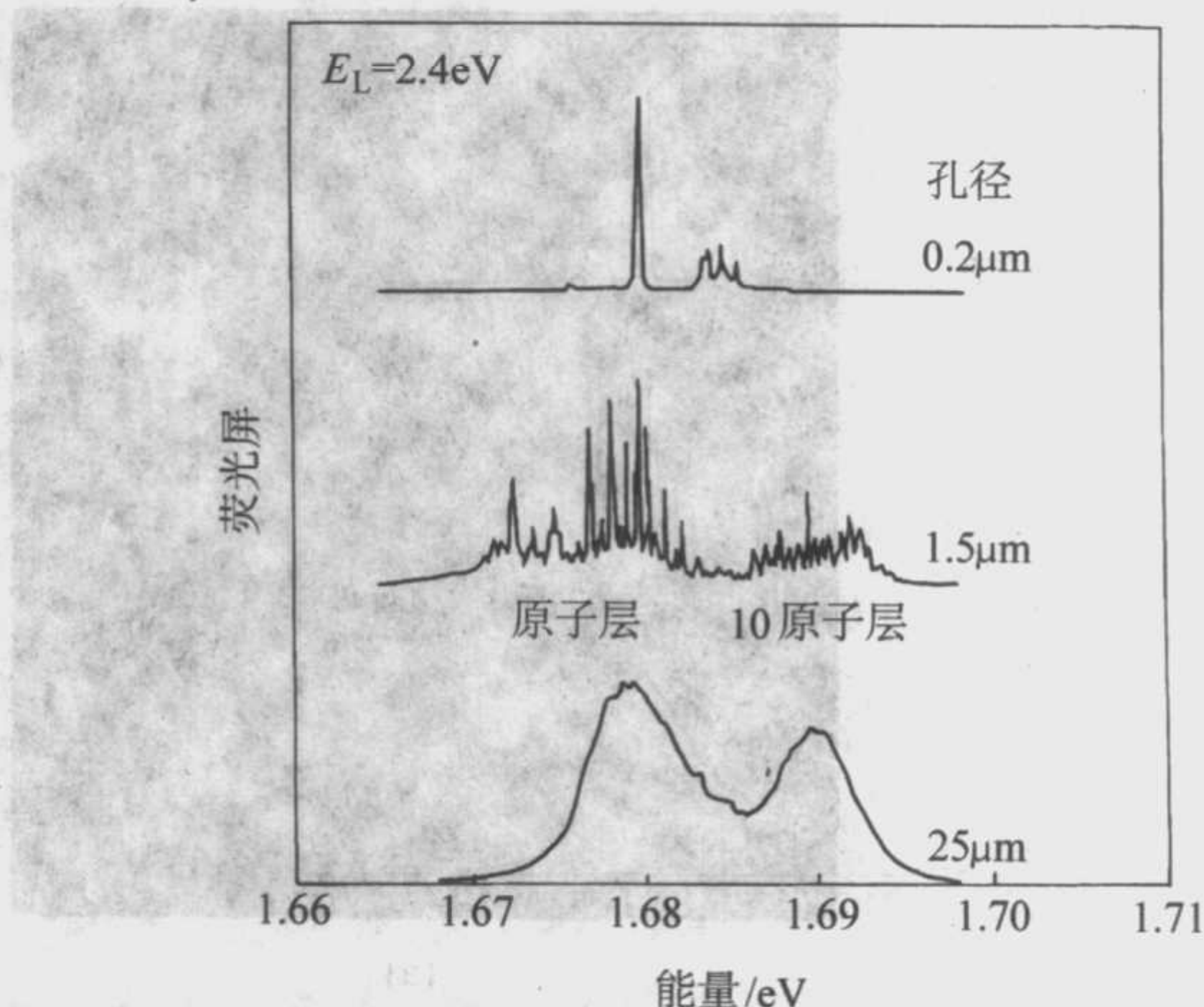


图 7.4-30 通过金属孔对量子点进行激发和探测的 PL 光谱

采用近场光谱技术可以观察到单个量子点发光的空间分布。图 7.4-31 给出了两个时刻的  $\text{GaAs}$  中  $\text{InGaAs}$  QD 的近场

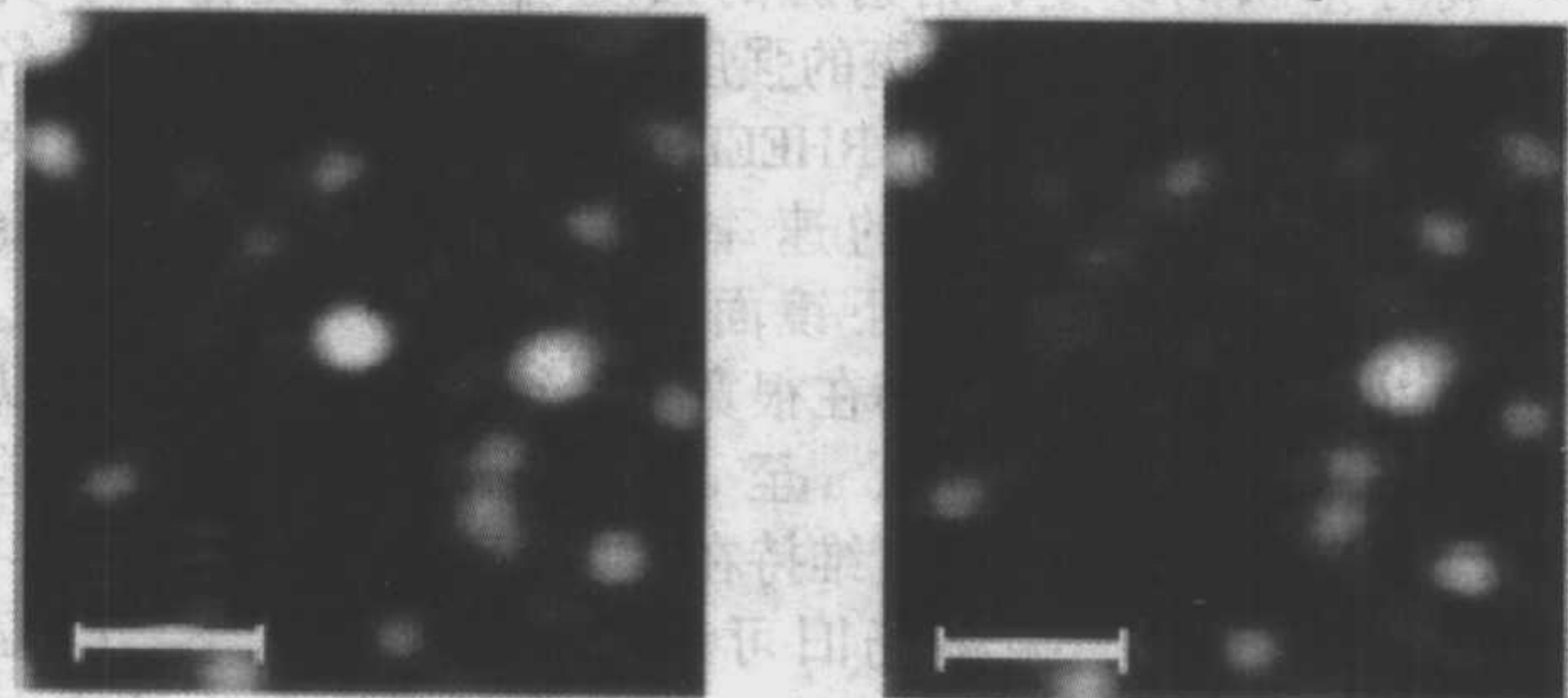


图 7.4-31 不同时间中  $\text{GaInAs}$  量子点发光强度的近场荧光像  
箭头指着量子点在两幅图中有不同的发光强度



扫描荧光像。荧光像是用一个带通滤光片（中心能量 1.37 eV，带宽 15 meV）获得的。可以看到大多数量子点的发光都是稳定的，只有一个量子点（中心处）在两幅图中改变了发光强度，具有闪烁发光现象，称为电报噪声，与量子点周围的本征缺陷有关。激发光能量高于 GaAs 带隙以及低于浸润层跃迁能量都会出现这种闪烁。

## 7 反射高能电子衍射

反射高能电子衍射（RHEED）是一种在超高真空条件下探测固体表面结构的衍射技术。它对表面有序非常敏感，非常适合于清洁、高度有序的单晶表面的研究。

### 7.1 工作原理

反射高能电子衍射仪由高能电子枪和荧光屏两部分组成。从电子枪发射出来的具有一定能量（10~30 keV）的电子束以  $1^\circ \sim 5^\circ$  的小角掠射到样品的表面上，经晶体表面有序排列的原子反射到荧光屏上发生干涉而形成的光强分布，就是高能电子衍射图样，如图 7.4-32 所示。由于电子束掠射角很小，电子束在垂直表面方向的动量很小，因此电子束透入晶体内的深度很小（约 1~2 ML），RHEED 实际上反映了表面层的原子排列结构。

电子与晶体相互作用在荧光屏上形成的衍射斑，其方向由晶体倒易点阵与埃瓦尔德球的交点决定。二维晶面的倒易点阵是由一系列与晶面相垂直的倒易杆组成，倒易杆与埃瓦尔德球相交在荧光屏上呈现一系列条状衍射斑。当然，条状衍射斑与表面垂直。

### 7.2 RHEED 的应用

RHEED 最重要的应用就是作为外延生长过程中实时检

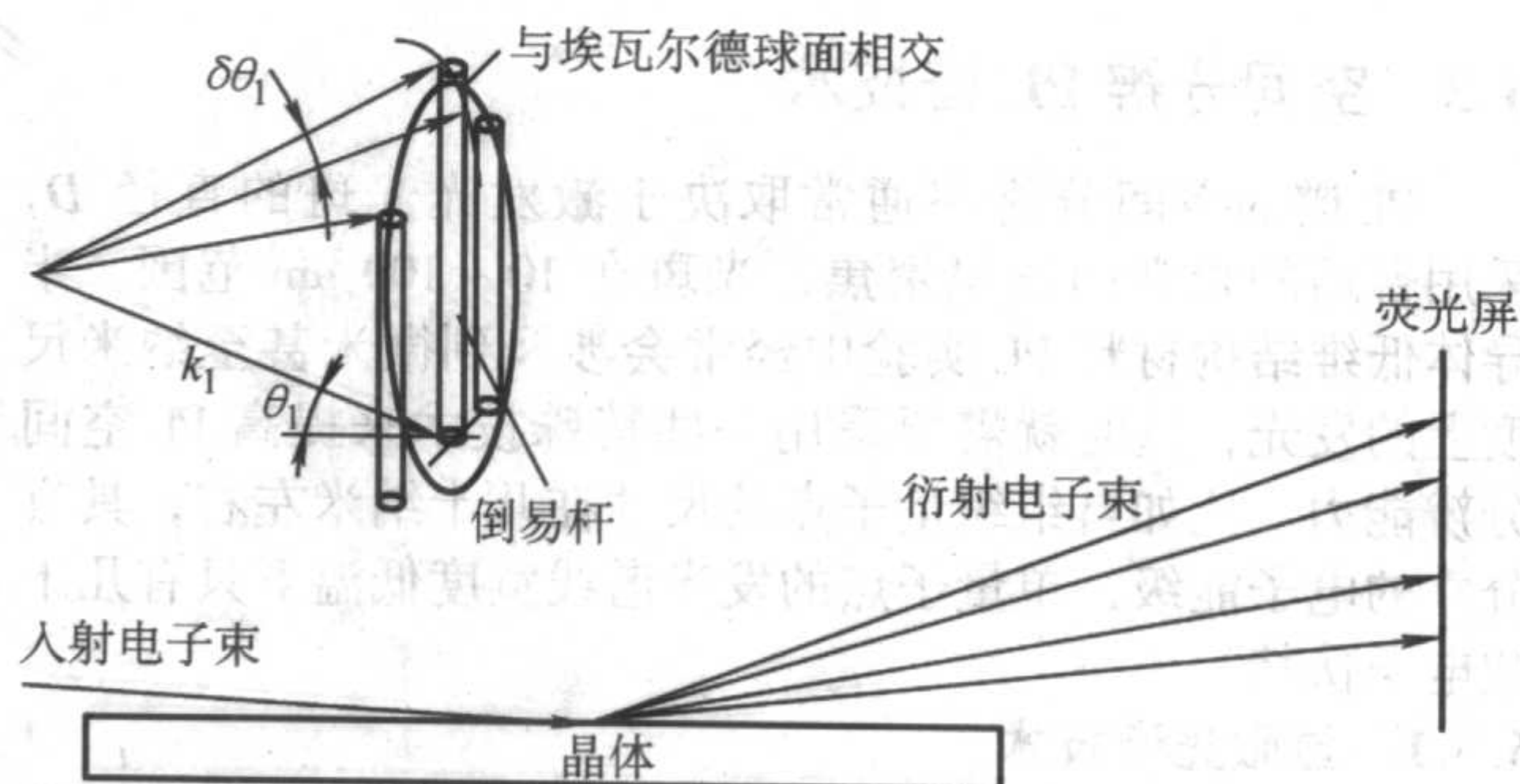


图 7.4-32 反射高能电子衍射示意图

右上插图是 Ewald 球面与倒易杆相交的示意

测手段。由于气体分子与电子的碰撞会干扰电子的衍射，RHEED 只能工作在真空环境下，因此 RHEED 最重要的应用是 MBE 系统，而不能用于 MOCVD 系统。由于外延生长过程中表面原子结构和形貌的变化，RHEED 衍射花样形状和强度都是随时间变化的。表面重构改变、点缺陷密度增加、成岛、台阶聚束（step bunching）、位错附近的晶面翘曲，所有这些都对衍射斑的变化有贡献。可以通过对 RHEED 衍射斑的观察，实时了解晶体生长表面的状态。

图 7.4-33a 是  $As_4$  束流中 GaAs (100) 表面退火得到的电子衍射花样。这是  $2 \times 4$  重构表面的典型四重周期衍射花样，由一组沿半径为  $k \sin \theta_i$  的圆周的光斑组成，每 4 个光斑有一个整数级斑，即使没有表面重构，该整数级斑也存在；整数级斑之间的是分数级斑。两种衍射斑的光斑形状和时间演化过程都有很大的不同。当 MBE 中的 Ga 源挡板打开，衍射花样变成了如图 7.4-33b 所示。衍射斑沿垂直表面方向拉得很长，但宽度变化不大。

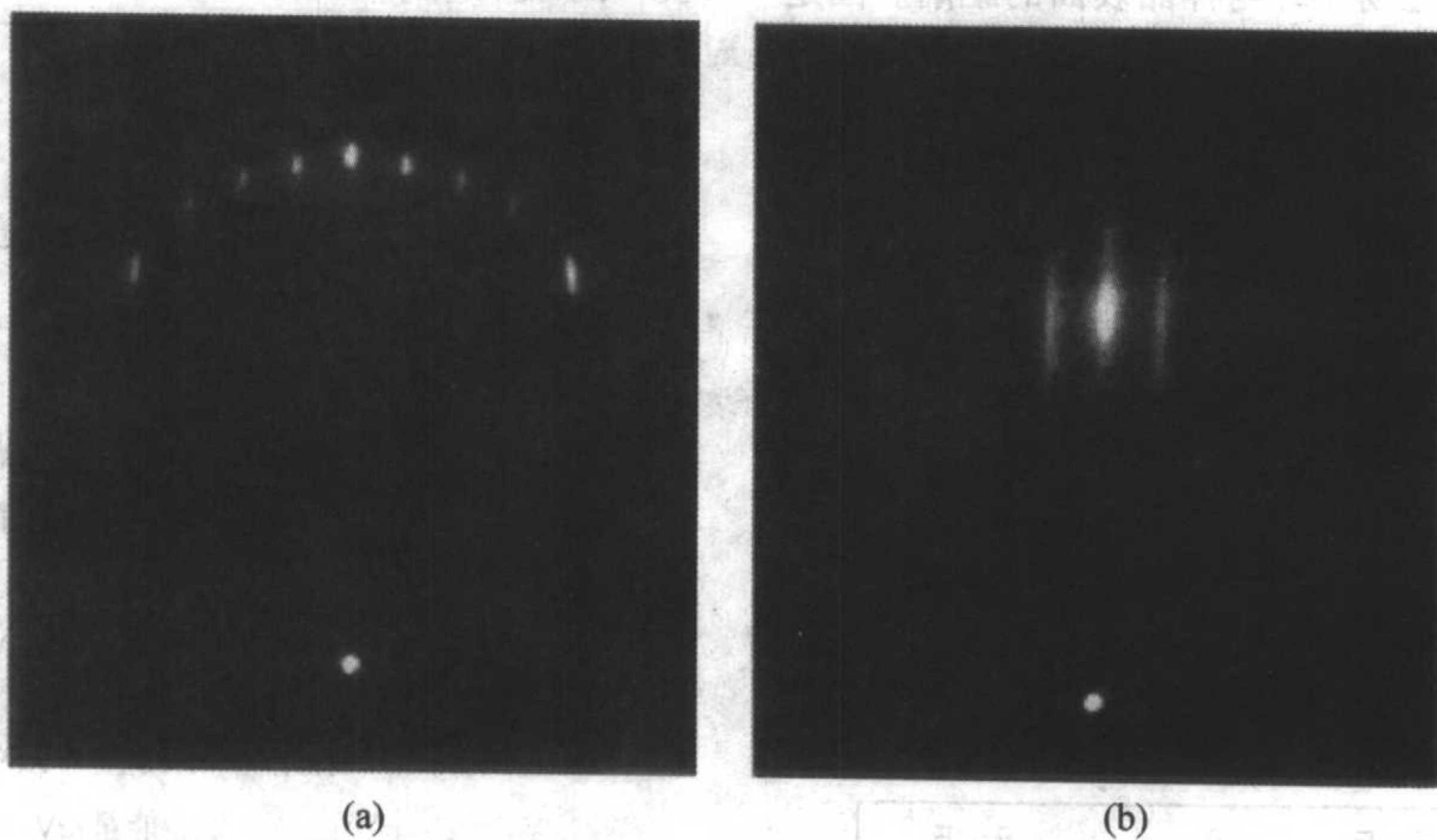


图 7.4-33  $2 \times 4$ -GaAs (100) 表面的衍射花样 ( $As_4$  环境,  $600^\circ C$  衬底温度) (a) 和生长开始后,  $2 \times 4$  重构的衍射花样拉长成垂直表面的条纹 (拉长源于随机原子台阶的衍射) (b)

除了形状的改变，衍射斑的强度也发生了变化。事实上，反射斑和其他整数级斑的强度随时间是振荡的，即有名的 RHEED 振荡。通过研究 RHEED 振荡，可以揭示其物理来源，推断重要微观过程的速率。图 7.4-34 显示了 GaAs (100) 面在不同生长条件下镜面反射斑点的 RHEED 振荡。GaAs (100) 面 RHEED 振荡在很宽的生长条件范围内都可以观察到。对于图 7.4-34，从 a 至 d，生长速率由 0.01 ML/s 增加到 0.2 ML/s，而生长温度维持在  $580^\circ C$ 。衬底温度在  $450 \sim 700^\circ C$  之间变化时，振荡仍旧可观察到。相比之下，GaAs (110) 面的 RHEED 振荡只有一个很窄的温度和生长速率范围才能够观察到。图 7.4-34 所示的 RHEED 振荡在其他材料系统中也可以观察到。生长开始后，RHEED 信号会突然

增大或者减小，取决于散射位形。经过这个初始变化，生长速率越高，初始振荡幅度就越大，振荡基线就越小。尽管振荡周期对应于淀积单层分子的时间，但极大和极小值并不一定对应于整数层表面所对应的时刻。诸多外延材料体系都利用类似的 RHEED 振荡来确定生长速率。振荡的基本机制来源于层装生长过程中表面粗糙度的周期变化。光滑表面开始外延生长时，表面成岛导致衍射强度的迅速减小。随着生长的继续，表面扩散和吸附原子迁移到台阶处成键会导致岛变大，直到这层完全被覆盖。在这个过程中，当表面粗糙度最大时衍射强度达到一个最小值，然后当表面变平时，衍射达到第二个极大。



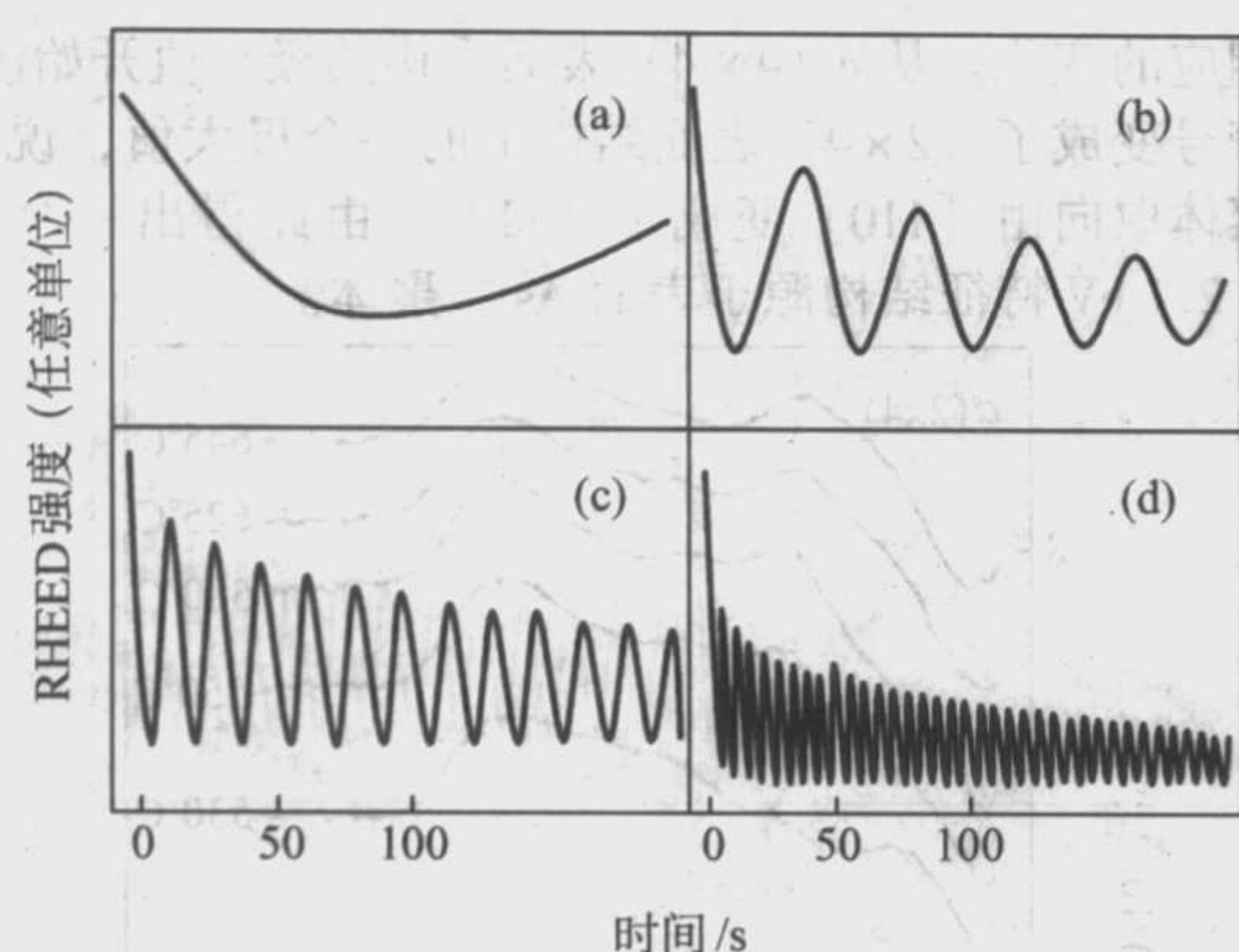


图 7.4-34 GaAs 低指数面在不同生长条件下镜面反射束 (specular beam) 的 RHEED 振荡

样品表面取向变化不超过  $1\text{mrad}$ , 相对于  $[010]$  方向样品方位角  $d_i = 70^\circ$ , 掠射角为  $\theta_i = 30\text{ mrad}$ 。振荡周期对应于单层 GaAs 的生长时间。从 a 至 d, 生长速率由  $0.01\text{ ML/s}$  增加到  $0.2\text{ ML/s}$ , 生长温度均为  $580^\circ\text{C}$

在应变异质外延中, 当外延层超过一个临界厚度时, 外

延层会突然由层状生长转变为岛状生长, 这就是有名的 S-K 生长模式。S-K 生长模式得到纳米尺寸的三维岛被势垒材料覆盖后就形成了具有优良光电性能的量子点, 称为应变自组织量子点。在量子点形成的瞬间, RHEED 的衍射花样也有相应的变化, 由线状变成点状。根据 RHEED 衍射斑的形状, 还可以判断量子点表面小晶面的取向和量子点形状的对称性。

图 7.4-35a 是淀积 InAs 以前 InP (001) 表面在  $[110]$  和  $[1\bar{1}0]$  方向上的 RHEED 衍射花样, 对应于  $2 \times 4$  表面重构, 衍射斑沿垂直样品表面方向拉长。沿  $[110]$  方向观察, 得到的是整数级斑, 而沿  $[1\bar{1}0]$  方向观察时, 还可以看到分数级斑。图 7.4-35b 是 InP 上淀积 3 分子层 InAs 后的 AFM 照片和 RHEED 像。可以看到, 在 InP 表面形成了主轴沿  $[110]$  方向的 InAs 量子线。 $[110]$  方向的 RHEED 图样显示为条纹上拉长的衍射斑, 来源于穿过量子线的透射衍射。而  $[1\bar{1}0]$  方向上的衍射斑变成燕尾纹。燕尾纹的形成来源于量子线侧面对电子的衍射。可以根据燕尾纹的形状, 如燕尾张角的大小, 来确定量子线侧边小晶面与表面方向的夹角及其随时间的变化, 从而了解量子线的生长过程, 如图 7.4-36 所示。

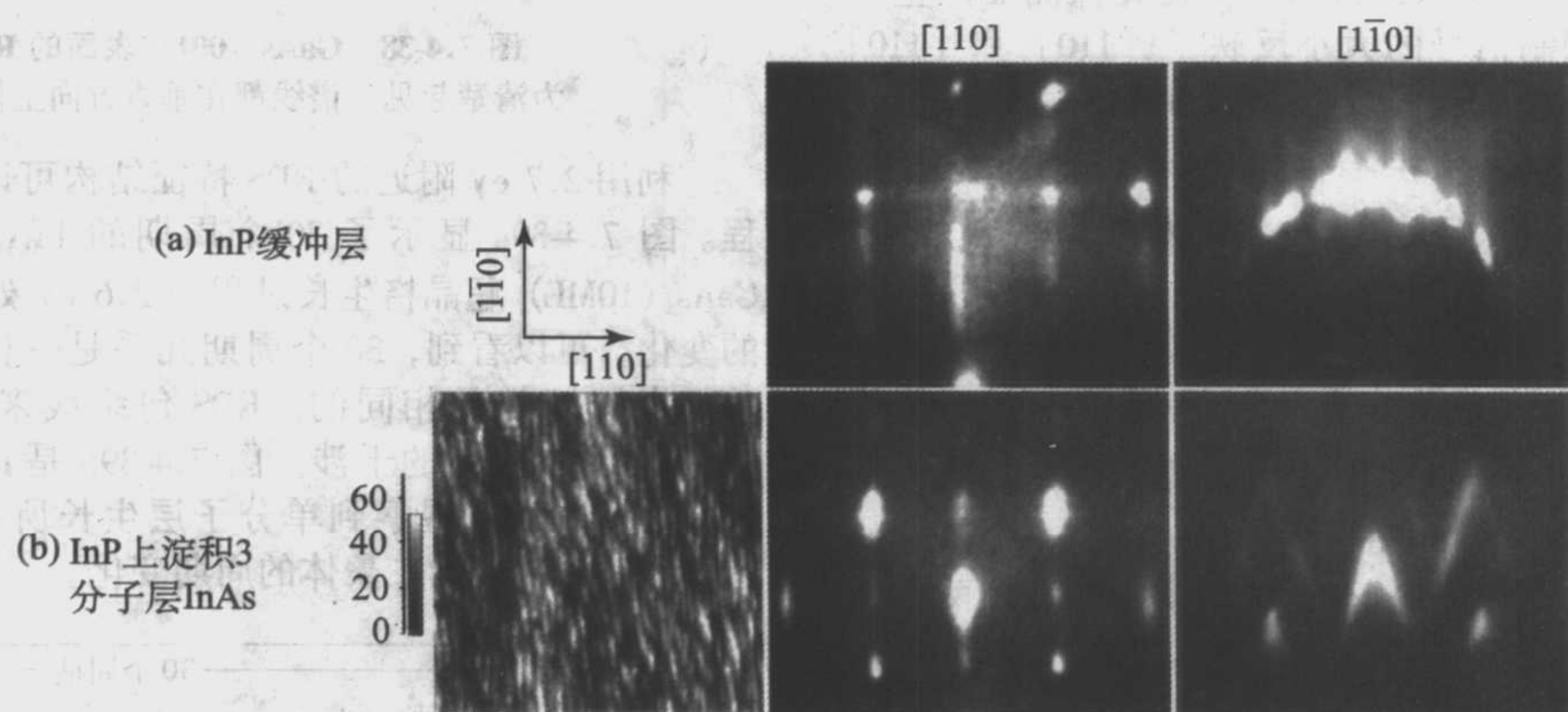


图 7.4-35 不同电子束入射方向时的 RHEED 衍射花样

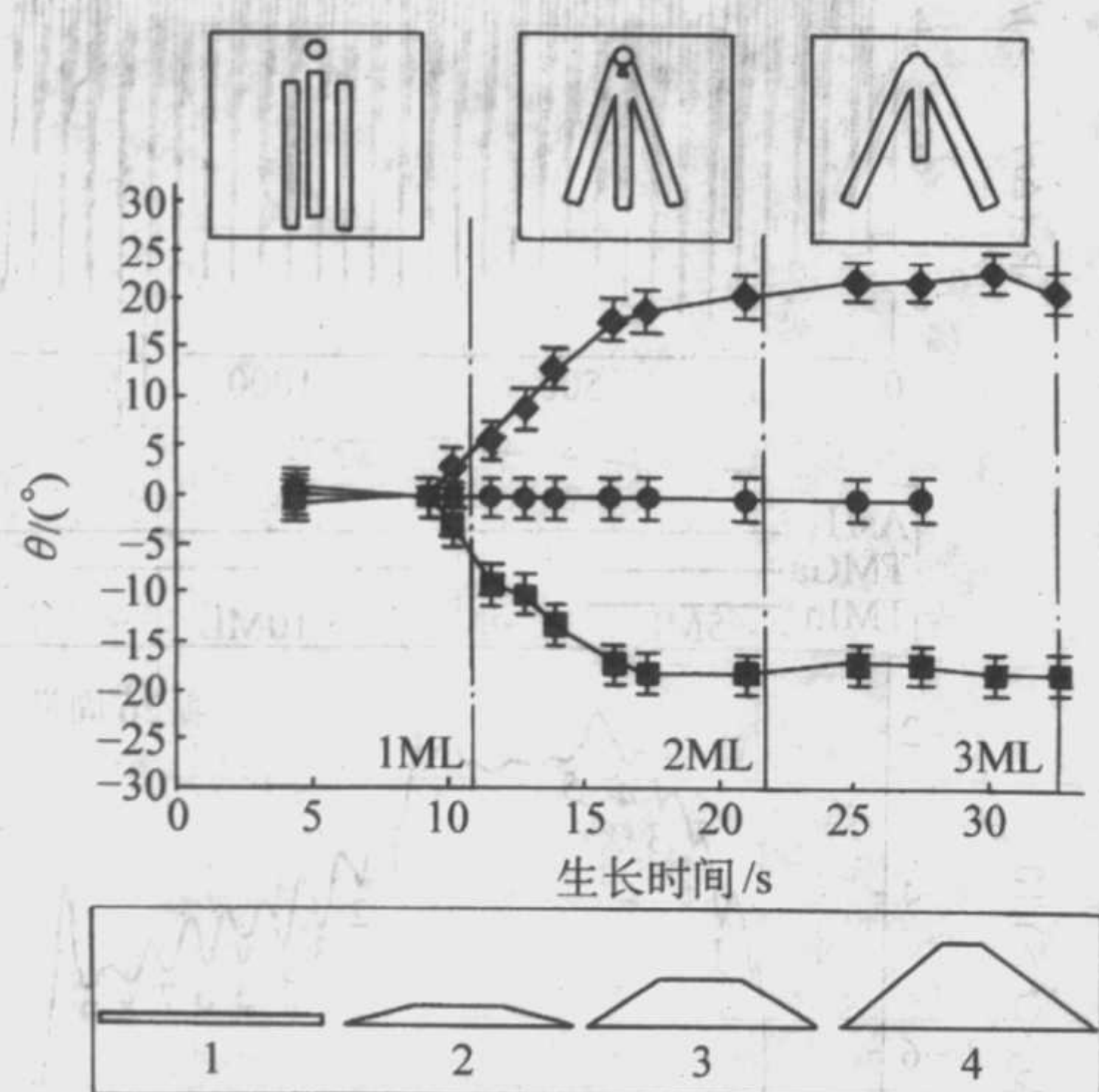


图 7.4-36 燕尾纹相对  $[001]$  方向的夹角随时间的演化  
最上面的插图是不同时刻下的 RHEED 照片及其燕尾形状示意图。下方的插图是 InAs 量子线截面形状的演化过程示意图

## 8 反射差分谱

反射差分谱 (Reflectance-Difference Spectroscopy, 简称 RDS) 是近年发展起来的一种新型光学表征技术。它测量的

是样品平面内两个互相垂直方向上反射系数的细微差异, 即样品的平面光学各向异性信号。对于常见的金刚石结构和闪锌矿结构材料, RDS 信号通常来源于表面重构或弛豫引起的表面对称性的下降。半导体异质结界面由于化学键取向的各向异性, 也会导致 RDS 的产生。RDS 具有以下几个特点: ①非破坏性; ②极高的表面界面灵敏度和极好的信噪比; ③可在各种气体环境下操作; ④可进行实时原位测量。由于这几个特点, RDS 吸引了人们越来越多的注意, 在外延生长过程中的实时原位监控方面得到了很大的发展, 尤其是 MOCVD 外延生长过程的监控。MOCVD 系统中的气体环境使得 RHEED 技术无法使用。现在 RDS 已经成为商用 MOCVD 系统的一个可选附件。

### 8.1 工作原理

RDS 光路部分如图 7.4-37 所示, 光源来的平行光经过起偏器变成线偏振光, 然后近垂直入射到样品, 要求入射光偏振方向与样品的两个各向异性主轴 (通常为  $[110]$  和  $[1\bar{1}0]$  方向) 成  $45^\circ$  角。当  $r_{110}$  和  $r_{1\bar{1}0}$  相等时 (无平面光学各向异性), 反射光的偏振方向与入射光一致; 当  $r_{110}$  和  $r_{1\bar{1}0}$  不相等时, 反射光变成了一个椭圆偏振光。利用光弹性调制器 (Photo Elastic Modulator, 简称 PEM) 和检偏器可以对反射光的偏振状态进行检测。PEM 实质上是一个相位调制器, 光波通过它之后, 平行调制器主轴方向的光波分量将额外增加一



个随时间周期变化的位相。在 RDS 实验中, PEM 主轴与入射光偏振方向平行或者垂直, 检偏器的偏振方向与 PEM 主轴 (或者入射光偏振方向) 成  $45^\circ$ 。

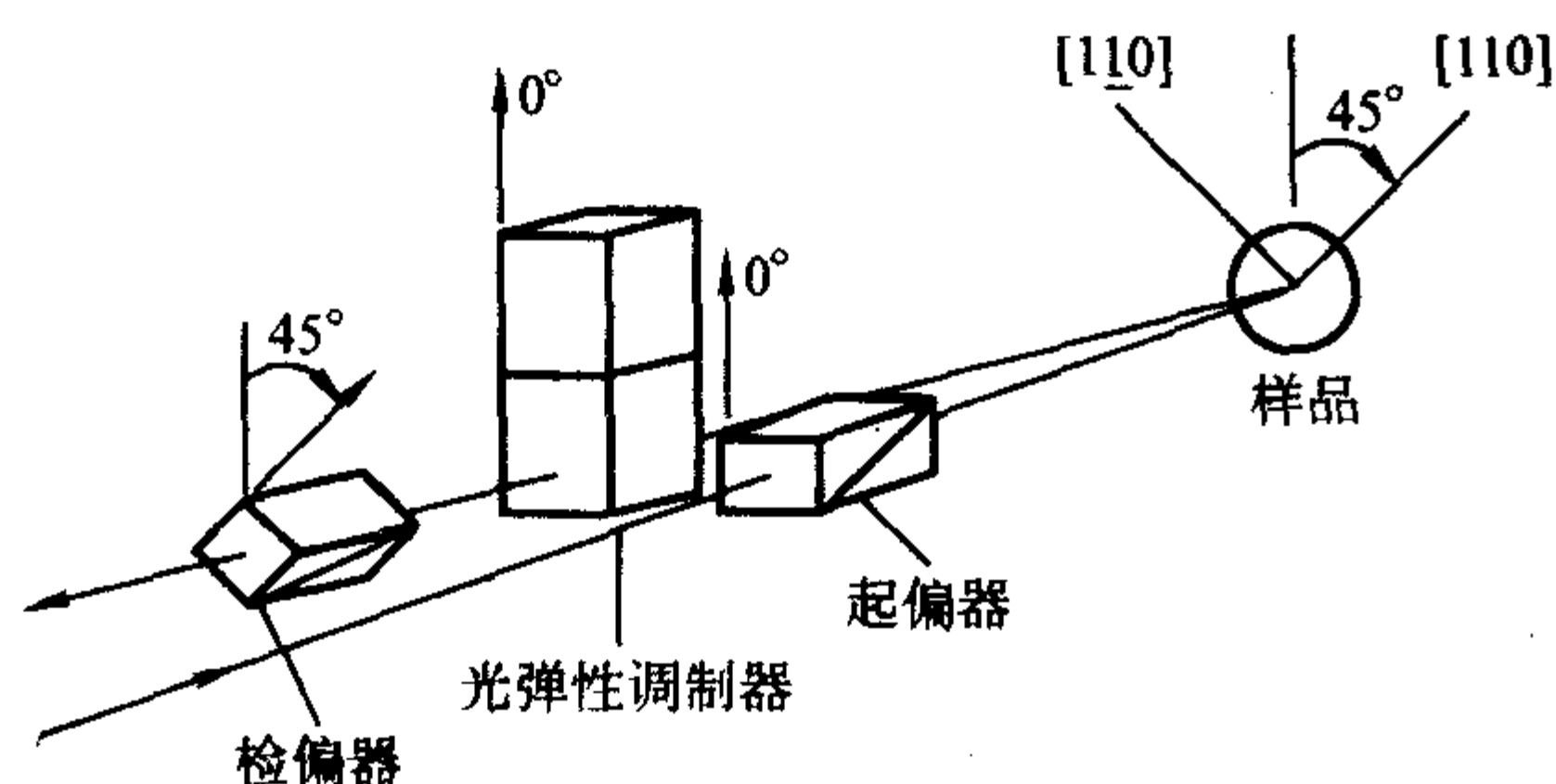


图 7.4-37 RDS 实验原理图

RDS 工作原理简单说明如下。经过起偏器后得到的入射光可以分解成  $[110]$  和  $[\bar{1}\bar{1}0]$  方向上大小相等的两个分量; 如果样品在这两个方向上的反射系数是相等的, 那么反射光偏振方向与入射光相同, 经过 PEM 和检偏片被探测器探测到的光强信号中将没有 PEM 的调制信号。如果样品在这  $[110]$  和  $[\bar{1}\bar{1}0]$  方向上的反射系数是不相等的, 那么椭圆偏振的反射光经过 PEM 和检偏器后, 在光探测器产生一个调制信号。这个调制信号的大小反映了  $[110]$  和  $[\bar{1}\bar{1}0]$  方向上的反射系数的差别。假设 PEM 调制频率为  $\omega$ , 则探测器探测到的光强信号主要由以下三项决定

$$R[1 + 2\operatorname{Re}\left(\frac{\Delta r}{r}\right)J_2(\phi)\cos(2\omega t) + 2\operatorname{Im}\left(\frac{\Delta r}{r}\right)J_1(\phi)\sin(\omega t)] \quad (7.4-7)$$

这里,  $\frac{\Delta r}{r} = 2 \frac{r_{110} - r_{\bar{1}\bar{1}0}}{r_{110} + r_{\bar{1}\bar{1}0}}$ ,  $R$  是样品的反射率,  $\operatorname{Re}()$  和  $\operatorname{Im}()$  分别代表括号里分量的实部和虚部,  $J_n$  表示  $n$  阶的贝塞尔函数。显然式 (7.4-7) 中的一倍频分量正比于  $\Delta r/r$  的虚部, 而二倍频分量正好正比于  $\Delta r/r$  的实部。利用两个锁相放大器可以同时量测出  $\Delta r/r$  的实部和虚部。RDS 可以很容易测量  $10^{-4}$  量级的  $\Delta r/r$  信号, 其测量灵敏度通常为  $10^{-5}$  量级, 主要受系统通光量、PEM 稳定性和探测器灵敏度等因素影响, 一般可以通过增加数据采集的积分时间来改善信噪比。

在实际测量中, 光学元件 (偏振片, PEM 等) 的摆放与图 7.4-37 理想情况总是有出入的; 另外, 如果样品放在低温室或者真空室时, 光路总是要经过窗口材料, 窗口材料中的微小应变也对最后的测量结果有影响。前者主要影响实部, 常常使实部有一个总的平移, 后者则主要影响虚部, 有时会埋没有用信号。总的说来, 光路和窗口材料的影响是可预计的, 也可以很容易通过实验或者光路调节和窗口材料选择排除掉, 因此, 不会对实验结果造成严重危害。

用 RDS 研究半导体表面性质时, 工作波长通常选择在近紫外或更短的波段范围。这时, 光在半导体里的穿透深度通常为 10 nm 的量级。这样, 表面原子对反射系数的贡献比例就可以很大。如果要研究远离表面的界面 (经常有的界面离表面 100 nm 或更远), 很可能要选择较长的波段以求光波能够穿透到界面处。此时, 由于光穿透深度的增加, 界面原子对反射信号的贡献所占的比例要减小一个甚至两个量级。因此, 用 RDS 研究界面通常要比研究表面困难。

## 8.2 应用实例

RDS 主要用于外延生长过程的监控以及表面结构性质的研究。图 7.4-38 是在不同温度下 GaAs (001) 面的 RDS 谱, 相应温度下的表面重构由 RHEED 确定, 标在相应的 RDS 谱附近。随着表面重构的变化, 2.7 eV 处的 RDS 特征结构也发

生了相应的变化。从  $c(4 \times 4)$  表面重构的极小值开始演化, 改变符号变成了  $(2 \times 4)$  表面结构下的一个极大值, 说明表面二聚体取向由  $[110]$  变成了  $[\bar{1}\bar{1}0]$ 。由此得出一个重要结论: 2.7 eV 特征结构源于表面 As 二聚体。

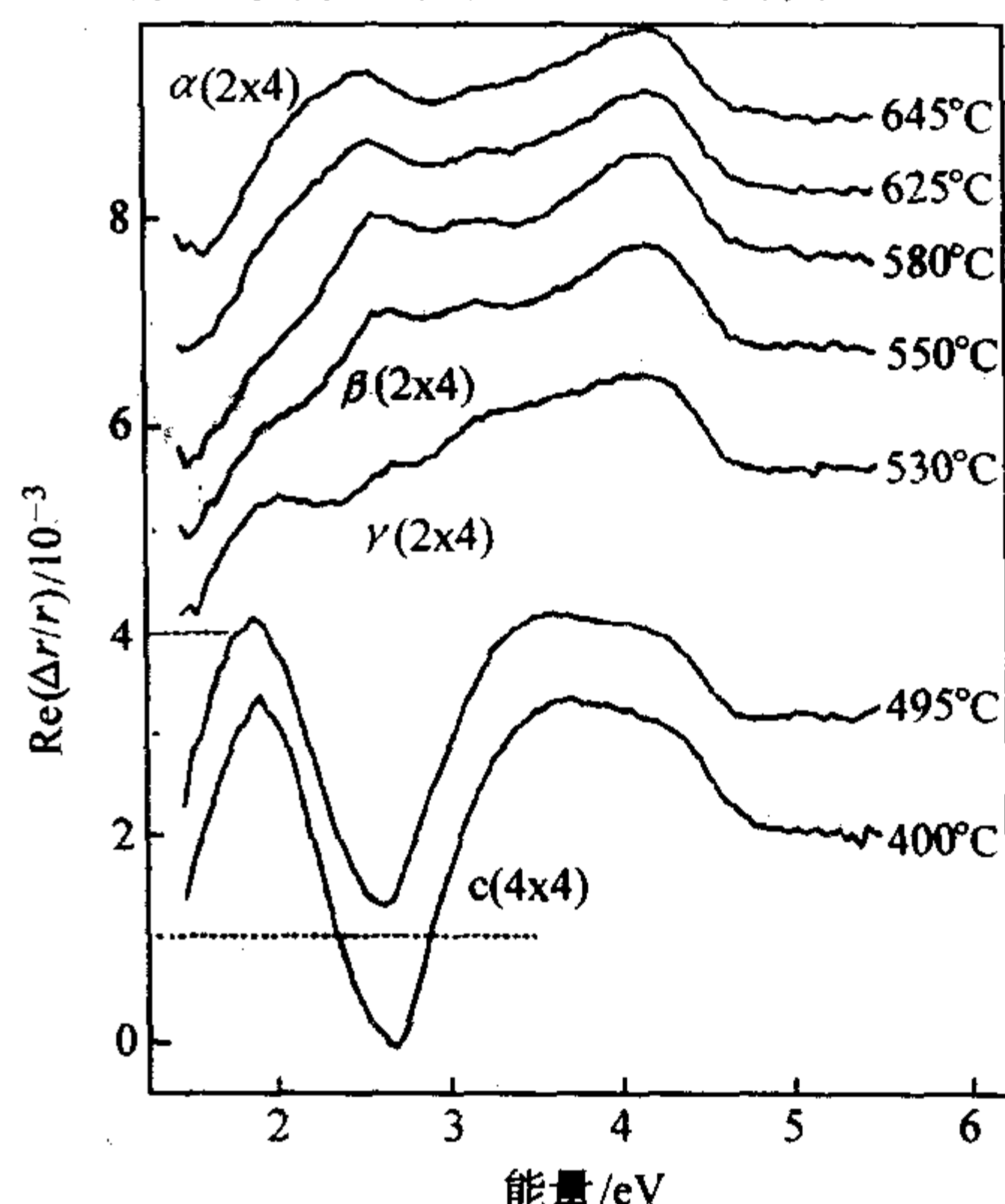


图 7.4-38 GaAs (001) 表面的 RDS 谱  
为清楚起见, 谱线都在垂直方向上做了移动

利用 2.7 eV 附近的 RDS 特征结构可以研究外延生长过程。图 7.4-39a 显示了 30 个周期的  $\operatorname{In}_{0.11}\operatorname{Ga}_{0.89}\operatorname{As}$  (5ML) / GaAs (10ML) 超晶格生长过程中 2.6 eV 处 RDS 信号随时间的变化。可以看到, 30 个周期几乎是一样的, 说明超晶格的所有周期都是相同的。RDS 包络线来自于样品表面与 GaAs 缓冲层光的干涉。图 7.4-39b 是其中一个周期的放大, 可以清楚地观察到单分子层生长所对应的 RDS 振荡。这些振荡来自表面二聚体的周期变化。

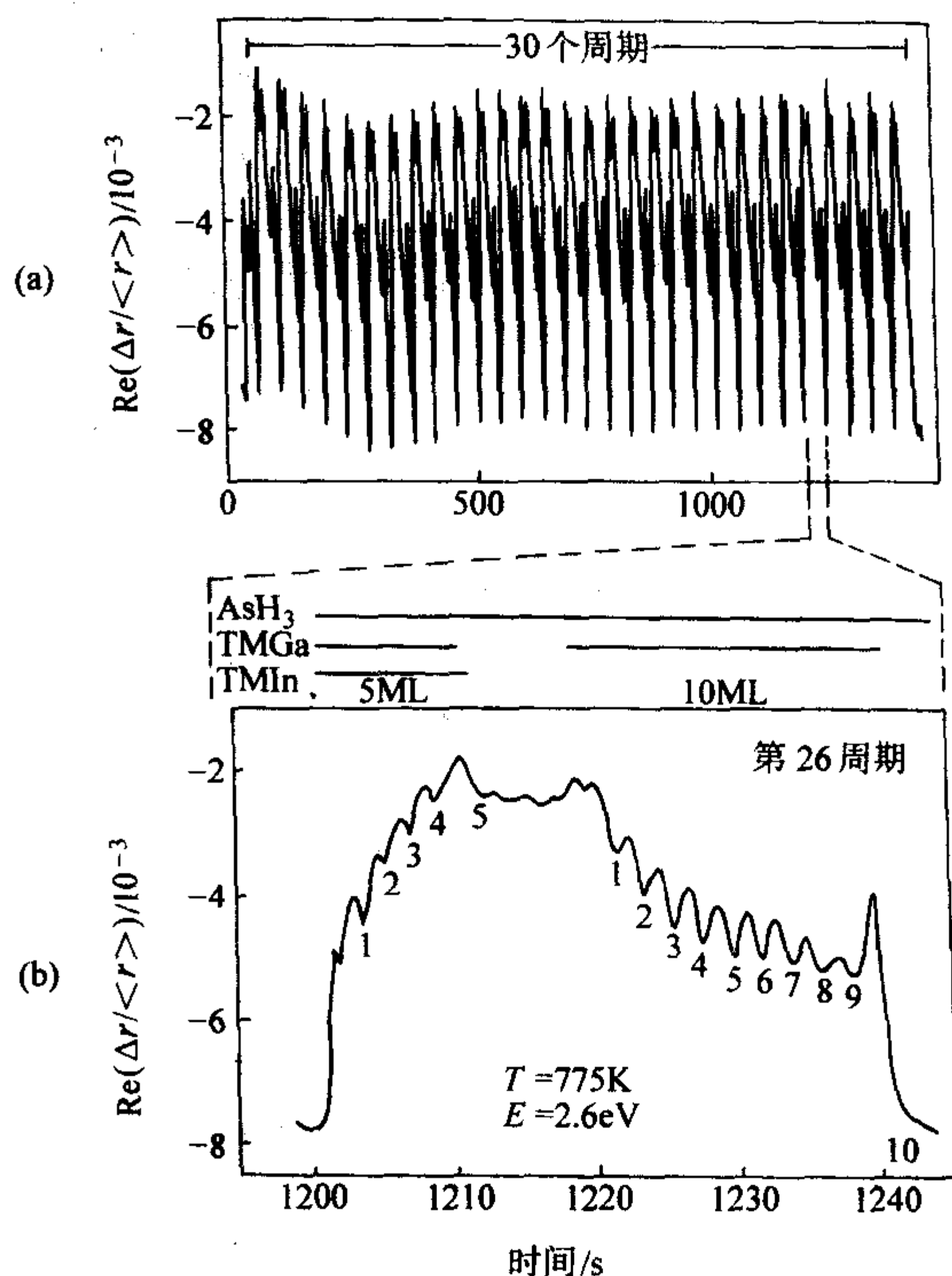


图 7.4-39 30 个周期的  $\operatorname{In}_{0.11}\operatorname{Ga}_{0.89}\operatorname{As}$  (5ML) / GaAs (10ML) 超晶格生长过程中 RDS 信号变化 (a) 和一个周期的放大信号 (b)



RDS 还可以用于界面性质研究。由于沿  $[110]$  和  $[\bar{1}\bar{1}0]$  方向化学键的不同, 在  $(001)$  衬底上生长的闪锌矿结构半导体异质界面的对称性 ( $C_{2v}$ ) 比体材料的低, 这种对称性的降低能够对量子阱在生长平面内的光学各向异性产生重要影响。如果量子阱的前、后界面是完全对称的, 两个界面各向异性正好互相抵消, 在 RDS 谱中不出现任何光谱结构。然而实际生长的量子阱结构, 其前后界面总是在化学键的组成、原子偏析、界面粗糙程度等方面存在微小差异, 因此两个界面的各向异性无法完全抵消,  $[110]$  和  $[\bar{1}\bar{1}0]$  不再是对称方向, 具有微弱的各向异性。利用 RDS 谱可以测量出这种界面相关的各向异性信号, 信号大小直接表征了量子阱偏离理想对称量子阱的程度。图 7.4-40 给出了室温下五个 GaAs/AlGaAs 单量子阱样品的 RDS 谱和普通反射谱 ( $\Delta R/R$ ) 的结果。除了阱宽为 18 nm 的样品, 其他所有样品的反射谱都显示了两个负峰, 很容易指派为量子阱中轻、重空穴的基态能级到电子的基态能级的跃迁 (标记为 1H1E 和 1L1E), 1H1E 跃迁的强度大约是 1L1E 跃迁的 3 倍。随着阱宽的变窄, 由于量子阱界面的粗糙不平以及势垒层中合金的无序, 1H1E 和 1L1E 跃迁的  $\Delta R/R$  峰展宽, 强度减小。与之相比, RDS 光谱显示出很不一样的光谱线形以及与阱宽的依赖关系。在 1H1E 和 1L1E 能量处, 所有 RDS 光谱都有一正一负、强度几乎相等的共振结构, 这表明 1H1E 和 1L1E 跃

迁具有相反的光学各向异性。另外, 随着阱宽的减小, 1H1E 和 1L1E 跃迁的光学各向异性是明显增大的。这和  $\Delta R/R$  的结果形成了鲜明的对比。深入的理论计算表明, RDS 信号来源于界面具有单原子层高度的各向异性岛状起伏。

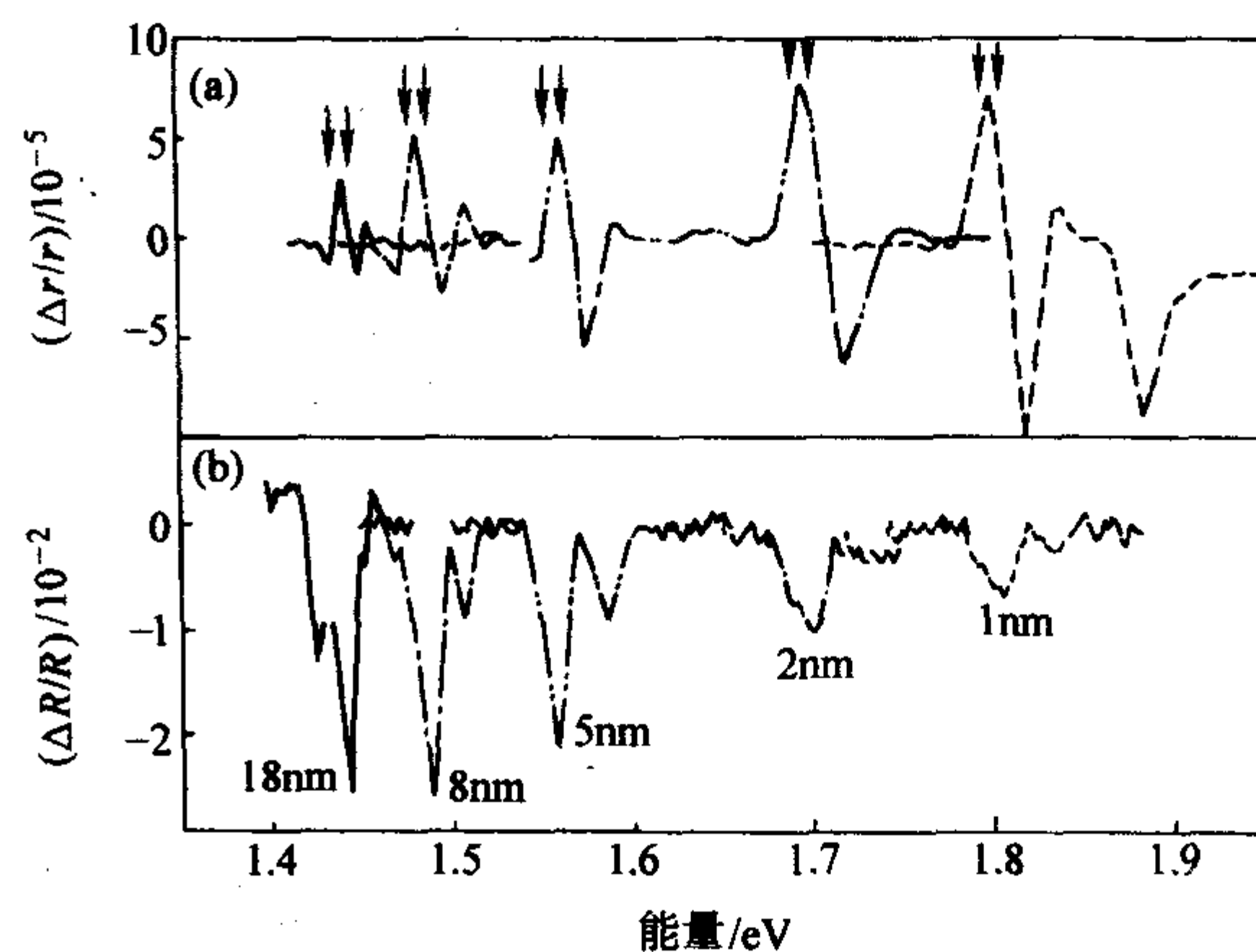


图 7.4-40 室温下不同阱宽 GaAs/Al<sub>0.36</sub>Ga<sub>0.64</sub>As 单量子阱样品的 RDS 谱 ( $\Delta R/r$ ) (a) 和普通反射谱 ( $\Delta R/R$ ) (b)

编写: 陈涌海 (中国科学院半导体研究所)



## 第5章 半导体高频、高速微电子器件及其应用

现代通信和国防建设对高频、高速器件的需求与日俱增，促使人们不断地探索和研究具有更高频率的器件和更高速度的电路。因此，继 Ge、Si 器件之后，某些具有更高频率特性的化合物半导体器件（例如 GaAs、InP、SiGe、GaN 等器件）应运而生，得到了快速的发展。

化合物半导体是由两种或两种以上元素化合而成的其导电性能介于金属与绝缘体之间的材料。由于许多化合物半导体材料（例如 GaAs、InP、GaN 等）具有比 Si 材料更高的迁移率、更高的工作温度且是半绝缘材料，因此，以这些材料作为衬底制成的器件更适合在高频、高速领域（尤其是微波和毫米波电路）中应用。

从器件工作原理的不同出发，化合物半导体主流高频电子器件可分为两大类。一类是场效应晶体管（FET）型，例如砷化镓金属-半导体场效应晶体管（GaAs MESFET）、砷化镓高电子迁移率晶体管（GaAs HEMT）、磷化铟高电子迁移率晶体管（InP HEMT）、氮化镓高电子迁移率晶体管（GaN HEMT）等。另一类是异质结双极晶体管（HBT）型，例如砷化镓异质结双极晶体管（GaAs HBT）、磷化铟异质结双极晶体管（InP HBT）、锗硅异质结双极晶体管（SiGe HBT）等等。

在很长的一段时间内，GaAs 和 InP 器件是高频、高速电子的主角。目前，GaAs 器件在射频、微波及毫米波低频段已得到广泛的应用，尤其是在手机射频功放和开关等电路中应用最多。

早期的高频化合物半导体器件主要是 GaAs MESFET。这种器件大多采用气相外延或离子注入掺杂技术形成器件的有源层，由于沟道被掺杂，因此，载流子迁移率较低，GaAs 高电子迁移率的优点未能充分发挥，频率特性受到限制。

随着异质结理论的成熟和分子束外延（MBE）与金属有机物化学气相沉积（MOCVD）等先进技术的突破，具有更高频率特性的高电子迁移率晶体管（HEMT）和异质结双极晶体管（HBT）相继诞生，化合物半导体高频电子器件的发展迈入了一个全新的里程，由能带剪裁理论指导下发展的各种新材料结构和器件设计层出不穷，花样翻新。目前，在先进的通信设备和军用电子产品中，GaAs HEMT 和 GaAs HBT 已成为化合物半导体器件的主流，均已实用化。对它们的研究主要集中在进一步提高成品率、可靠性、降低成本以及针对各种实际应用的电路设计和制造。

InP 器件在毫米波高端、亚毫米波频段仍然是高频和高速领域中的领跑者，InP HEMT 器件的低噪声特性是目前实用器件中最好的，因此，它在毫米波高端（例如 W 波段）中的“霸主”地位是无可动摇的。InP HBT 频率高、线性度好、热导好，因此，它在毫米波功放和压控振荡器等许多应用中优势突出，潜力很大，在未来军事上的应用前景十分广阔。

近几年来，SiGe 器件的研究取得了惊人的进展，频率特性大幅度提高，使它在大规模、低功耗、超高频、超高速单片集成电路中显示出了巨大的潜力，因而得到了高速发展。在小功率放大器、低噪声放大器等射频电路中已得到了许多应用。因其极高的性能/价格比，在射频电路领域的市场竞争中已经构成对 GaAs 电路的威胁。

由于雷达、航天、移动通信（基站）等领域对耐高温、大功率微波晶体管的需求不断增加，因此，对 GaN 和 SiC 器件的研究方兴未艾。这些器件是继 Ge、Si（第一代半导体）

器件和 GaAs、InP（第二代半导体）器件之后出现的，被称为第三代半导体器件。它的特点是宽禁带、耐高温、功率大、频率高。在雷达、移动通信基站以及航空航天等领域中潜在着巨大的应用前景，近年来受到了极大的重视，研究十分活跃。预计，在不远的将来，随着材料质量的提高，这些器件将会有突破性的进展，并会逐步迈入市场。

每种不同材料和不同类型的器件在工作频率、输出功率、噪声系数、抗辐照能力以及高温特性等方面有着各自的优点和不足，因此，它们有着各自最佳适用的场合。人们应用这些器件时需要根据不同器件的不同特性，扬长避短，适当选取，这样才能收到最佳效果。

本章将重点阐述 GaAs、InP、SiGe、GaN 这 4 大类材料制造的高频和高速化合物半导体器件的固有特点、不同器件结构及其发展现状和它们的最佳应用领域。

### 1 场效应器件

高频化合物半导体场效应器件包括 GaAs MESFET、GaAs HEMT、GaAs PHEMT、GaAs HFET、InP HEMT、InP PHEMT、MHEMT、GaN HEMT、InAs HEMT 等。化合物半导体场效应器件是一种三端有源器件，它有源、漏、栅三个电极（如图 7.5-1 所示）。它以表面沟道导电、用栅电压控制漏电流而进行信号放大。栅极与沟道多为肖特基势垒，个别情况下也有采用 pn 结或绝缘层作势垒的。高频器件中以电子（多子）导电，无存储效应，速度快，噪声低；它还具有负温度系数、输入阻抗高、制造工艺简单等特点。在高频、低噪声和低功耗电路中已普遍应用。

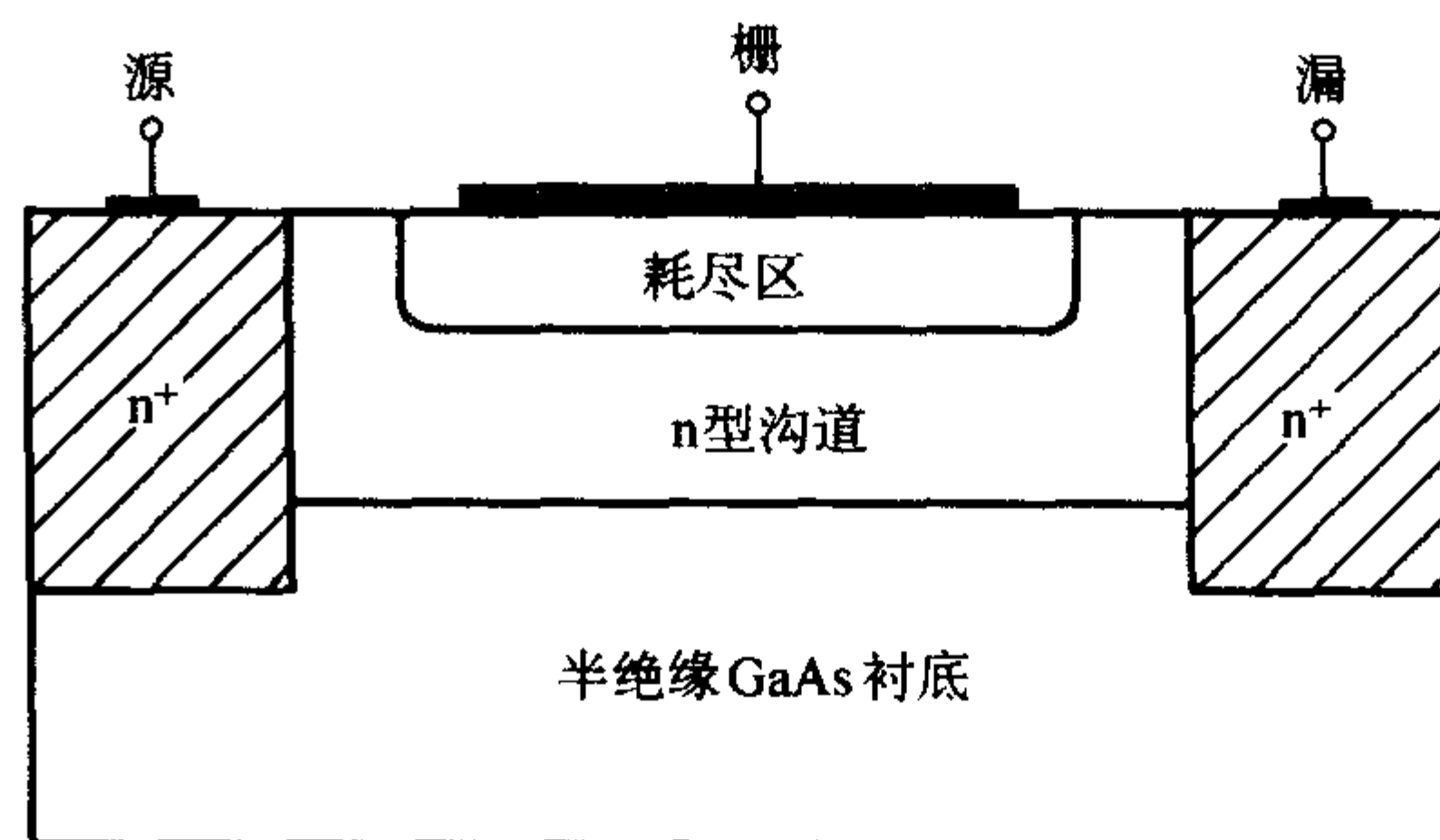


图 7.5-1 GaAs MESFET 结构示意图

化合物半导体场效应器件按其阈值电压的不同，又可分为耗尽型和增强型两种。耗尽型器件的阈值为负，关断该器件时必须在其栅极加负电压，因此工作时常需要正、负两组电源供电。大多数化合物半导体场效应器件属于这一种。另一种是增强型器件，它的阈值为零或正，它只需要一组正电源供电即可正常工作，且在大规模、低功耗电路中应用具有优势，因此，受到用户的欢迎。但它的阈值控制要求准确，制造难度较大。器件的单位栅长电流密度也不及耗尽型，在大功率应用时动态范围较窄。

化合物半导体场效应器件的突出优点是截止频率高、噪声低。因此，它是各种低噪声放大器电路的首选。事实上，具有纳米栅的 InP HEMT 场效应器件保持着目前半导体器件中最高截止频率（ $f_T = 562$  GHz）和最低噪声系数（三级单片低噪声放大器，在 150 GHz 下，增益大于 10 dB，噪声系数为 5.1 dB）这两项最高记录。



### 1.1 GaAs MESFET

砷化镓金属-半导体场效应晶体管 (GaAs MESFET) 是早期高频固体电子器件的典型代表。如图 7.5-2 所示, 它是以半绝缘 (体电阻率  $\rho \geq 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ ) GaAs 材料为基片, 用外延或离子注入的方法在其表面形成 n 型导电的沟道层, 在导电层两端 n<sup>+</sup> 区制备源漏电极 S、D, 在源漏之间的低掺杂 GaAs 材料区制备金属栅极, 栅极与 GaAs 材料形成肖特基接触势垒。通过该栅极上的电压变化来调制栅下面的沟道电阻, 使流过源漏极间的电流大小发生改变, 即以栅极上小的电压变化来控制漏极上大的电流变化, 起到放大作用。

GaAs MESFET 属电压控制型放大器件。它具有好的高频特性、高的输入电阻和低的噪声系数, 是研究最早、技术较成熟的微波器件。

MESFET 器件的阈值电压  $V_t$  和夹断电压  $V_p$  是很重要的参数。

$V_t = V_{bi} - V_p$ , (式中  $V_{bi}$  为自建电势)

$V_p = \frac{qN_D a^2}{2\epsilon_s}$  (式中,  $q$  为电子电荷量,  $N_D$  为掺杂浓度,

$a$  为沟道厚度,  $\epsilon_s$  为 GaAs 静态介电常数)

制备 GaAs MESFET 有以下几种常用的方法。一种是“凹槽法 (recess)”。该法的主要特点是在制备栅电极前, 先用腐蚀液腐蚀去除栅区的高浓度掺杂层, 形成一个凹槽, 在这个低浓度掺杂的凹槽里淀积金属来形成栅极。该法简单、成本低, 但由于腐蚀的深度控制精度差, 因此器件的阈值可控性、均匀性和重复性差, 且很难获得增强型的器件, 使得用这种方法制备的绝大多数 GaAs MESFET 是耗尽型器件, 使用这种器件时一般要采用正、负双电源供电。

另一种制备方法是“离子注入法”。它采用三次离子注入来制备器件。它们分别是在有源区小剂量注入 Si 离子形成轻掺杂的沟道区, 在源漏区大剂量注入形成高浓度掺杂的低阻区。注入退火后, 在器件与器件之间的隔离区高剂量注入氧或硼离子或质子形成半绝缘层。然后, 在源漏区淀积欧姆接触金属并合金。最后, 在轻掺杂的栅区制作金属栅电极完成器件制作。该方法能精确控制沟道的深度和掺杂浓度, 因此, 阈值重复性和均匀性大大提高, 可以获得增强型 MESFET, 使用单电源工作, 并可制成功耗低的 E/D 型单片集成电路。离子注入法已成功用于百万门的高速数字电路和大功率微波器件的制造中。

在离子注入法中也有多种不同的制造工艺。一种典型的先进技术是自对准离子注入 N 型掺杂技术。如图 7.5-2 所示, 首先在半绝缘 GaAs 衬底上局部注入 Si 离子, 形成轻掺杂的有源区, 如图 7.5-2a, 然后光刻“假栅”, 如图 7.5-2b。

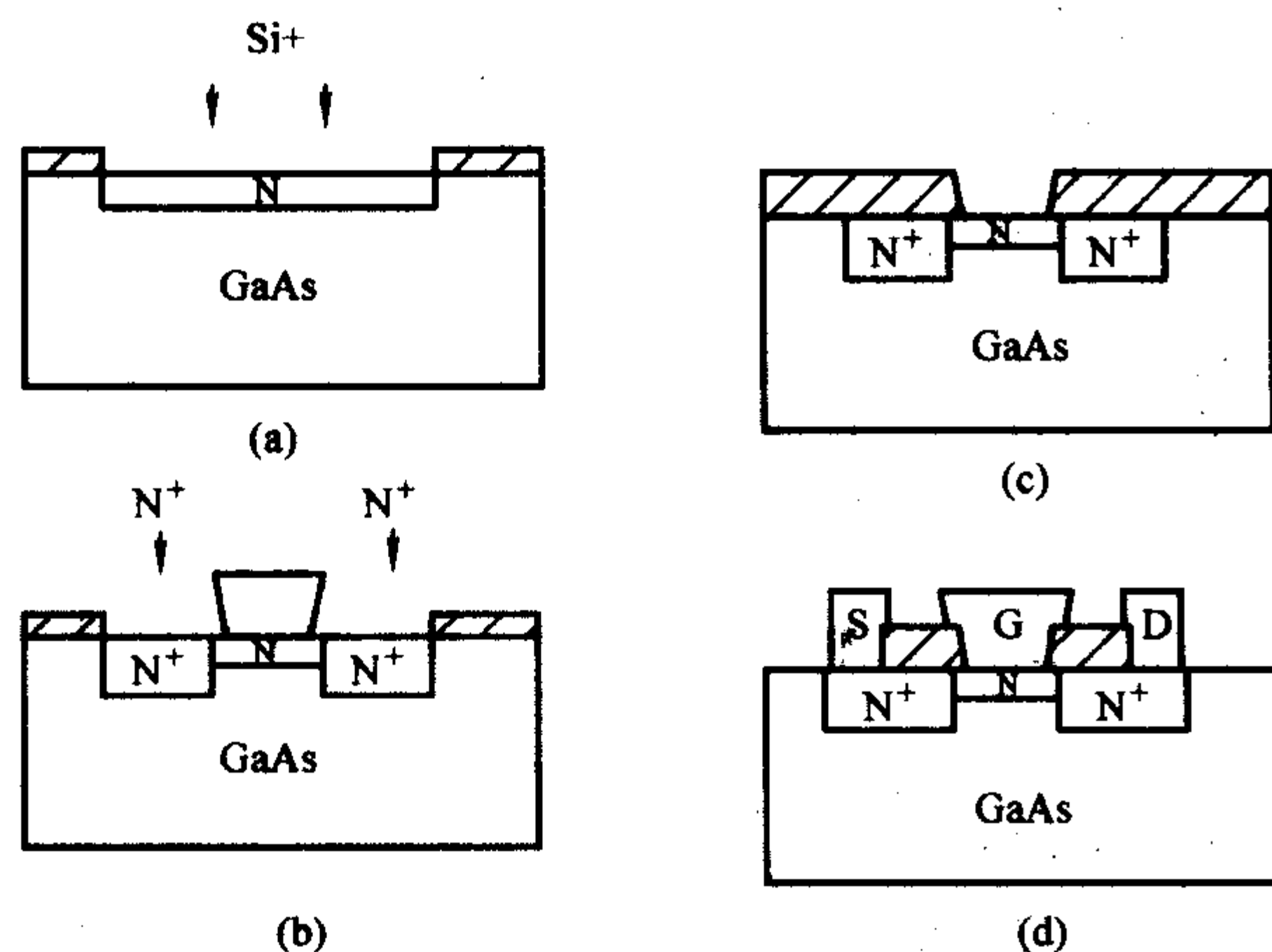


图 7.5-2 自对准离子注入 N 型掺杂技术

利用“假栅”作掩膜, 注入 Si 离子形成 N<sup>+</sup> 源漏区, 再淀积 SiO<sub>2</sub>, 通过涂胶、平坦化干法刻蚀, 在“假栅”处露出栅槽, 如图中 c。退火后刻开源漏接触孔, 蒸发合金金属, 合金后, 再在栅槽区套刻、蒸发形成栅金属及源漏金属布线, 完成器件制作, 如图 7.5-2d。

这类 MESFET 除了具有上述离子注入器件的优点外, 它所采用的自对准离子注入技术可使栅源间的串联电阻减小。同时也可使栅长缩短, 有效地提高了 MESFET 的频率特性。离子注入法阈值一致性比凹槽法好, 成本低, 已经被普遍使用。

目前, 由于分子束和 MOCVD 能更精确地控制沟道的厚度和掺杂浓度及分布, 因此, 也有采用分子束外延或 MOCVD 代替离子注入形成沟道层来制作 MESFET 的报道。但成本要比离子注入法高。

对于高频功率放大用的 MESFET, 一般漏极与栅极的间距较源极与栅极的间距大 (如图 7.5-3 所示), 它提高了器件的栅漏反向击穿电压。

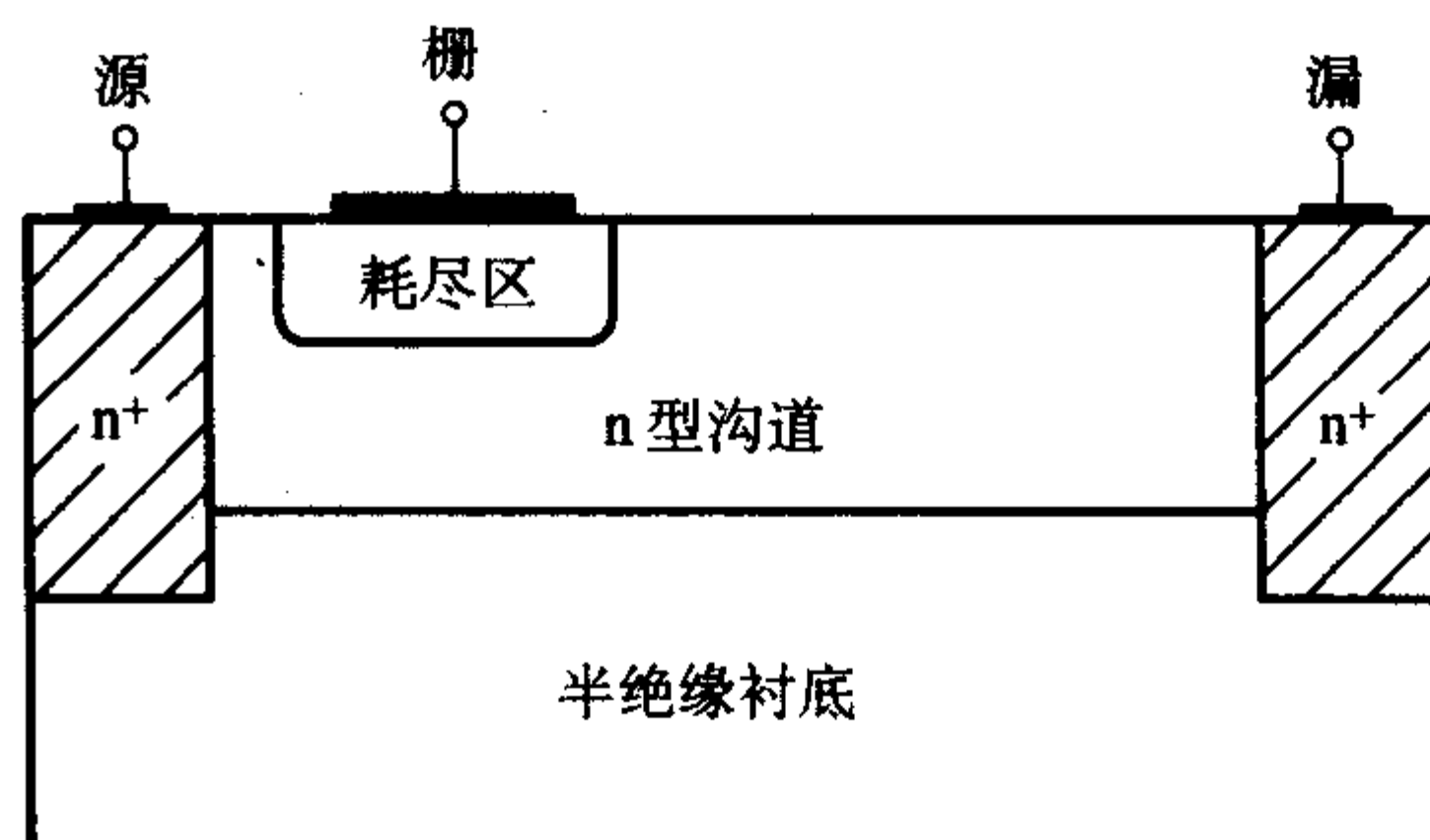


图 7.5-3 高频功率放大用的 MESFET

为了降低导电沟道与衬底间的漏电, 常采取在沟道下面注入或外延一薄的 P 型杂质作为埋层或外延一层宽禁带半导体材料来形成一个附加势垒, 阻止沟道中的电子向衬底的泄漏, 改善输出特性。

GaAs MESFET 一般应用于射频和低端微波电路, 如 1~3 GHz 的功率放大器 and 高速数字集成电路。目前, 采用离子注入和微细加工技术, GaAs 高速数字集成电路已可在一个芯片上集成 100 多万个 MESFET。

### 1.2 GaAs HEMT

砷化镓高电子迁移率晶体管 (GaAs HEMT) 是一种以 GaAs 为衬底, 以它与另一种宽禁带材料形成的异质结界面的二维电子气 (two dimension electron gas) 导电的场效应晶体管, 因其沟道具有更高的迁移率而得名, 早期也有学者称它为“调制掺杂场效应晶体管 (MODFET)”。它是异质结场效应晶体管 (HFET) 中最常用的一种。

GaAs HEMT 的典型外延结构如图 7.5-4 所示, 在禁带宽度为 1.42 eV 的半绝缘 GaAs 衬底上外延一层不掺杂 GaAs 的薄层, 紧接着外延宽禁带不掺杂的半导体材料 (例如禁带宽为 1.817 eV 左右的 Al<sub>0.32</sub>Ga<sub>0.68</sub>As) 作为隔离层 (spacer) 和掺杂

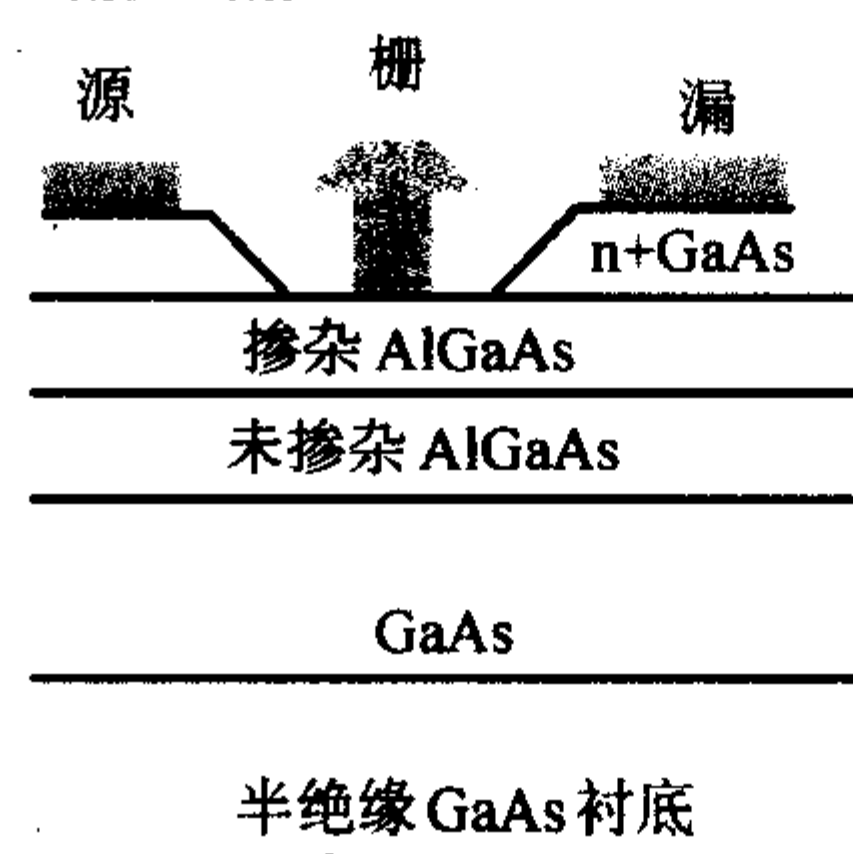


图 7.5-4 GaAs HEMT 外延结构



的势垒层 (barrier), 最后, 外延高浓度掺杂的 GaAs 帽层 (cap)。然后, 通过光刻、腐蚀、金属布线等微细加工方法, 形成具有源、漏、栅三个电极的 HEMT 器件。由于该器件栅区的高浓度掺杂 GaAs 帽层被腐蚀掉, 因此, 栅金属与势垒区较轻掺杂的宽禁带半导体 (AlGaAs) 形成肖特基接触, 而源漏金属与帽层形成欧姆接触。

同 MESFET 器件的工作原理类似, 它通过控制栅极电压的变化使源漏之间的沟道电流产生相应的变化, 从而达到放大信号的目的。所不同的是 MESFET 的沟道是掺杂层, 由于受掺杂层中电离杂质散射的影响, GaAs 沟道中的电子室温迁移率由理论极限值  $9\,000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  会下降到只有  $2\,000\sim 3\,000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  左右; 而 GaAs HEMT 的沟道是在异质结界面不掺杂的 GaAs 一侧。沟道中无杂质, 不存在上述电离杂质散射对电子运动的影响, 因此, 电子室温迁移率一般可达到  $6\,000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  左右, 低温下更高。使 HEMT 具有更高的频率和低噪声特性。

HEMT 的另一个特点是由于沟道中的电子仅集中分布在异质结界面窄禁带材料 (如 GaAs) 一侧很窄 (约  $10\sim 20\text{ nm}$ ) 的范围内, 因此, 它的短沟道效应很弱, 有利于缩短栅长至  $100\text{ nm}$  以下, 从而可获得比 MESFET 频率更高且输出特性良好的器件。

HEMT 器件发展到今天, 经历了许多改进, 其外延层结构也多种多样。这些关于器件高频性能的关键技术进步可归纳如下。

1) 沟道层的设计 导电沟道层中电子的迁移率和饱和漂移速度对器件高频性能影响极大。研究表明, 与 GaAs 晶格有少许失配的  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  作为沟道材料可以提高电子的迁移率,  $x$  的值一般取  $0.2\sim 0.22$ , 沟道厚度一般在  $15\sim 10\text{ nm}$ 。因此,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  沟道成为目前最多采用的沟道材料结构。这种沟道材料晶格与衬底晶格存在少许失配的 HEMT 称作赝配高电子迁移率晶体管, 即常称的 PHEMT。

在这种结构中,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  的晶格虽与 GaAs 存在失配, 晶格内有应力存在, 但由于它的厚度没有超过“临界厚度”, 没有达到产生晶格缺陷的程度, 因此, 晶格仍然是完整的, 器件迁移率可以得到提高。

最成熟、应用最广的 GaAs PHEMT 是以 AlGaAs 作为势垒层, 而以 InGaAs 作为沟道层的 AlGaAs/InGaAs PHEMT。目前, 也有以 InGaP 为势垒层, 以 InGaAs 作为沟道层的 InGaP/InGaAs PHEMT。

在 PHEMT 中, 沟道中 In 的组分大小十分重要, 一般说来, 在临界厚度以内, In 的组分越大, 迁移率越高; 但由于 In 的组分越大, 失配越大, 应力越大, 导致晶格弛豫或产生位错的概率越大。因此, In 的组分要折中选取。一般, 在工业中已大量生产的 AlGaAs/InGaAs PHEMT 中, In 的组分选  $0.20\sim 0.22$  为宜。

2) 阈值控制的改进 阈值的控制对器件的电学特性影响很大, 因此, 对电路设计以及成品率的提高至关重要。

在 AlGaAs/InGaAs PHEMT 中, 由于在栅凹槽腐蚀时, GaAs 对  $\text{Al}_{0.32}\text{Ga}_{0.68}\text{As}$  的腐蚀选择比不大, 腐蚀深度难以准确控制, 阈值重复性差。为了解决这一问题, 选用了具有高 Al 组分的  $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As}$  作为势垒层, 由于它与 GaAs 腐蚀选择比高, 因此可作为选择腐蚀的截止层, 使阈值可控性增强。其外延层结构是在势垒层与帽层之间加了一薄层 Al 组分高的  $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As}$  层。由于有这一层凹槽腐蚀的截止层, 较好地解决了以上阈值难以控制的问题。该层的引入还有一点好处, 即它可以提高栅极肖特基势垒的高度, 更有利于形成“增强型”器件。

另外, 采用 InGaP 薄层替代  $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As}$  层作为腐蚀截

止层的设计, 其效果更加明显, 阈值重复性非常好。所用腐蚀液为  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:8:500$ 。GaAs 对 InGaP 的腐蚀选择比可达到  $150:1$ 。由于阈值可控性提高, 在 GaAs 衬底上经适当设计外延层结构的 InGaP/InGaAs PHEMT 很容易制成“增强型”器件。

3) 增强型 HEMT 增强型 HEMT 是一种栅压为零偏置或正偏置就可以关断漏电流的器件。它只需要单个正电源即可工作而不需要提供负电源, 因此很受用户的欢迎。

要想获得增强型 HEMT, 可以采取以下几点措施。①减小栅极与沟道的距离, 以加强栅对沟道中载流子的控制作用。②适当降低势垒层的掺杂浓度, 以便减小沟道中载流子密度。但减小太多会使跨导降低。③选择具有较高肖特基势垒高度的金属 (例如 Ti/Pt/Au 和 Pt/Al 等), 以便该栅极肖特基势垒所形成的自建场在不加偏压时即可将沟道的载流子耗尽, 而使器件在零偏时就可截止。④短沟道效应对制备增强型 HEMT 不利, 因此, 在设计外延结构和器件结构时应考虑该因素, 减薄沟道层厚度、外延高势垒的缓冲层使电子牢牢地被限制在很窄的势阱中, 可以减小短沟道效应的影响。

制备增强型 HEMT 必须有很好的阈值控制。如上一段所述, 在外延层结构中生长一薄层 InGaP 或高 Al 组分的 AlGaAs 作为凹槽腐蚀截止层能很好地控制阈值, 为制备性能可重复的增强型 HEMT 打下了基础。

4) 欧姆接触的研究 HEMT 源漏区的欧姆接触电阻对器件的高频特性影响很大。因为在共源电路应用时, 源电阻在器件内部可以起负反馈的作用, 漏电阻会增加集电极 RC 时间常数, 因此, 不良的欧姆接触会引入寄生电阻, 从而降低器件的频率特性。

为了获得良好的欧姆接触, 需要将 GaAs 材料的源漏区表面重掺杂 (例如掺杂浓度达  $5\times 10^{18}/\text{cm}^3$ ), 以增加隧穿电流。此外, 还要选择合适的合金金属 (例如 AuGeNi/Au)。更有效的方法是在 GaAs 表面通过分子束外延引入一层 InGaAs 薄层或在蒸发 AuGeNi 合金金属前, 先蒸发一层极薄 ( $5\text{ nm}$  左右) 的金属 In, 使接触势垒降低, 从而减小接触电阻。用这种方法可以使 GaAs HEMT 的源漏接触电阻率由一般的  $(3\sim 5)\times 10^{-6}\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  下降到  $(1\sim 5)\times 10^{-7}\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。更令人感兴趣的是, 当 GaAs 表面有一层  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  薄层后, 人们可以选择 WSi 或 Ti/Pt/Au 等作为源漏金属, 可以不用加温合金即可获得良好的欧姆接触, 这即所谓的“非合金欧姆接触”。

5) 缓冲层 (buffer) 的应用 缓冲层是指夹在衬底与沟道层之间的厚度约数百纳米至  $1\text{ }\mu\text{m}$  左右的外延层, 它有减少位错、改善外延质量的作用。初期, GaAs HEMT 的缓冲层也是 GaAs, 但这种结构的 HEMT 器件衬底漏电不可忽视。为了解决这一问题, 后来多采用超晶格量子阱结构的缓冲层, 它可用宽带隙半导体材料在沟道下面形成一个高势垒层, 阻挡沟道中的电子进入衬底, 从而降低了器件的衬底漏电。更有意义的是这种量子阱结构的缓冲层可以利用来作为两种不同晶格材料外延生长的过渡层, 使应力在该层材料中释放, 从而减少沟道等有源层材料内的应力, 不影响有源层的晶格完整, 达到提高迁移率和器件频率特性的目的。例如, 在 GaAs 材料 (晶格常数为  $0.565\,325\text{ nm}$ ) 上外延生长 InP 和  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  (晶格常数为  $0.586\,87\text{ nm}$ ) 的材料, 制成变晶格高电子迁移率晶体管 (MHEMT)。其频率特性可显著得以提高。

6)  $\delta$  掺杂的引入 在 HEMT 的势垒层区靠近沟道一侧掺入一层极薄的 (约  $5\text{ nm}$  以内) 高浓度杂质, 而替代早期在势垒区的均匀掺杂。这一极薄层称作  $\delta$  掺杂层, 也叫“平面掺杂层”。一般  $\delta$  掺杂层的面密度为  $5\times 10^{12}/\text{cm}^2$  或更高。 $\delta$  掺杂较均匀可以获得更高的沟道电子浓度, 器件跨导也会有



所提高。

为了提高沟道中的电子浓度,采用在沟道的上下两侧的势垒外延层中均生长带有 $\delta$ 掺杂的势垒层,这叫做“双 $\delta$ 掺杂”。该结构能提高沟道中电子的浓度。适当设计上下两层 $\delta$ 掺杂的面密度之比,还可以提高器件的线性度。

7) 电子束曝光和T形栅 栅长在亚微米以下的HEMT器件的截止频率 $f_c$ 与栅长成反比。因此,缩短栅长成为提高HEMT等场效应器件频率特性的最有效的方法之一。实现深亚微米栅和纳米栅的光刻手段有远紫外光刻、电子束光刻、X射线光刻、离子束光刻、极端远紫外(EUV)光刻等手段。目前最实用且分辨率最高的是电子束光刻,用它研究成功的最细的HEMT栅长已短达25 nm。

但随着栅长的缩短,栅极金属上的串联电阻也随之增加,致使栅极的RC时间常数增大,器件频率的提高受到制约。为了克服缩短栅长带来的这一问题,目前广泛采用的办法是用电子束曝光结合“三层胶”工艺技术,制备出剖面似T形(或蘑菇型)的栅金属,显著地减小了栅极串联电阻。在深亚微米和纳米栅HEMT器件制造中,T形栅已成为确保器件高频特性必不可少的常规结构,如图7.5-5所示。

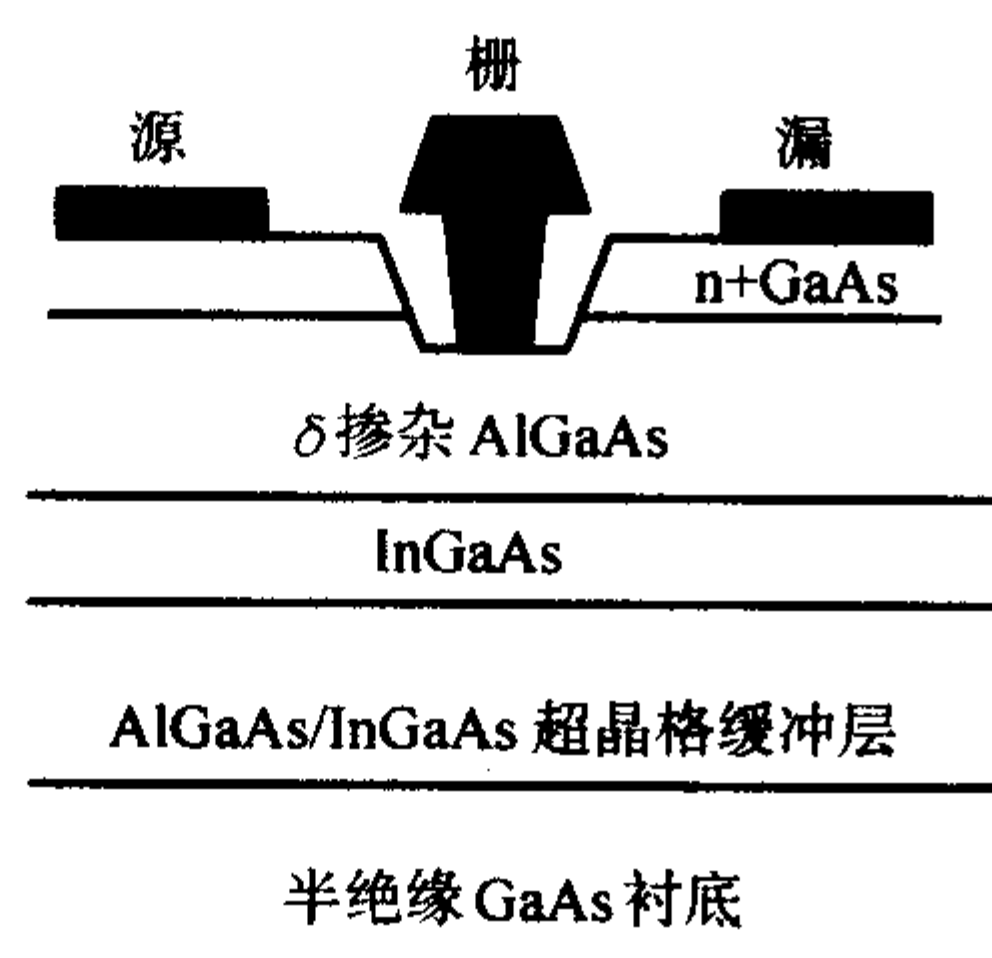


图 7.5-5 T形栅结构示意图

8) HFET(异质结场效应晶体管) 广义而言,凡是由禁带宽度不同的异质材料构成的场效应晶体管均可称为HFET。HEMT也包含在内。但业界有学者常将在沟道中掺杂的异质结场效应晶体管叫做HFET,而将沟道不掺杂的异质结场效应晶体管叫做HEMT,以示区别。两种说法均存在,读者应主要注意其实际外延结构。

例如,为了提高MESFET的阈值可控性和减少衬底漏电,也有采用分子束外延方法在AlGaAs缓冲层上生长掺杂沟道层来制作MESFET的(如图7.5-6),因为它的沟道与缓冲层是异质结,故也被称作HFET。还有在沟道中间掺杂而在上下两边不掺杂的复合沟道结构的HEMT,也被称作HFET。

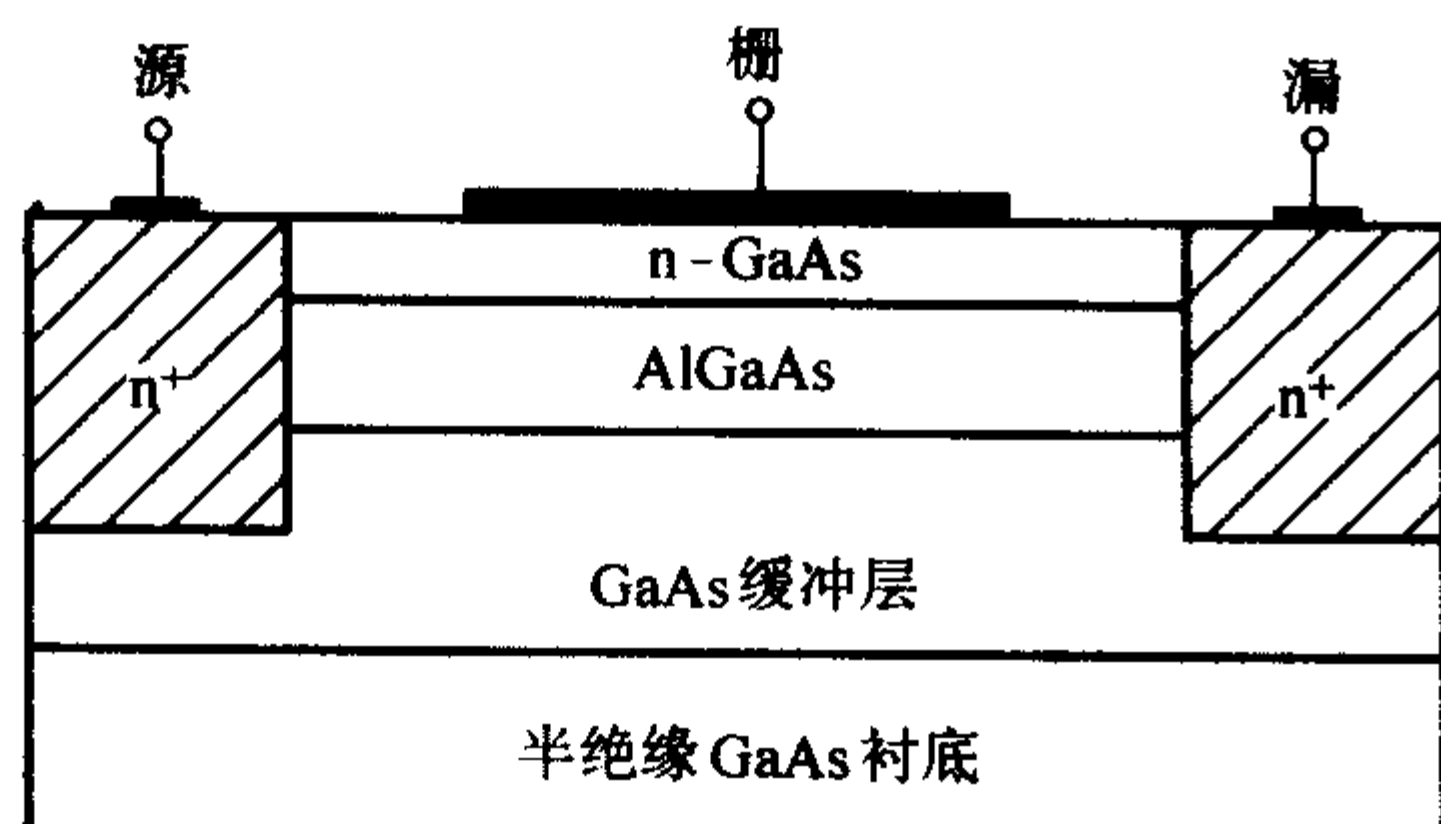


图 7.5-6 GaAs HFET结构示意图

### 1.3 InP HEMT 器件

InP材料(禁带宽1.34 eV)具有迁移率高、击穿场强

高、热导率高等优点。它的电子饱和和漂移速度高于GaAs,如图7.5-7所示。特别是它的晶格常数(0.356 nm)与 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 晶格匹配,因此,在InP衬底上可外延 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 作为沟道。而InGaAs中的电子迁移率可达约 $13800 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ,高于GaAs的电子迁移率 $[9200 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})]$ 。因此,InP HEMT较GaAs HEMT有更高的工作频率和更低的噪声。

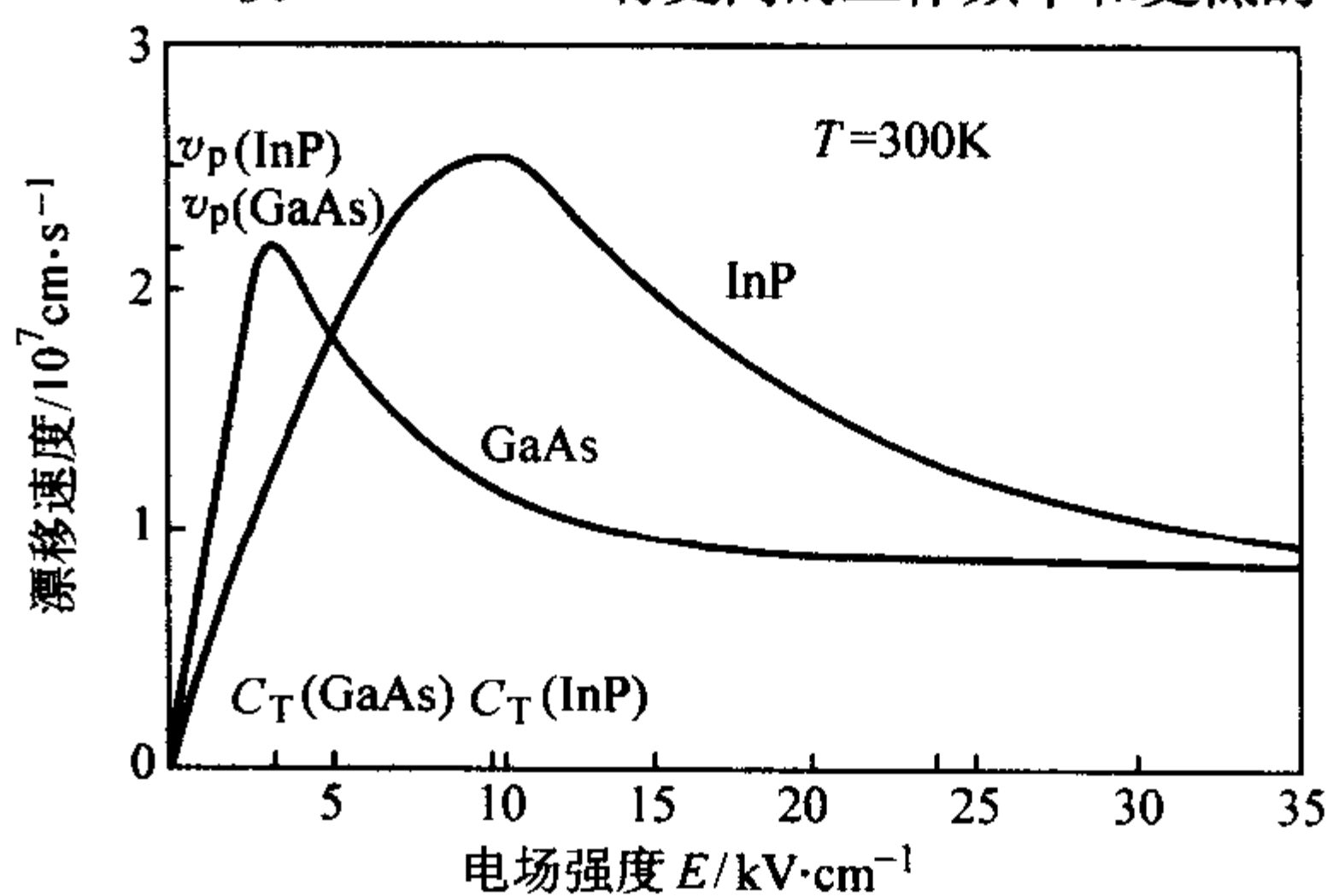


图 7.5-7 InP 和 GaAs 电子饱和漂移速度与电场强度的关系

#### (1) InP HEMT 的基本结构

典型的InP HEMT的结构如图7.5-8所示,在InP衬底上外延一层约300 nm的 $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$ 缓冲层,然后,外延15 nm左右的 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 沟道,再外延3 nm的 $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$ 隔离层、 $\delta$ 掺杂层(面密度约为 $5 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ )和20 nm左右的 $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$ 势垒层,最后外延10 nm左右掺杂浓度为 $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 的 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 帽层。

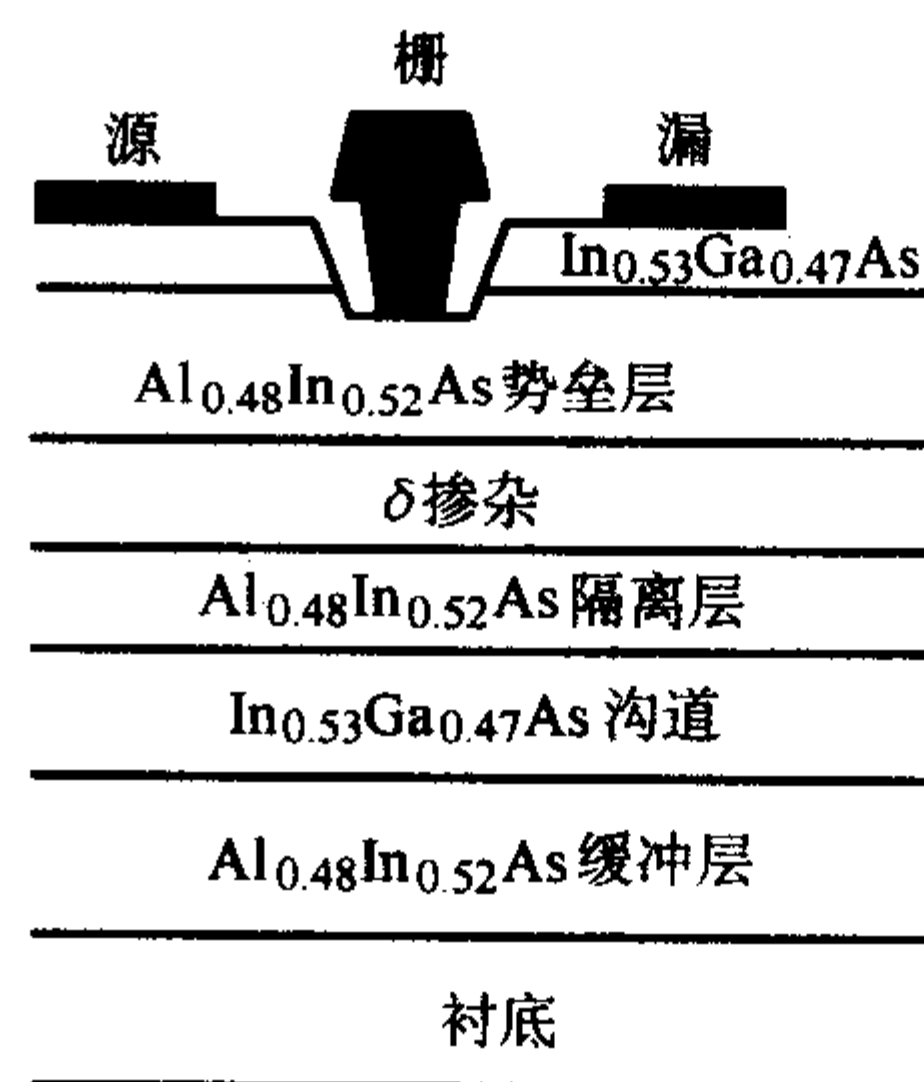


图 7.5-8 InP HEMT 结构

#### (2) InP HEMT 的制造步骤

同GaAs HEMT的制造步骤基本相同,先光刻、腐蚀器件隔离区,再光刻源漏、蒸发AuGeNi/Au、剥离、合金形成源漏欧姆接触,然后光刻栅槽,腐蚀栅凹槽,蒸发Ti/Pt/Au,剥离后表面淀积SiN等介质进行钝化,刻蚀出压焊引线孔,完成InP HEMT的制造。

(3) PHEMT(Pseudomorphic High Electron Mobility Transistor, 赝配高电子迁移率晶体管)

它是外延层晶格常数与衬底晶格常数相近而并非完全匹配的一种高电子迁移率晶体管。例如,在InP衬底上外延生长的沟道In组分 $x$ 大于0.53的 $\text{AlInAs}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  HEMT器件。由于其晶格常数大于InP衬底的晶格常数,两者是不匹配的。这种器件外延层内部存在着压应力,但因该 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的厚度很薄,没有超过“临界厚度”,故晶格仍可保持完整,而不会产生位错和缺陷。

在PHEMT的赝配沟道层厚度不超过临界厚度的情况下,In的组分越高,沟道中的电子迁移率越高,使得电子渡越沟道的时间越短,源栅之间的串联电阻也越小。因此,沟道In组分高( $x > 0.53$ )的PHEMT比沟道In组分是匹配( $x =$



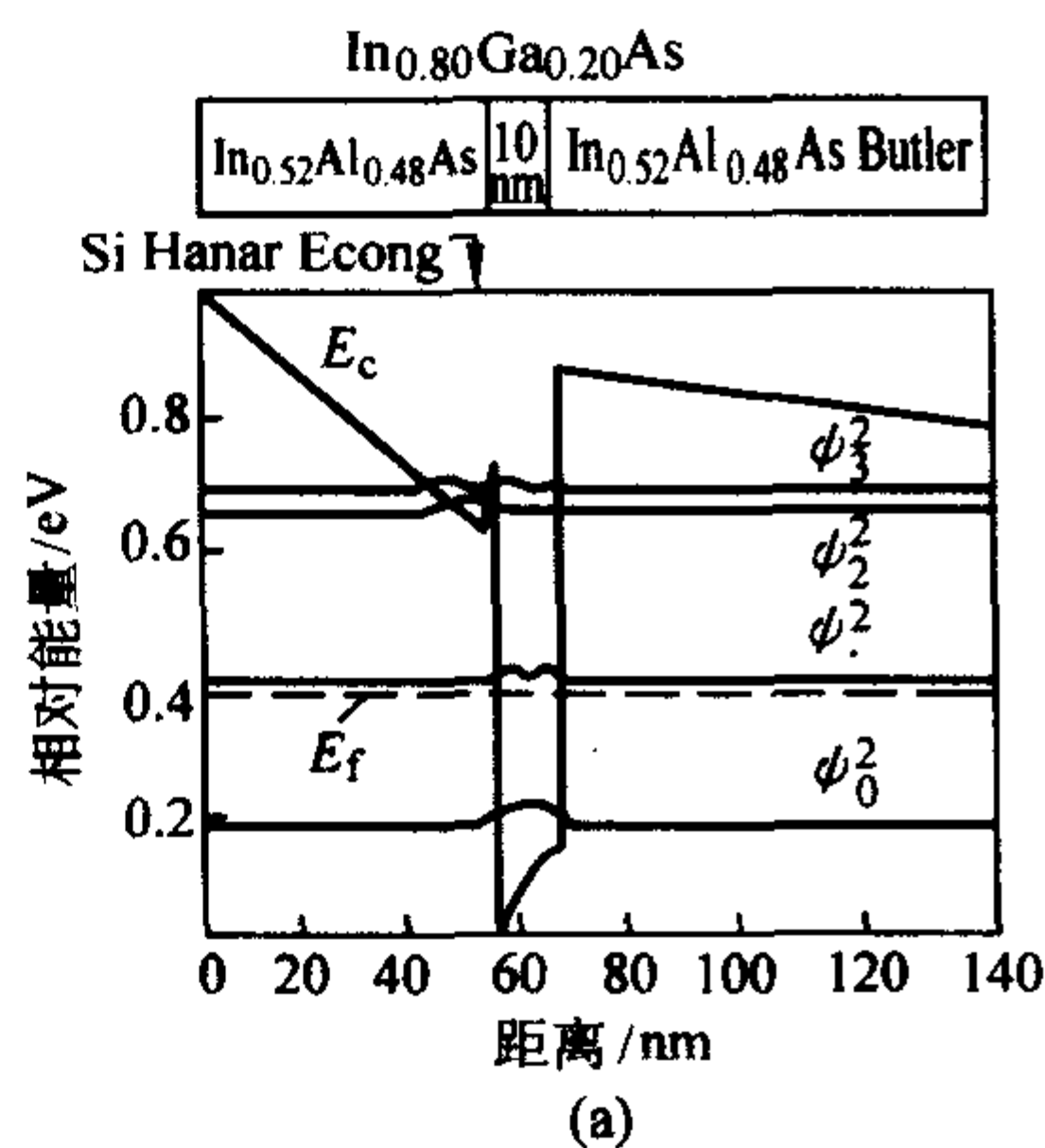
0.53) 的 HEMT 具有更高的频率特性。

#### (4) 几种改进的 InP PHEMT 结构

沟道迁移率对器件的高频及低噪声特性影响极大, 因此, 许多报道都是针对匹配 HEMT 沟道的不同设计。其中, 核心的问题是如何增加沟道中的 In 含量而又不引起晶格弛豫、不产生位错缺陷。

在已有报道中, 有代表性的沟道设计有以下几种。

1)  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  均匀沟道 Nguyen 等人报道了  $x=0.8$  的  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  外延结构, 沟道宽度仅有 6 nm。栅长为 50 nm,



$f_T$  达到 340 GHz。

2) 缓变沟道 M. Wojtowicz, R. Lai 等报道了在外延沟道层时, 让沟道中的 In 组分从接近缓冲层的 0.6 逐渐变到 0.8, 然后再外延宽禁带的势垒层。

这种结构的特点是“临界厚度”可以更宽一些 (10 nm), 这样, 可以更好地将电子限制在势阱中, 从而增加沟道中电子的密度。因此, 器件的跨导和频率得以提高, 在栅长为 0.1  $\mu\text{m}$  的情况下, 跨导达 1550 mS/mm, 频率  $f_T$  达到 305 GHz,  $f_{\text{max}}$  达到 340 GHz。其结构和跨导示意图如图 7.5-9。

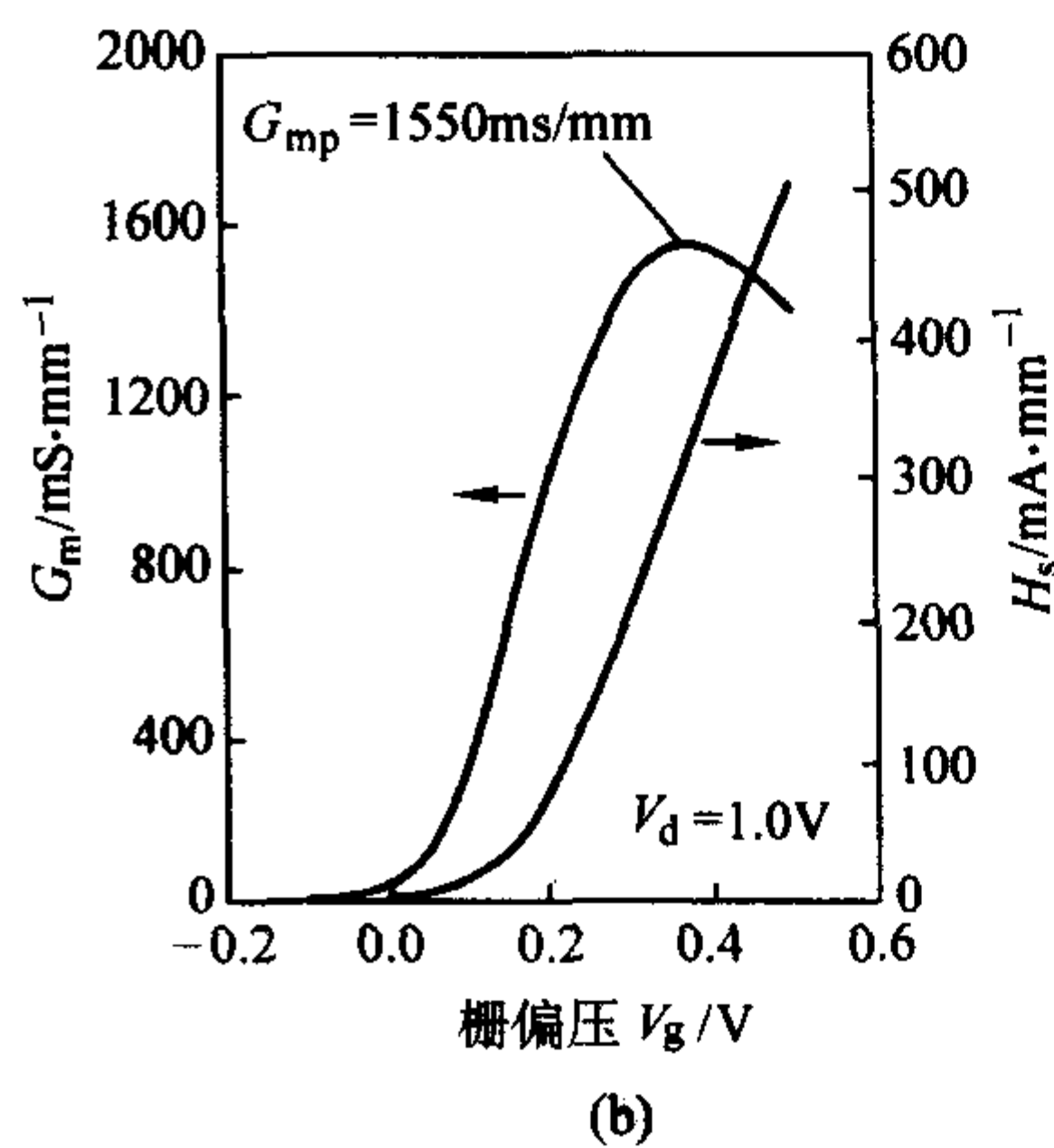


图 7.5-9 In 组分缓变的 PHEMT 的能带图 (a) 和器件跨导 (b)

另一种 In 组分渐变的沟道设计是沟道中间 In 组分最高, 而两边渐低。它可使处于中间深阱中的电子离  $\delta$  掺杂层较远, 以减小  $\delta$  掺杂层中的电离施主对沟道中电子的散射。

3) InAs 沟道 在  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  沟道中间夹一层极薄 (仅有 4 nm) 的 InAs 层, 即 In 的组分为 1, 具有这种外延结构的 InGaAs 层的迁移率可达到  $12\,500\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。

4) InP 功率 HEMT 由于窄带半导体的增强碰撞离化效应, 具有 InGaAs 窄带半导体沟道的 HEMT 器件的击穿电压较低。此外, 器件的输出电导和 Kirk 效应也会增加。为了克服这些弱点, 在沟道中生长 InP 与 InGaAs 两种材料, 形成“复合沟道”是一种有效的办法 (见图 7.5-10)。由于 InP 击穿场强高, 离化阈值能为 1.69 eV, 而 InGaAs 的离化阈值能只有 0.92 eV, 因此, 该结构栅漏反向击穿电压提高, 且漏电减小, 输出电导小。用这种方法已可使栅极反向击穿电压由原来的 5 V 提高到了 8 V。复合沟道 HEMT 能提高输出功率。

在低源漏电压下, 电子被集中在 InGaAs 沟道中, InGaAs 在低场下的高电子迁移率和高饱和漂移速度的优势可以充分发挥; 在高电压下, 沟道中部分能量高的电子进入 InP 沟道层, 由于 InP 有着高的饱和漂移速度, 因而, 电子在 InP 中的漂移不会影响器件优良的高频特性。

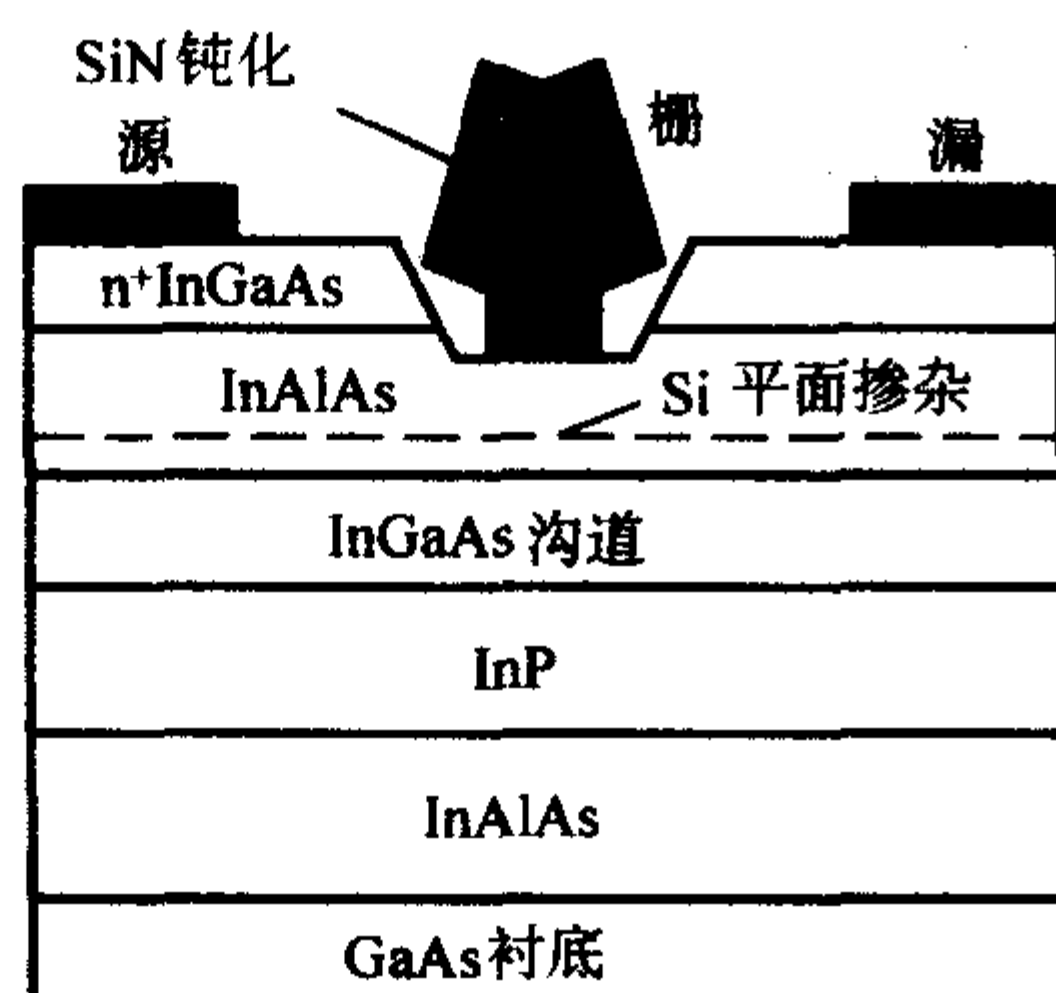


图 7.5-10 复合沟道 InP HEMT 的结构示意图

5) 增强型 HEMT InAlAs 具有较低的势垒高度, 因此限制了 InP HEMT 的应用。为了克服这一缺点, 提高栅极肖特基二极管的势垒高度是实现增强型器件的途径之一。K. Inoue 研究指出, Pt 与 InAlAs 接触势垒高度 (0.725 eV) 比 Ti/Pt/Au 的势垒高度 (0.655 eV) 高, 但 Pt 在 350°C 会与 InAlAs 发生反应, 致使 HEMT 的阈值漂移。N. Harada 等人利用薄的 Pt/Ti/Pt/Au 做栅金属, 350°C 退火, 基本解决了这一问题。研制成功增强型的 InP HEMT。另一种制备增强型 HEMT 的方法是提高 InAlAs 中 AlAs 的组分, 从而提高势垒高度 (可由 0.6 eV 提高到 0.9 eV)。

InP PHEMT 的高频特性是卓越的。采用  $L_g = 25\text{ nm}$  纳米栅,  $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}/\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}$  PHEMT 的截止频率  $f_T$  达到 562 GHz, 最高振荡频率  $f_{\text{max}}$  达到 600 GHz。

InP HEMT 是目前噪声最低的固态有源器件。毫米波高端 (例如 3 mm 波段) 低噪声放大器、混频器、开关等电路是其最好的用武之地。已报道的 155GHz 三级单片 LNA 噪声系数达到 5.1 dB 就是一个例证。

### 1.4 MHEMT (Metamorphic High Electron Mobility Transistor, 变晶格高电子迁移率晶体管)

MHEMT 是在 GaAs 衬底材料上外延生长具有另一种晶格常数的有源层材料 (例如 InP 或  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ) 而制成的高电子迁移率晶体管。由于这种器件生长在 GaAs 衬底上, 克服了 InP 衬底材料昂贵和加工时易碎的缺点; 而它以 InP/InGaAs 为有源层, 又使它具有了与 InP HEMT 器件相近的高电子迁移率的优点, 因此, 是一种极具实用价值的毫米波器件, 很受人们的重视。

目前, 不仅有许多耗尽型的 MHEMT 的研究报道, 增强型 MHEMT 也已研制成功。例如, M. Boudrissa 等人报道的增强型 MHEMT: 首先采用 400°C 低温先外延 In 组分由 0.01% 渐变到 43% 的 InAlAs 缓冲层, 然后升温至 500°C, 连续外延 0.3  $\mu\text{m}$  的  $\text{In}_{0.33}\text{Al}_{0.67}\text{As}$  (此处 AlAs 组分为 0.67, 比常规的 0.48 高! 肖特基势垒高, 容易获得增强型 HEMT), 接着生长  $\text{Ga}_{0.66}\text{In}_{0.34}\text{As}$  有源层、5 nm 的隔离层、20 nm 带  $\delta$  掺杂的肖特基势垒层以及



10 nm 的帽层。器件的漏栅击穿电压可达 -16 V； $V_{DS} = 3.5\text{ V}$ ；10 GHz 下，输出功率密度为 110 mW/mm，肖特基二极管反向漏电流仅 10 nA。其  $I$ - $V$  特性如图 7.5-11 所示。

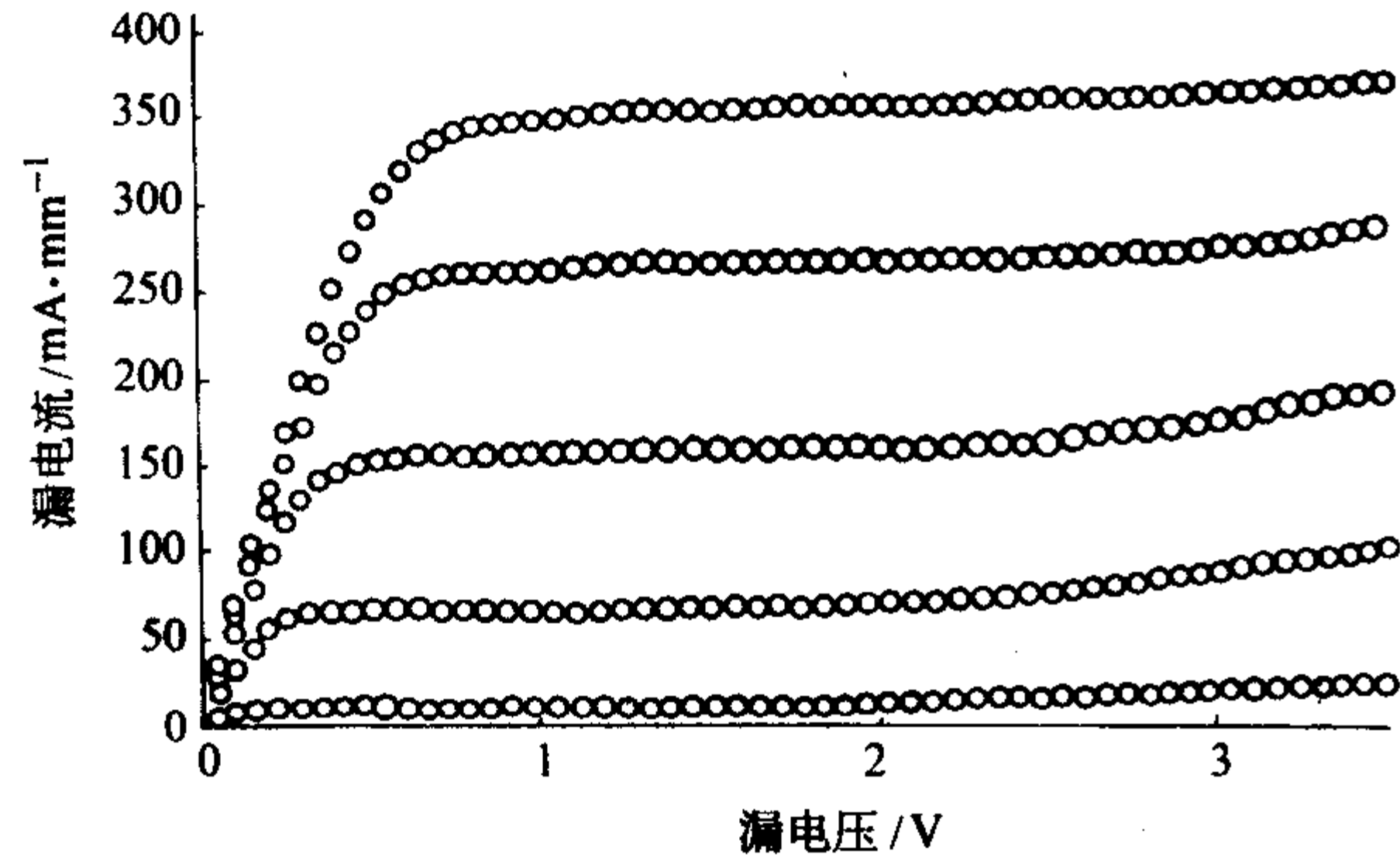


图 7.5-11 增强型 MHEMT 直流  $I$ - $V$  特性曲线  
其栅极尺寸为  $0.5 \times 100\text{ }\mu\text{m}$ 。栅压最大值是 0.6 V，  
栅压补偿为 0.2 V

Bok-Hyung Lee 等人报道了采用  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  的 InGaAs/InAlAs/GaAs MHEMT ( $f_T = 189\text{ GHz}$ ； $f_{\max} = 334\text{ GHz}$ ) 研制成功两级宽带 W 波段放大器。在 75 ~ 100 GHz 范围内， $S_{21}$  增益为 10.1 dB。其结果可以与 InP HEMT 的结果媲美，可见 MHEMT 在高频电路的应用潜力很大。并且，它的衬底材料比 InP 便宜，加工技术也较成熟，因此，在高频领域的市场竞争中将是具有优势的。

MHEMT 的有源层与衬底有着很大的晶格失配，应力很大。通过缓冲层中晶格常数的逐渐过渡和应力的分散，使有源层晶格仍可保持完整。但当片子逐渐变大和大功率应用中热应力加大时，其可靠性究竟如何，还是值得进一步关注并加以研究的问题。

1.5 InAs HEMT

InAs 是窄禁带 (0.354 eV) 化合物半导体材料，它具有比 GaAs、InP 材料更高的电子迁移率 [ $33\text{ }000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ] 和饱和漂移速度 ( $2 \times 10^8\text{ cm/s}$ )，因此，以它作为沟道材料

研制更高频率的 HEMT 是很有潜力的。它的不足之处是材料击穿场强低，致使器件的击穿电压低。但人们对它的研究仍在不断进行。

J.B.Boos 等人报道了研制成功的  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  栅具有 InAs 子沟道的 AlSb/InAs HEMT (图 7.5-12)，获得了 850 mS/mm 的跨导， $f_T = 180\text{ GHz}$  (扣除压焊点等寄生电容影响， $f_T$  为 250 GHz)。AlSb/InAs HEMT 是用分子束外延 (MBE) 方法在半绝缘 (100) GaAs 衬底上首先生长一层  $2.5\text{ }\mu\text{m}$  非掺杂的 AlSb 缓冲层，该层可缓解有源层与衬底达 7% 的晶格失配。再外延如表 7.5-1 中所示的有源层。有源区的能带如图 7.5-12 所示。在 12.5 nm 的 AlSb 上面有 1.2 nm 的掺杂 InAs 层，它上面宽禁带的 1.2 nm 的 AlSb 和 InAlAs 层使掺杂层中的电子被限制在几个 InAs 量子阱中，形成导电沟道。p 型 GaSb 的引入是为了阻止碰撞电离产生的空穴进入缓冲层，而使它流向源极。该 HEMT 材料的迁移率达到了  $20\text{ }000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ；载流子浓度为  $1.9 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ 。制造中，用 Pd/Pt/Au 作为源漏合金金属；用 Cr/Au 金属形成肖特基栅。从器件的  $I$ - $V$  特性来看，除了击穿电压只有约 0.8 V 以外，其他特性均是正常的。

表 7.5-1 InAs HEMT 的外延结构

|   |
|---|
| InAs 2 nm                                   |
| In <sub>0.4</sub> Al <sub>0.6</sub> As 4 nm |
| AlSb 1.2 nm                                 |
| InAs (Si) 1.2 nm                            |
| AlSb 12.5 nm                                |
| InAs 10 nm                                  |
| AlSb 3 nm                                   |
| InAs 4.2 nm                                 |
| AlSb 50 nm                                  |
| p-GaSb (Si) 10 nm                           |
| AlSb 2.5 $\mu\text{m}$                      |
| Si GaAs 衬底                                  |

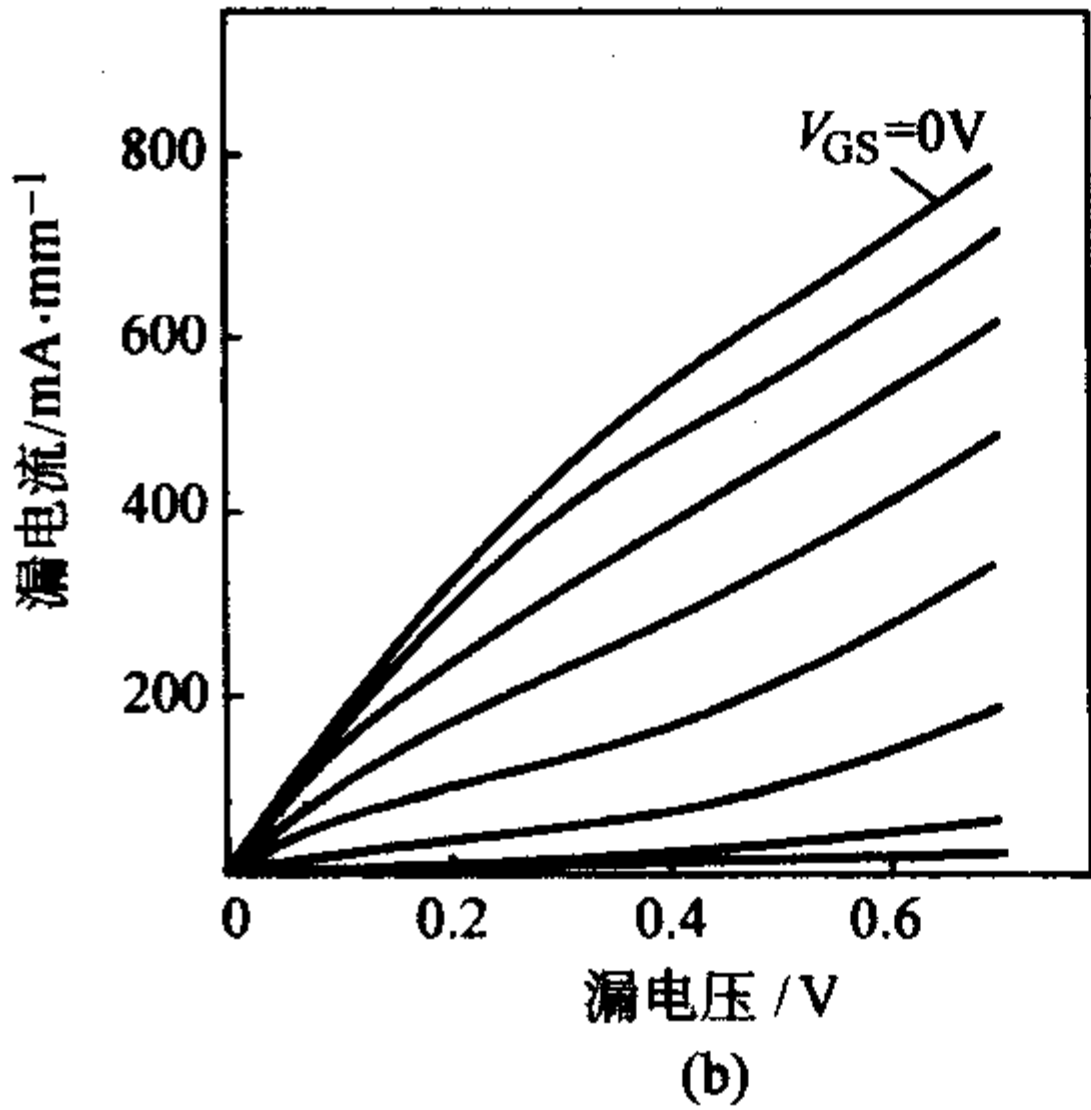
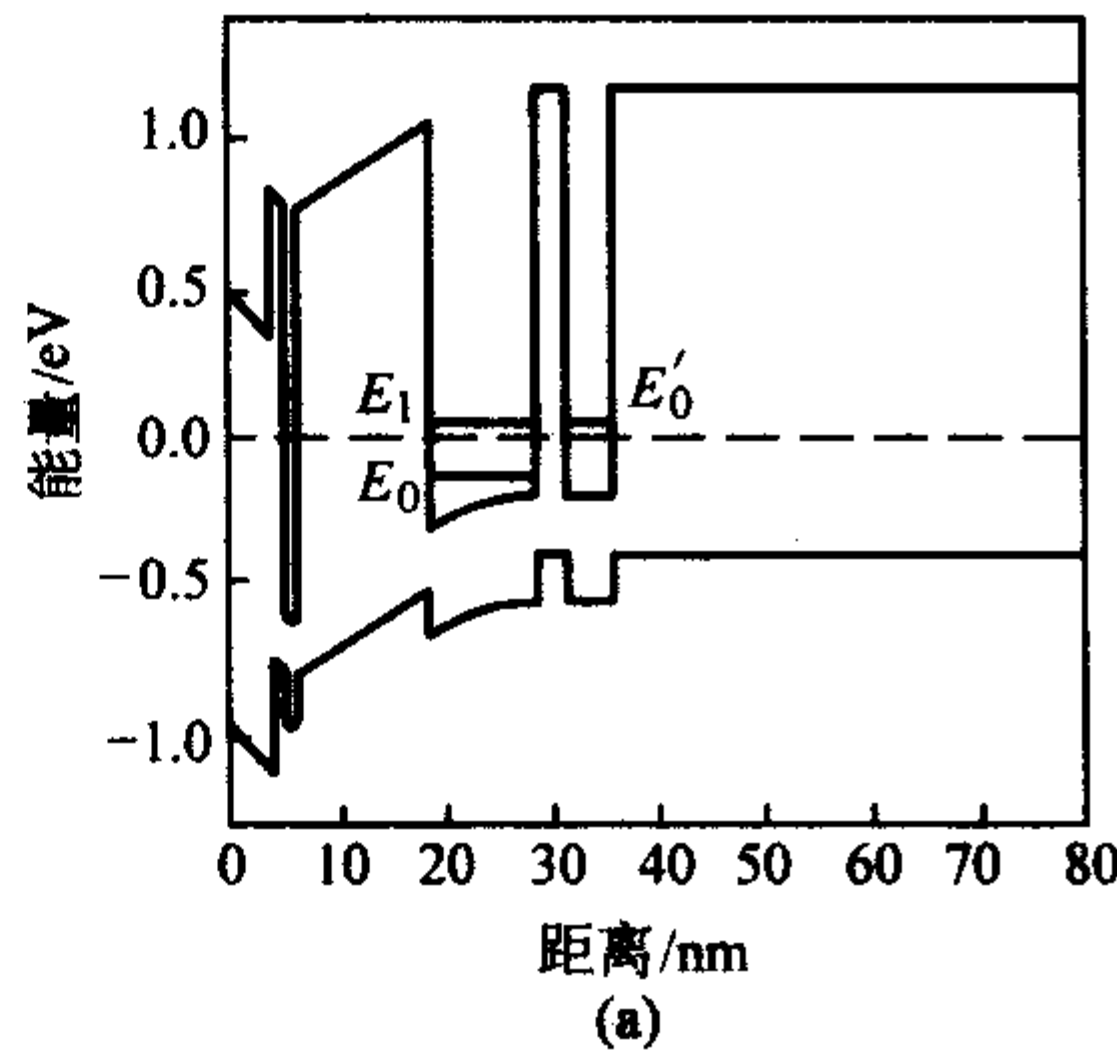


图 7.5-12 InAs HEMT 的能带 (a) 和  $I$ - $V$  特性 (b)

1.6 GaN HEMT

GaN 材料是一种宽禁带 (3.49eV) 半导体，从表 7.5-2 中各种半导体材料的电学参数的对比中可以看出它具有电子饱和漂移速度快 ( $2.7 \times 10^7\text{ cm/s}$ )、临界击穿场强高 (3.3 MV/cm)、二维电子气密度高 ( $20 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ )、热导率高 ( $> 1.7\text{ W/cm}\cdot\text{K}$ ) 等特点。因此用它制成的 AlGaN/GaN HEMT 器件特别适合在微波大功率电路、高温和高电压下应用，是未来通讯、雷达、卫星直播、精确制导等国民经济和国防现代

化建设的核心元器件。

表 7.5-2 不同半导体材料固有特点的比较

| 项目   | Si<br>(—) | GaAs<br>(AlGaAs/<br>InGaAs) | InP<br>(InAlAs/<br>InGaAs) | 4H<br>SiC<br>(—) | GaN<br>(AlGaN/<br>GaN) |
|--|-----------|-----------------------------|----------------------------|------------------|------------------------|
| 禁带宽度/eV  | 1.1       | 1.42                        | 1.35                       | 3.26             | 3.49                   |
| 电子迁移率<br>$/\text{cm}^2 \cdot (\text{V}\cdot\text{s})^{-1}$ | 1 500     | 8 500                       | 10 000                     | 700              | 2 000                  |



续表 7.5-2

| 项目  | Si<br>(—) | GaAs<br>(AlGaAs/<br>InGaAs) | InP<br>(InAlAs/<br>InGaAs) | 4H<br>SiC<br>(—) | GaN<br>(AlGaIn/<br>GaN) |
|---|-----------|-----------------------------|----------------------------|------------------|-------------------------|
| 电子饱和漂移速度<br>/ $10^7 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$       | 1         | 2.1                         | 2.3                        | 2                | 2.7                     |
| 二维电子气密度<br>/ $\text{cm}^{-2}$                             | NA        | $<4 \times 10^{12}$         | $<4 \times 10^{12}$        | NA               | $20 \times 10^{12}$     |
| 临界击穿场强<br>/ $\text{MV} \cdot \text{cm}^{-1}$              | 0.3       | 0.4                         | 0.5                        | 2                | 3.3                     |
| 热导率<br>/ $\text{W} \cdot (\text{cm} \cdot \text{K})^{-1}$ | 1.5       | 0.5                         | 0.7                        | 4.5              | $>1.7$                  |
| 介电常数  | 11.8      | 12.8                        | 12.5                       | 10               | 9                       |

### 1.6.1 GaN HEMT 的结构及工作原理

GaN HEMT 制造首先是在半绝缘的 SiC 或蓝宝石上外延一层半绝缘的 GaN (约  $2 \mu\text{m}$ )，接着是  $5 \text{ nm}$  不掺杂的 AlGaIn， $12 \text{ nm}$  掺杂的 AlGaIn 和  $10 \text{ nm}$  不掺杂的 AlGaIn。然后进行器件有源区隔离，源漏合金，最后制作栅极并钝化。器件典型结构如图 7.5-13 所示。



图 7.5-13 以 SiC 为衬底的 AlGaIn/GaN HEMT 结构示意图

在上述结构中，由于 AlGaIn/GaN 表面的自发极化和压电效应，在 GaN 一侧会产生高浓度的二维电子气 (2DEG)，形成器件的导电沟道。掺杂的 AlGaIn 层起着施主的作用，进一步增加了沟道中电子的浓度。在掺杂 AlGaIn/GaN 之间插入一层非掺杂 AlGaIn，可以有效地阻挡波函数向 AlGaIn 的渗透，压缩 2DEG 在沟道之中，同时减少电离杂质的散射，有利于提高 2DEG 的迁移率，一般这种结构下的电子迁移率基本上在  $1200 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$  左右。与 GaAs HEMT 一样，在栅极上加输入信号电压控制漏极的输出电流而起到放大作用。

### 1.6.2 GaN HEMT 的特性

GaN HEMT 有较高的工作电压，功率器件可工作于  $42 \text{ V}$ 。 $0.75 \mu\text{m}$  栅长的 GaN HEMT 源栅击穿电压达  $340 \text{ V}$ ；源漏击穿电压达  $140 \text{ V}$ 。该类器件输出功率大，在  $3\text{G CDMA}$  波段已有  $174 \text{ W}$  的功率输出，其单位栅宽的功率密度大约是 GaAs 的 10 倍。蓝宝石衬底上 HEMT 结构的器件，电流密度已经大于  $2.1 \text{ A/mm}$ 。跨导达到  $525 \text{ mS/mm}$ ，可在高达  $300^\circ\text{C}$  的温度下工作。GaN HEMT 的工作频率可覆盖  $2 \sim 40 \text{ GHz}$ 。 $0.25 \mu\text{m}$  栅长的 GaN HEMT 的  $f_T$  已经达到  $85 \text{ GHz}$ ， $f_{\text{max}} = 151 \text{ GHz}$ 。 $0.05 \mu\text{m}$  栅长的 GaN HEMT 的  $f_T$  已经达到  $101 \text{ GHz}$ ， $f_{\text{max}} = 180 \text{ GHz}$ 。这些数据充分显示出 GaN HEMT 在高频和大功率应用方面的巨大潜力。

### 1.6.3 AlGaIn/GaN HEMT 的主要相关参数

#### (1) Johnson 品质因数

Johnson 第一个指出功率和频率特性的限制是材料参数，我们以 MESFET 中的简单推导来认识一下 Johnson 品质因数的意义。输出功率密度由单位栅宽的最大电流电压乘积

决定：

$$P = \frac{I_{\text{max}} V_{\text{max}}}{8} \quad (7.5-1)$$

$$\text{最大击穿电压为: } V_{\text{max}} = \frac{\epsilon L_{\text{eff}} E_{\text{br}}^2}{2qN_D a} \quad (7.5-2)$$

$$\text{最大的电流密度: } I_{\text{max}} = (nd) q v_s \quad (7.5-3)$$

$$\text{功率密度可以写作: } P = \frac{\epsilon_s E_{\text{br}}^2 v_s d}{16} \quad (7.5-4)$$

$$\text{最终得到 } P_{\text{max}} f_T = \frac{\epsilon w g v_s^2 E_{\text{br}}^2}{32\pi} \quad (7.5-5)$$

$P_{\text{max}} f_T$  的数值尽管受其他因素的影响并不一定与功率性能成正比，但却是功率和频率特性折中考虑的一种衡量因素。从图 7.5-14 可以看出，GaN 的高频与大功率综合优值大大高于 Si 和 GaAs 等第一代和第二代半导体材料。

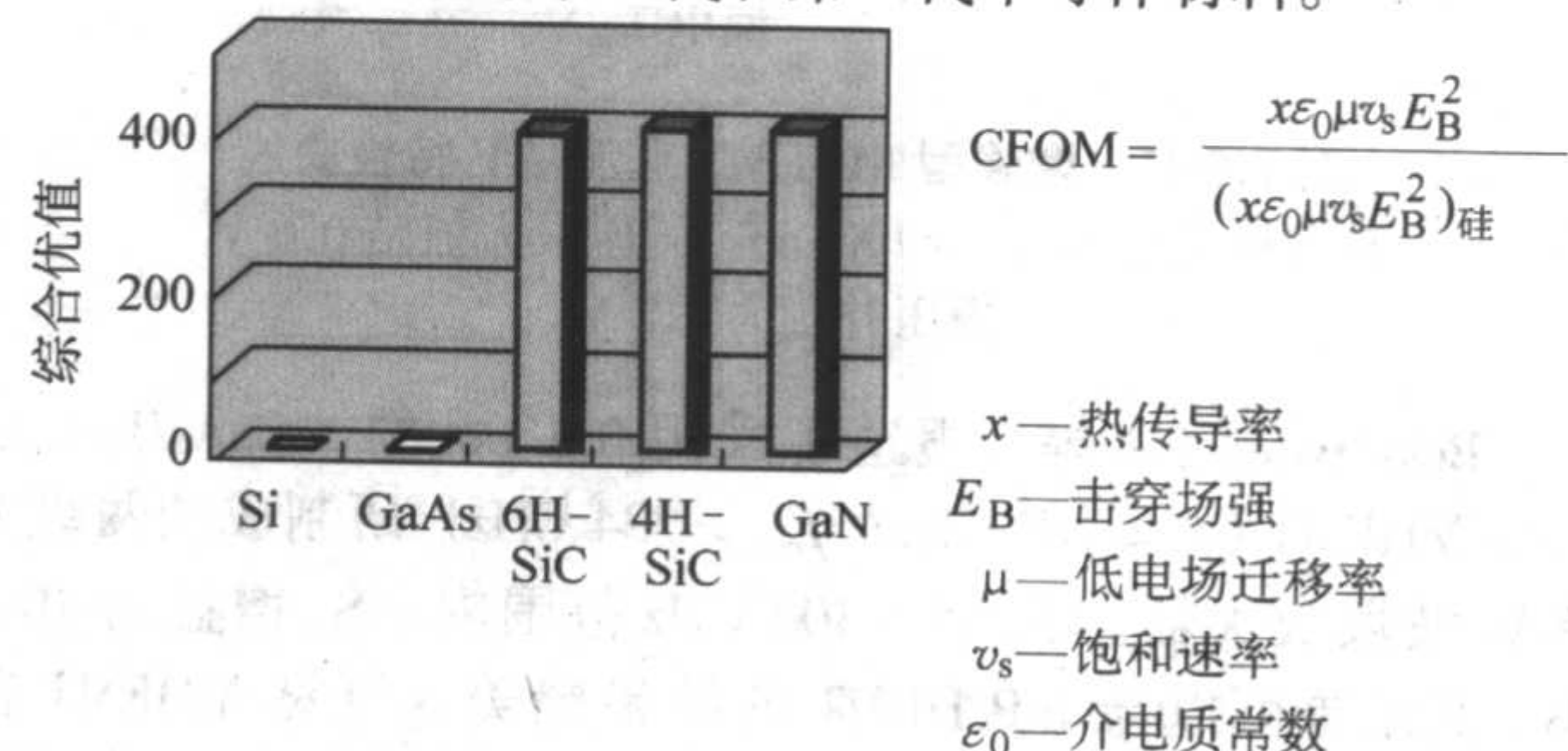


图 7.5-14 GaN 材料的综合优值

#### (2) 截止频率 (电流增益特征频率 $f_T$ )

截止频率是晶体管的短路微分电流增益  $h_{21}$  降为 1 时的工作频率，它是衡量晶体管高速性能的重要因子，近似为  $f_T = \frac{g_m}{2\pi C_{gs}}$ 。截止频率还可近似表示为  $f_T = \frac{v_s}{2\pi L_g}$ ，其中  $v_s$  为载流子的饱和漂移速率， $L_g$  为栅长。要提高截止频率需要增大跨导，减小栅电容和各种寄生电阻。在实际管芯中  $f_T = \frac{g_{mi}}{2\pi C_{gsi}} = \frac{V_{\text{sat}} \eta}{2\pi L_g}$ 。为调制掺杂效率，理想情况下  $\eta = 1$ 。

#### (3) 最高振荡频率 ( $f_{\text{max}}$ )

最高振荡频率是指晶体管的最大功率增益降为 1 时的工作频率。 $f_{\text{max}}$  在估算功率增益时非常有用，这是因为在很大的频率范围内功率增益最大值  $G_p$  满足：

$$G_p = (f_{\text{max}}/f_T)^2 \quad (7.5-6)$$

在  $f = f_{\text{max}}$  时，由  $\text{MAG} = 1$  (其中最大有效功率增益 MAG 是在输入、输出共轭匹配条件下的最大功率增益) 推出

$$f_{\text{max}} = \frac{f_T}{2 \left( \left( \frac{R_g + R_{gs} + R_s}{R_{ds}} \right) + 2\pi f_T C_{gsi} R_g \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (7.5-7)$$

因为通常  $C_{gsi}$  很小，分母中的第二项可以忽略。由上式可见，为了得到高频和高增益，除去采用提高截止频率的方法外，还要减小栅电阻和栅源串联电阻。减小栅电阻的办法有采用 T 形栅或多指结构。

### 1.6.4 AlGaIn/GaN HEMT 制造的关键工艺技术

1) 欧姆接触 欧姆接触是 HEMT 的关键技术，直接影响到器件性能，目前使用比较多的是 Ti/Al 体系以及在此基础上的改进体系，其合金温度常常高达  $800^\circ\text{C}$ 。在高温下，Ti/Al/Ti/Au 合金层的第一层 Ti 与 AlGaIn 中的 N 反应，生成  $\text{TiN}_2$ ， $\text{TiN}_2$  属于良导体，这样同时在 AlGaIn 一侧造就大量的  $\text{N}^+$  空位，相当于重掺杂，在界面处产生的 Ga、Ti 和 Al 的氮化物的三元或四元合金可能是低势垒的接触材料，固态反应也导致了金属/GaN 界面的重掺杂；同时 GaN 中 N 的溢出扩散使界面处起施主作用的 N 空穴增加，这样就加重了这



一区域的电子浓度,因此能形成良好的隧道接触。改进和优化欧姆接触的条件,改善形貌,使接触电阻降低,接触电阻率已经达到  $10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}^2$  左右。

2) 栅金属 肖特基势垒的金属应选择功函数比较大的金属,目前常用的金属有 Pt/Ti/Au、Ni/Au。除了考虑肖特基势垒的高度之外,还要考虑其可靠性的问题,因为在工作状态下,其有源区温度常常高达 200 多摄氏度,甚至更高。为了提高 GaN HEMT 器件的频率特性,采用电子束光刻和 T 形栅金属能获得纳米栅且可降低栅电阻。

### 3) 散热

蓝宝石衬底导热性能差,妨碍了 GaN 器件在大功率下的应用。采用在 AlN 基片上倒扣 GaN HEMT 器件的办法较好地解决了这一问题。另一途径是在 SiC 衬底上制作 GaN HEMT 器件。SiC 的导热性能极其优良,故该法是散热的好办法。此法的缺点是, SiC 衬底材料存在较多的“微管道缺陷”尚待解决,且价格相当昂贵,故目前暂停留在研究阶段。

### 1.6.5 GaN HEMT 发展趋势

从图 7.5-15 中可以看出, GaN 在 10 ~ 40 GHz 范围占据优势地位。

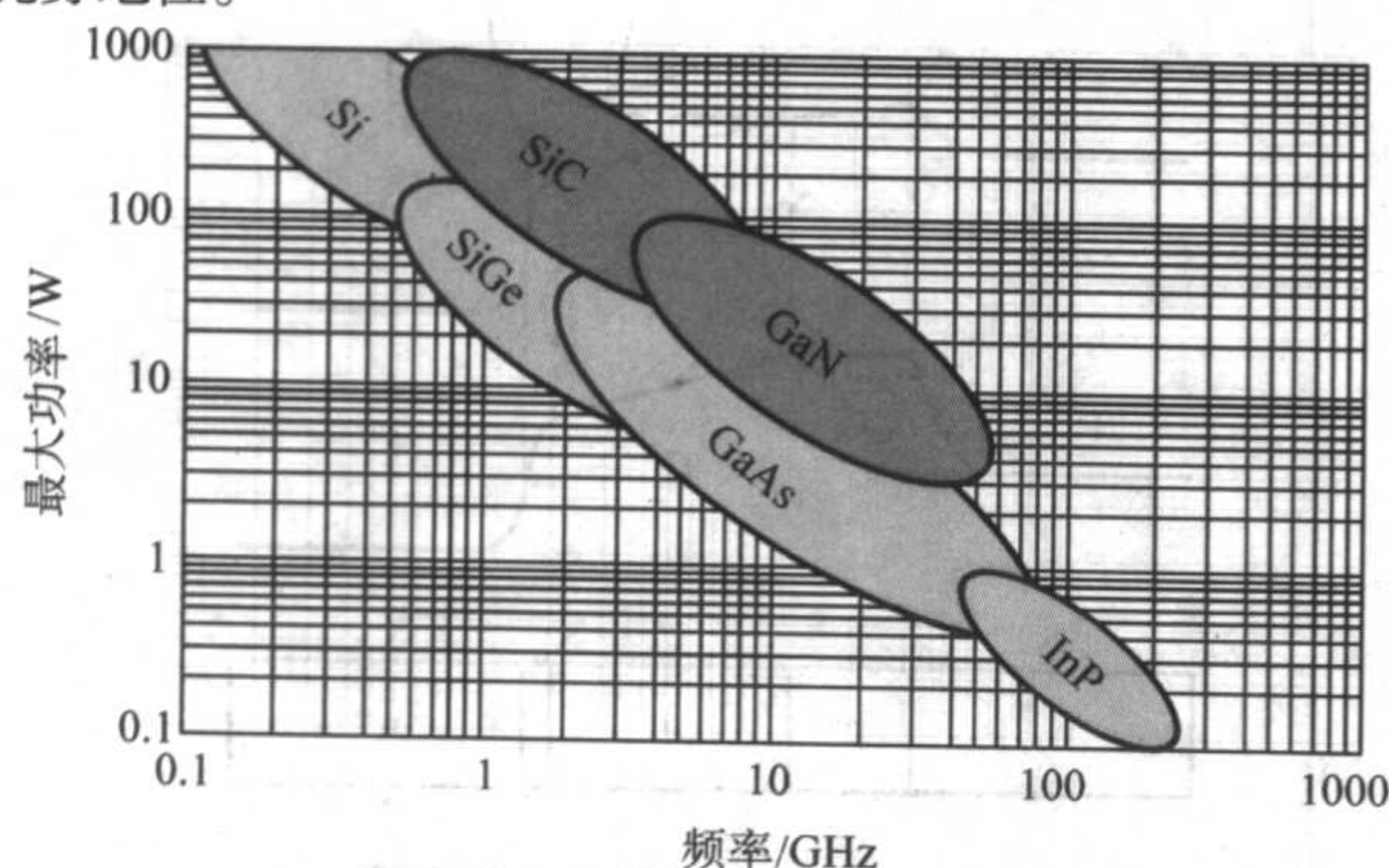


图 7.5-15 各种半导体材料适用频段和功率

在 29 GHz 频率下, 120  $\mu\text{m}$  栅 AlGaIn/GaN HEMT 输出功率密度为 1.6 W/mm, 增益为 6.7 dB, PAE 为 26%, 这一结果表明, GaN 基器件适于 K-band 及其以上频率的高频功率应用和低噪声放大器应用, 可适于商业、军事和空间应用。

最近, Nitronex 公司已在 101.6 mm (4 in) Si 衬底上生长 AlGaIn/GaN HFET 研制出电流密度大于 1 A/mm 的 GaN 器件,

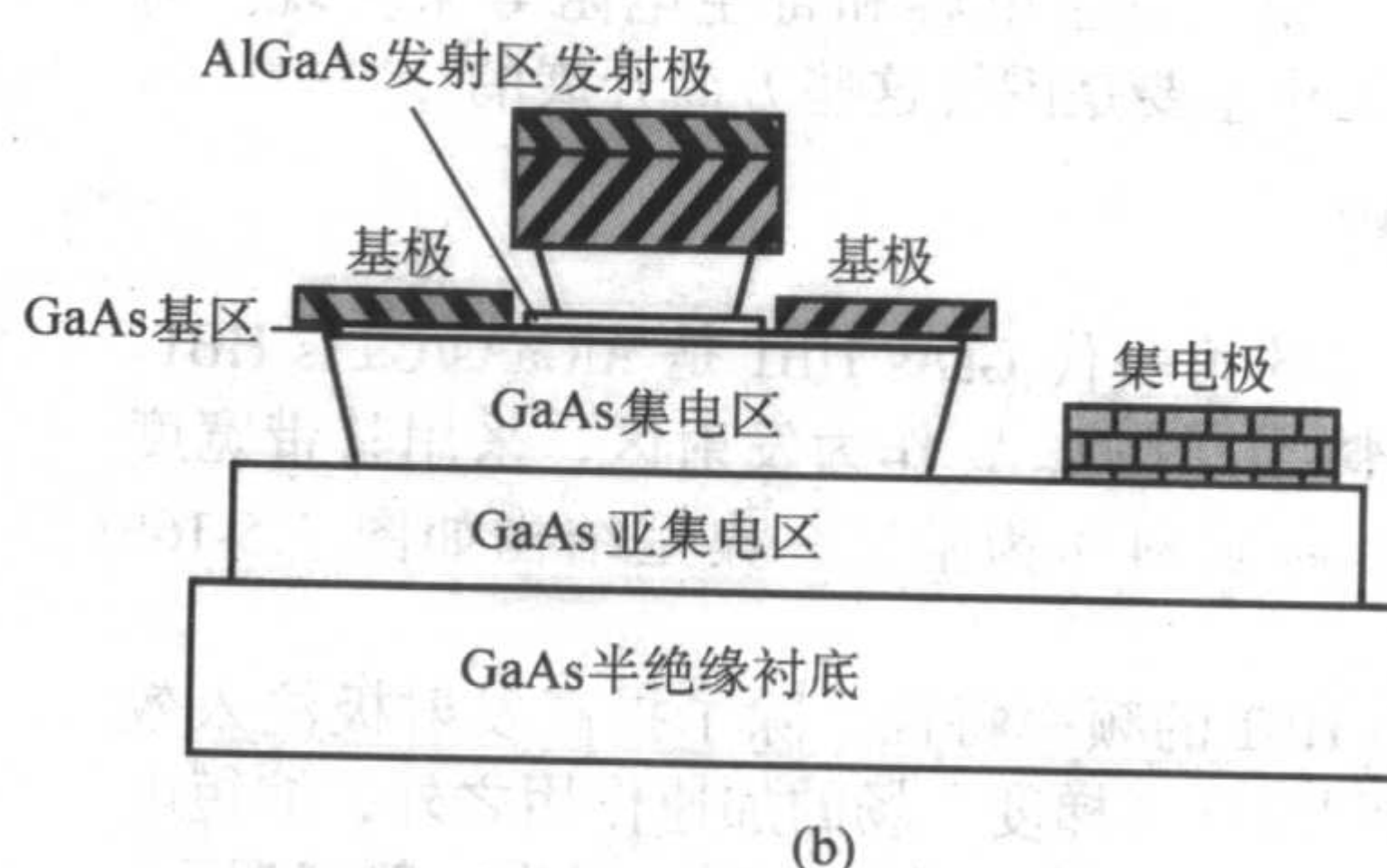
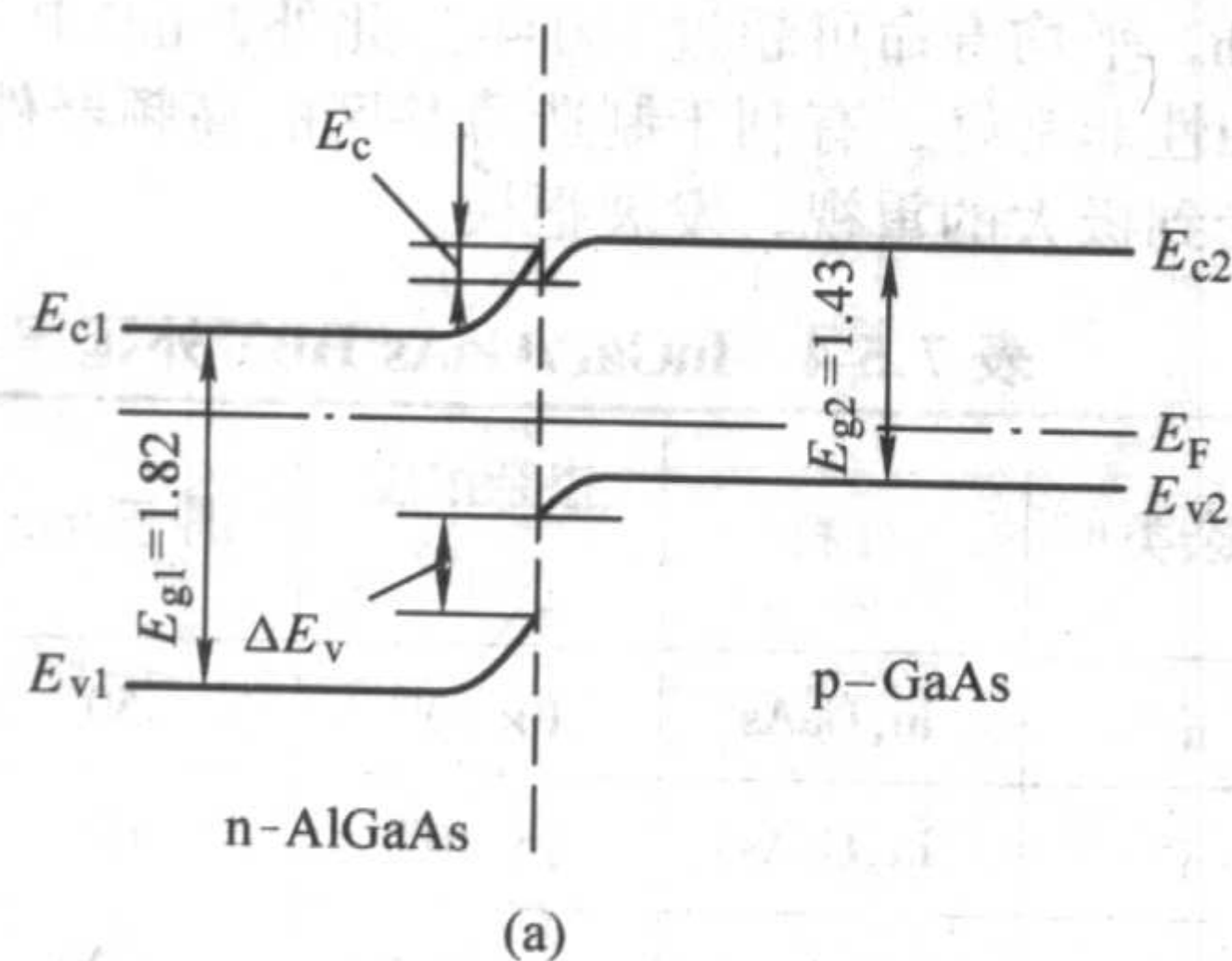


图 7.5-16 GaAs HBT 发射结能带图 (a) 和 AlGaAs/GaAs HBT 结构 (b)

HBT 的电流增益  $\beta$  表达式如下:

$$\beta = \frac{(D_n/D_p) n_e w_e \exp(\frac{\Delta E_g}{kT})}{P_b w_b} \quad (7.5-8)$$

式中,  $D_n$  和  $D_p$  分别为电子和空穴的扩散系数;  $n_e$  和  $w_e$  分别为发射区电子浓度和发射极厚度;  $\Delta E_g$  为发射区和基区禁

带宽度之差, 一般选择异质结材料时, 使其  $\Delta E_g$  大于 250 meV (10 kT);  $P_b$ 、 $w_b$  分别为基区空穴浓度和基区厚度。

其稳定性超过 20 年; 在  $1 \times 6 \text{ mm}^2$  的芯片内研制出栅宽为 75 nm、连续波输出 60 W 的大功率器件; 工作在 2.14 GHz 下, 饱和功率达 138 W。TriQuint 公司研制的 GaN HEMT 功率密度高达 7 W/mm; HRL 实验室在 76.2 mm (3 in) 半绝缘 SiC 衬底上研制出 8 ~ 12 GHz MMIC, 功率达 20 W, 效率为 43%, 不久将转入到 101.6 mm (4 in) 片上制造。

随着军事需求和 3G 通讯市场的扩展, 对功率器件的需求一直在增长。GaN 功率器件将瞄准从民用的数字广播、手机基站、卫星地面站到军用精确制导、空间通讯等广阔领域, 从大功率的 S 波段的舰载雷达到 W 波段的导弹制导雷达, 频谱覆盖 S—W 波段。军用电子器件的工作环境比较恶劣, 大多数情况下为高温、高湿度、高辐射的环境且武器系统的工作频率也逐步升高, 现在很多制导雷达已经工作在 Ka 波段。GaN 器件最高工作温度可达 300℃ 以上, 并具有良好的微波特性和抗辐射能力。在恶劣环境下, GaN 器件在可靠性和寿命方面的优势更为突出。

GaN HEMT 在民用领域, 例如民用移动通信基站、汽车防撞雷达等都是具有应用前景的。尤其是在 Si 上生长 GaN HEMT 成本低, 发展很快, 现已有 101.6 mm (4 in) 的 Si 上 GaN 基片市售, 器件也已接近商业化水平。它有可能在民用市场上成为大功率射频领域竞争力最强的角色。

由于 GaN 晶体的获得非常困难, 目前 AlGaIn/GaN HEMT 的研究主要在蓝宝石、SiC 和 Si 衬底上制作。随着技术的进步, 关键技术的突破, 功率大、散热好、性能最佳的 SiC 衬底上的 GaN 器件将会更加受到关注和得到更快的发展。

目前, GaN HEMT 器件存在电流崩塌现象, 需要进行进一步的基础研究, 提高外延材料质量、优化器件结构和导热设计, 缓解或消除电流崩塌效应也是完全可能的。

## 2 异质结双极晶体管 (HBT)

HBT (Heterojunction Bipolar Transistor) 即“异质结双极晶体管”。它是由宽禁带半导体材料作为发射区、窄禁带半导体材料作为基区构成的双极型晶体管, 例如 AlGaAs/GaAs HBT。如图 7.5-16 所示, 由于这种不同材料构成的发射极结两边的价带具有较大的不连续性, 阻碍了基区空穴向发射区的反向注入, 使得从发射区注入到基区的电子电流与反向注入的空穴电流之比 (注入比) 得以提高, 即发射极注入效率提高, 从而获得了比同质结双极晶体管更大的电流放大系数  $\beta$  和更高的截止频率  $f_T$ 。

与 Si 同质结双极晶体管不同, HBT 发射极注入比主要取决于发射区与基区的带隙差, 而不是掺杂浓度差。因此, HBT 基区的掺杂浓度可以提高, 发射区一侧的掺杂浓度可以



降低, 对  $\beta$  影响不大。其结果不仅使 HBT 的基区电阻降低, 有利于  $f_{\max}$  的提高, 而且它使基区可以做得更薄, 而不易发生 e-c 穿通, 有利于提高 HBT 的高频性能而不降低其击穿电压。此外, 发射区一侧掺杂浓度的降低, 降低了发射结电容, 对提高频率特性也是有利的。

异质结一般采用分子束外延 (MBE) 或金属有机化合物化学气相淀积 (MOCVD) 等方法来实现。为了在外延材料中不引入缺陷及内应力, 通常外延层材料必须与衬底材料晶格匹配。当外延生长失配的材料时, 外延层厚度需要控制在“临界厚度”以内, 否则会引入大量缺陷, 甚至于产生裂纹, 晶体管就会严重漏电, 高频性能也会恶化。

HBT 除了具有好的高频性能以外, 它还具有驱动能力强、电流密度大、芯片面积小、阈值容易控制、重复性好、抗辐照和抗静电能力强、单电源工作等优点。因此, 它在高频和高速电路中应用的固有优势十分突出。

目前, 研究最多又比较成功的是那些由晶格常数相同或相近的材料体系构成的 HBT。这些材料体系是 AlGaAs/GaAs、InGaP/GaAs、InAlAs/InGaAs/InP、InP/InGaAs/InP、InP/GaAsSb/InP、SiGe/Si 等。通常将主流的异质结双极晶体管分为以下几类: GaAs HBT、InP HBT (包括 MHBT)、SiGe HBT 等。

对于表征 HBT 高频特性的最高截止频率  $f_T$  和最高振荡频率  $f_{\max}$ , 可以从以下的经典公式计算出:

$$f_T = \frac{1}{2\pi \left\{ \frac{\eta k T}{q I_C} (C_{je} + C_{jc}) + \frac{X_B^2}{v D_{nB}} + \frac{X_{dep}}{2 v_{sat}} + (R_E + R_C) C_{jc} \right\}} \quad (7.5-9)$$

$$f_{\max} = \sqrt{\frac{f_T}{8\pi R_{bb} C_{jc}}} \quad (7.5-10)$$

式中,  $k$  为玻耳兹曼常数;  $T$  为绝对温度;  $q$  为电子电荷,  $\eta$  为理想因子;  $C_{je}$ 、 $C_{jc}$  分别为发射结与集电结电容;  $X_B$  为基区厚度;  $D_{nB}$  为电子在基区的扩散系数;  $v$  为基区电场因子;  $X_{dep}$  为集电区耗尽层宽度;  $v_{sat}$  为电子的饱和速度;  $R_E$ 、 $R_C$  分别为发射区与集电区电阻;  $R_{bb}$  是基区电阻。

提高 HBT 频率特性的有效途径是: 1) 缩短载流子 (通常是电子) 从发射极到达集电极的渡越时间; 2) 减小寄生电容和电阻的 RC 充放电时间常数。前者可通过选择具有高迁移率和高饱和漂移速度的材料作为有源区和通过应用能带理论优化设计外延层结构提高发射极注入效率、减薄基区和集电极厚度来实现; 后者可通过缩小器件横向尺寸, 减小结电容、串联电阻、布线寄生电容和寄生电阻等来实现。对 HBT 大量的研究工作主要是围绕这些方面开展的。

## 2.1 GaAs HBT

最早研究成功的第一代 GaAs HBT 是 AlGaAs/GaAs HBT。它采用宽禁带材料  $Al_{0.35}Ga_{0.65}As$  作为发射区, 采用禁带宽度相对窄一些的 GaAs 材料作为基区, 典型结构如图 7.5-16b 所示。

欲提高 GaAs HBT 的频率特性, 除了提高发射极注入效率、减薄基区和利用基区梯度电场的加速作用之外, 缩短电子在集电区的渡越时间是很重要的一环。因为一般情况下, 集电区加有较高的反向偏压, 当电子渡越 GaAs 集电区时, 受到电场的加速使电子会从迁移率高的  $\Gamma$  能谷跳入迁移率低的 L 能谷或 X 能谷, 从而使电子渡越集电区的时间增长。为了解决这一问题, 1988 年, ISHIBASHI 和 YAMAUCHI 提出了弹道收集晶体管 (BCT) 的新结构。其外延层结构和能带结构分别如表 7.5-3 和图 7.5-17 所示。在 BCT 器件工作时, 施加在集电区的反向偏压主要降落在附加生长的  $n^+/p^+$  结上, 在 i 区的电场强度较弱, 不足以将渡越该区的电子的能量加

大到能跳入 L 能谷的地步。因此, 电子可以以高的迁移率渡越集电区, 缩短了渡越时间。

表 7.5-3 BCT 外延层结构参数

| 层         | 厚度<br>nm               | 掺杂浓度<br>/cm <sup>-3</sup> | AlAs 或 InAs<br>/%    |        |
|-----------|------------------------|---------------------------|----------------------|--------|
| 帽层        | n <sup>+</sup> -InGaAs | 50                        | 2 × 10 <sup>19</sup> | 50     |
|           | n <sup>+</sup> -InGaAs | 50                        | 2 × 10 <sup>19</sup> | 50 ~ 0 |
|           | n <sup>+</sup> -GaAs   | 50                        | 2 × 10 <sup>19</sup> | 0      |
| 发射区<br>基区 | n-AlGaAs               | 1 50                      | 5 × 10 <sup>17</sup> | 30     |
|           | p <sup>+</sup> -AlGaAs | 80                        | 4 × 10 <sup>19</sup> | 12 ~ 0 |
| 集电区       | i-GaAs                 | 2 00                      |                      |        |
|           | p <sup>+</sup> -GaAs   | 20                        | 2 × 10 <sup>18</sup> |        |
| 缓冲层       | n <sup>+</sup> -GaAs   | 50                        | 2 × 10 <sup>18</sup> |        |
|           | n <sup>+</sup> -GaAs   | 7 30                      | 3 × 10 <sup>18</sup> |        |
| S. I. 衬底  |                        |                           |                      |        |

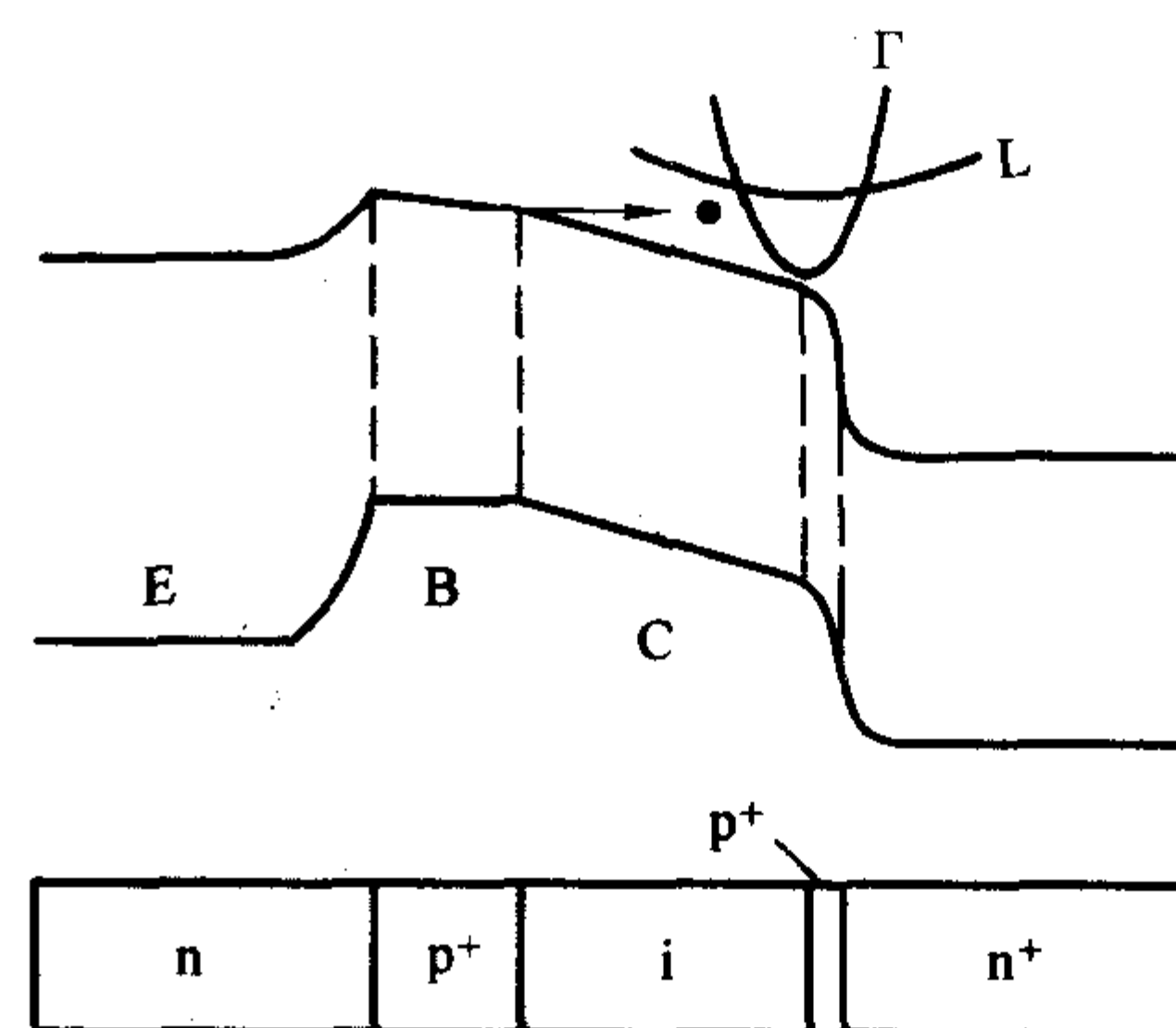


图 7.5-17 BCT 能带分布示意图

第二代 GaAs HBT 是 InGaP/GaAs HBT 的外延层结构和器件的典型剖面, 分别如表 7.5-4 和图 7.5-18 所示。与第一代相比, InGaP/GaAs HBT 的优点是: 较大的价带不连续性, 较小的导带不连续性, 较少的复合中心, 高的电子饱和漂移速度和好的刻蚀选择性。而且, InGaP/GaAs HBT 基区掺 C 后, 不仅掺杂浓度可以提高, 而且它比第一代 HBT 有更好的可靠性。有研究报道, InGaP/GaAs HBT 的平均失效时间超过  $10^6$  h, 平均寿命可超过 100 年。此外, InGaP 与 GaAs 的选择腐蚀性非常好, 有利于制造薄基区的高频器件。因此, 该器件受到极大的重视, 发展很快。

表 7.5-4 InGaP/GaAs HBT 外延层结构

| 掺杂类型  | 材料         | 掺杂浓度<br>/cm <sup>-3</sup> | 厚度/nm | 组分                      |
|-------|------------|---------------------------|-------|-------------------------|
| $n^+$ | $In_xGaAs$ | $1 \times 10^{19}$        | 50    | $x = 0.5$               |
| $n^+$ | $In_xGaAs$ | $1 \times 10^{19}$        | 60    | $x = 0 \rightarrow 0.5$ |
| $n^+$ | GaAs       | $4 \times 10^{18}$        | 1 20  |                         |
| n     | $In_xGaP$  | $3 \times 10^{17}$        | 50    | $x = 0.49$              |
| $p^+$ | GaAs       | $5 \times 10^{19}$        | 50    | 掺 C                     |
| n     | GaAs       | $3 \times 10^{16}$        | 5 00  |                         |
| $n^+$ | GaAs       | $4 \times 10^{18}$        | 5 00  |                         |

半绝缘 GaAs 衬底



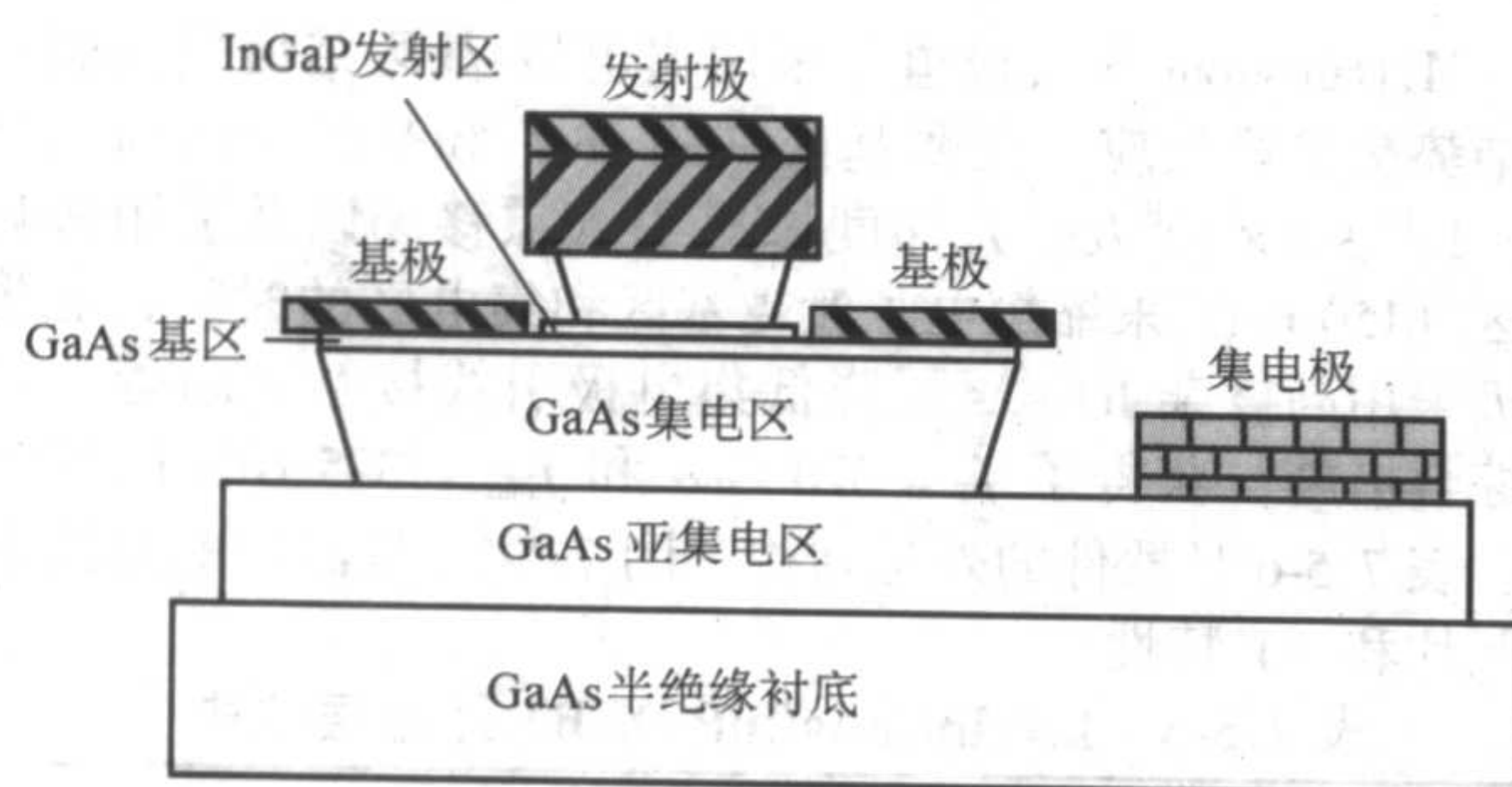


图 7.5-18 InGaP/GaAs HBT 的结构

目前, InGaP/GaAs HBT 已经成为 GaAs HBT 的主流, 并已广泛地应用在移动通信及光纤通信领域。尤其是在手机功放电路、蓝牙技术和一些射频、微波电路中得到大量的应用。

InGaP/GaAs HBT 的制造技术也已成熟, KOPIN 以及 WIN Semiconductor 等公司已建成 152.4 mm (6 in) 的 GaAs HBT Foundry, 可大量生产 InGaP/GaAs HBT 器件及各种相关电路。

InGaP/GaAs HBT 的  $f_T$  一般可达 156 GHz 左右,  $f_{max}$  可达 255 GHz 左右。它在射频移动通信、微波及低端毫米波电路中得到了广泛的应用, 目前, 在手机功放电路中应用最多。随着技术水平的提高, 也受到 SiGe 和 CMOS 等器件在价格上的竞争, InGaP/GaAs HBT 除了继续在射频领域占有一席之地以外, 将可能向更高的频率应用方向发展。例如, X 波段、Ku 波段大功率放大器、VCO、宽带放大器等方面的应用。

## 2.2 InP HBT

InP 材料是宽禁带半导体材料。它具有高的迁移率 [ $4000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ]、高击穿场强 ( $0.5 \times 10^6 \text{ V/cm}$ )、高热导率 [ $0.7 \text{ W}/(\text{cm}\cdot\text{K})(300 \text{ K})$ ] 等优点, 它的晶格常数 ( $0.58687 \text{ nm}$ ) 可与具有更高迁移率的  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  相匹配, 因此, 用它作为衬底可制成用于毫米波的高频器件。另外, InP HBT 器件的开启电压低、线性好, 适合在高速低功耗、高效率、线性度要求高的电路应用。对于要求线性度很高的第三代移动通信, 它是合适的候选器件之一。但是, InP 材料昂贵、加工时易碎、尚无超过 101.6 mm (4 in) 的衬底材料等缺点妨碍了 InP 器件的大量应用。目前 InP 器件仅限于在军事和一些尖端产品上应用。由于 InP 器件频率特性在半导体器件中是最高的, 因此, 对它的研究是很多的。

InP HBT 有多种结构。从材料结构区分, 主要有: 单异质结 InP/InGaAs SHBT、InAlAs/InGaAs SHBT; 双异质结 InP/InGaAs/InP DHBT、InP/GaAsSb/InP DHBT。其中, DHBT 还有不同集电区和基区的设计。其目的是为了克服集电结势垒尖峰效应造成的电子堵塞现象和加快电子渡越基区和集电区的时间, 同时也为了提高集电极耐压。从制造工艺技术上区分, 有自对准和非自对准 HBT (前者具有更小的结电容, 更低的基区串联电阻, 更高的频率特性)、有转移衬底 HBT、侧向内切集电区 HBT、有选择埋置集电极 HBT、有肖特基集电极 HBT 等各种各样的工艺设计。

### 2.2.1 InP/InGaAs 单异质结 HBT

如图 7.5-19 所示, 该器件是在掺铁的半绝缘 InP 衬底上先外延一层  $\text{N}^+$  重掺杂的亚集电区和一层  $\text{N}$  型轻掺杂 (浓度约  $1 \times 10^{16}$ ) 的  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  集电区, 再外延一层  $\text{P}$  型重掺杂 (浓度约  $6 \times 10^{19}$ )  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  基区, 然后, 先后外延生长  $\text{N}$  型轻掺杂和重掺杂的宽禁带材料 InP 作为发射区, 最后外延一层  $\text{N}$  型重掺杂  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  帽层 (各层掺杂浓度见表 7.5-5)。

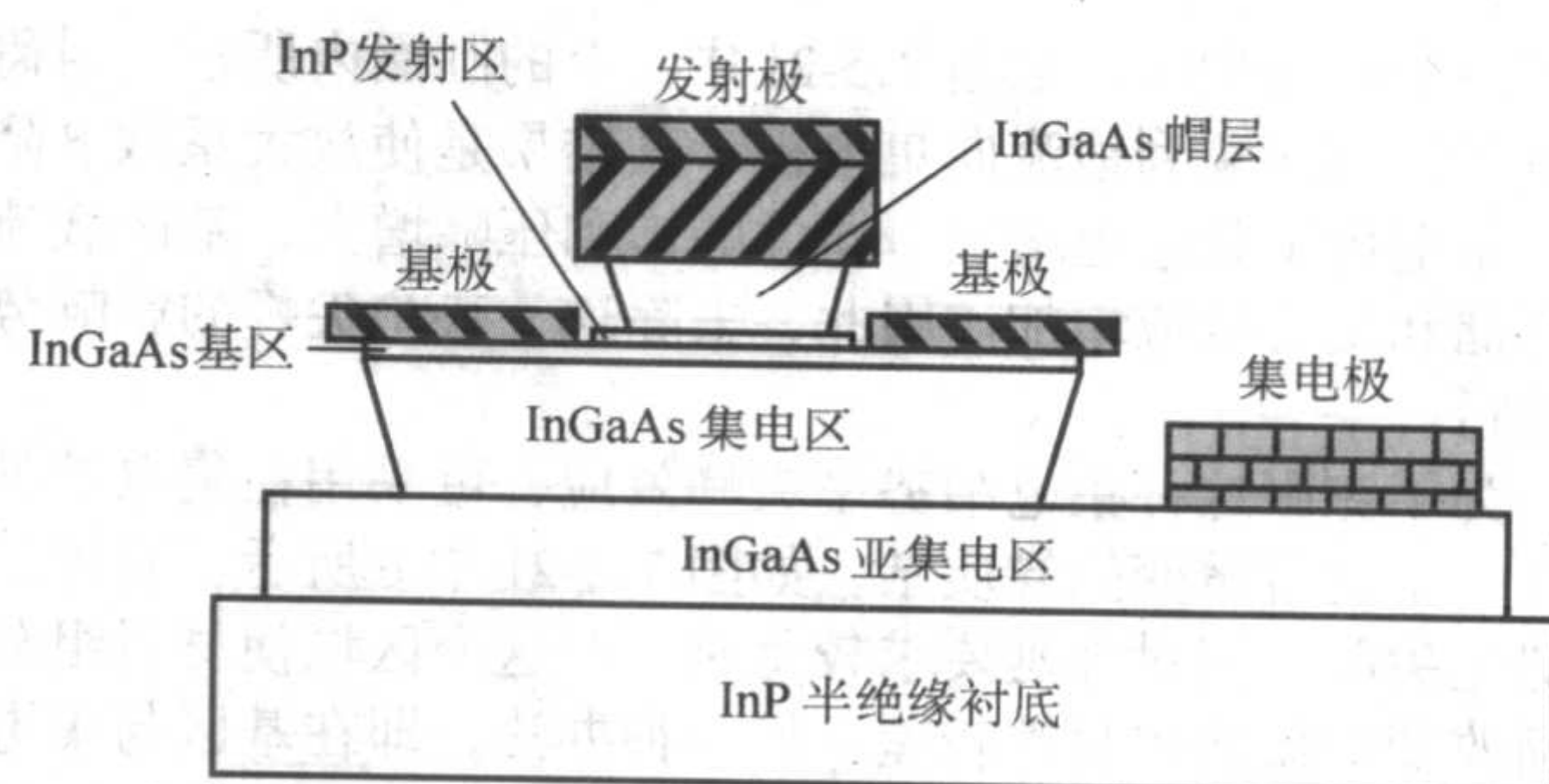


图 7.5-19 InP/InGaAs SHBT 的结构

表 7.5-5 InP/InGaAs SHBT 外延层结构

| 层    | 材料       | 厚度/nm             | 掺杂物 | 掺杂浓度/ $\text{cm}^{-3}$ |
|------|----------|-------------------|-----|------------------------|
| 盖帽层  | InGaAs   | 150               | Si  | $2\text{E}19$          |
| 发射极  | InP      | 50                | Si  | $1\text{E}19$          |
| 发射极  | InP      | 100               | Si  | $5\text{E}17$          |
| 基极   | InGaAs   | 50                | C   | $6\text{E}19$          |
| 集电极  | InGaAs   | 600               | Si  | $2\text{E}16$          |
| 亚集电极 | InGaAs   | 500               | Si  | $1\text{E}19$          |
| 衬底   | (100)InP | $350 \mu\text{m}$ |     | 半绝缘                    |

该器件基区和集电极材料都是  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  材料。由于  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  迁移率高, 因此, 该器件的频率特性好。最近, Milton Feng 等人发表了发射极条宽为  $0.25 \mu\text{m}$  的 SHBT 的截止频率  $f_T$  达到 550 GHz, 击穿电压超过 2 V 的好结果。为了降低器件的寄生电容, 在该器件的制造中, 采用了“微桥”来连接基区金属接触区和外部焊盘。

InAlAs/InGaAs SHBT: 该器件也是采用  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  材料为集电极和基极, 只是发射极采用了宽禁带材料 InAlAs。它的结构如图 7.5-20 所示。其性能优缺点与 InP/InGaAs HBT 相近, 但制造工艺上, 选择腐蚀性能稍差, 在可靠性方面, 因含 Al 成分, 存在深能级复合中心, 故不如 InP/InGaAs HBT 好。它的优点是普通的 MBE 等外延设备即可生长, 而不需要使用磷源。

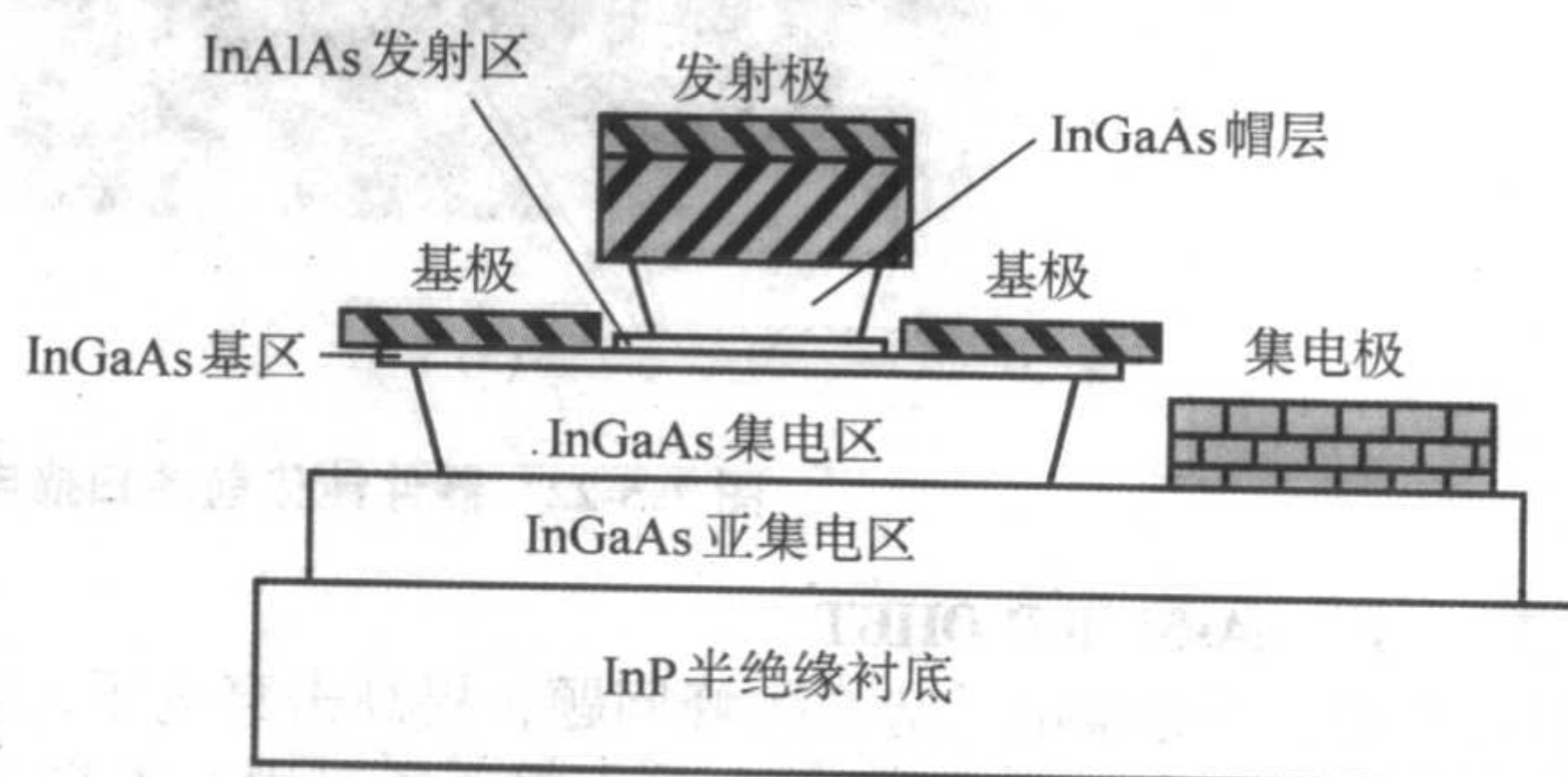


图 7.5-20 InAlAs/InGaAs SHBT 的结构

### 2.2.2 双异质结 InP/InGaAs/InP DHBT

由于 InGaAs 作为集电极的单异质结, HBT 虽然频率高, 但它的集电极-发射极击穿电压  $BV_{ceo}$  太低, 一般只有 2~3 V。为了提高击穿电压  $BV_{ceo}$ , 发展了一种以 InP 等具有更高击穿场强的宽禁带材料作为集电极的 HBT, 形成了在基区两侧均为异质结的结构, 这种 HBT 称为 DHBT。

最典型的 DHBT 是 InP/InGaAs/InP DHBT, 一般它的击穿电压即使在 150 nm 薄集电区的情况下也能达到 6~8 V。击穿电压的提高是明显的。但是, 由于 InP 的禁带宽度比 InGaAs 的大很多, 因此, 这两种材料构成的集电结对电子形



成了一个势垒尖峰，如图 7.5-21 中 a 上的圆圈内所示，阻碍了电子从基区顺利地流向集电极，其结果是使放大系数  $\beta$  降低，集电极串联电阻增加，器件的饱和压降增大，基区载流子存储和复合效应增加。因此，去除这一势垒尖峰的影响势在必行。

为了克服这种集电结势垒尖峰效应，可采用在集电结处外延一个能带缓变的异质结，如图 7.5-21 中 c 所示。它可消除势垒尖峰，但对外延要求较苛刻，在这个区域使材料组分逐渐改变的做法重复性较差。另一种办法，即在基区与集电区之间生长一层非掺杂或轻掺杂的 InGaAs 层，使集电结的导带的能级如图 7.5-21 中 b 所示。在电子渡越集电区时，由于电子在进入集电区初期得到加速，具有一定的能量，可以越过势垒尖峰，故原有的势垒尖峰效应不再是突出的问题。

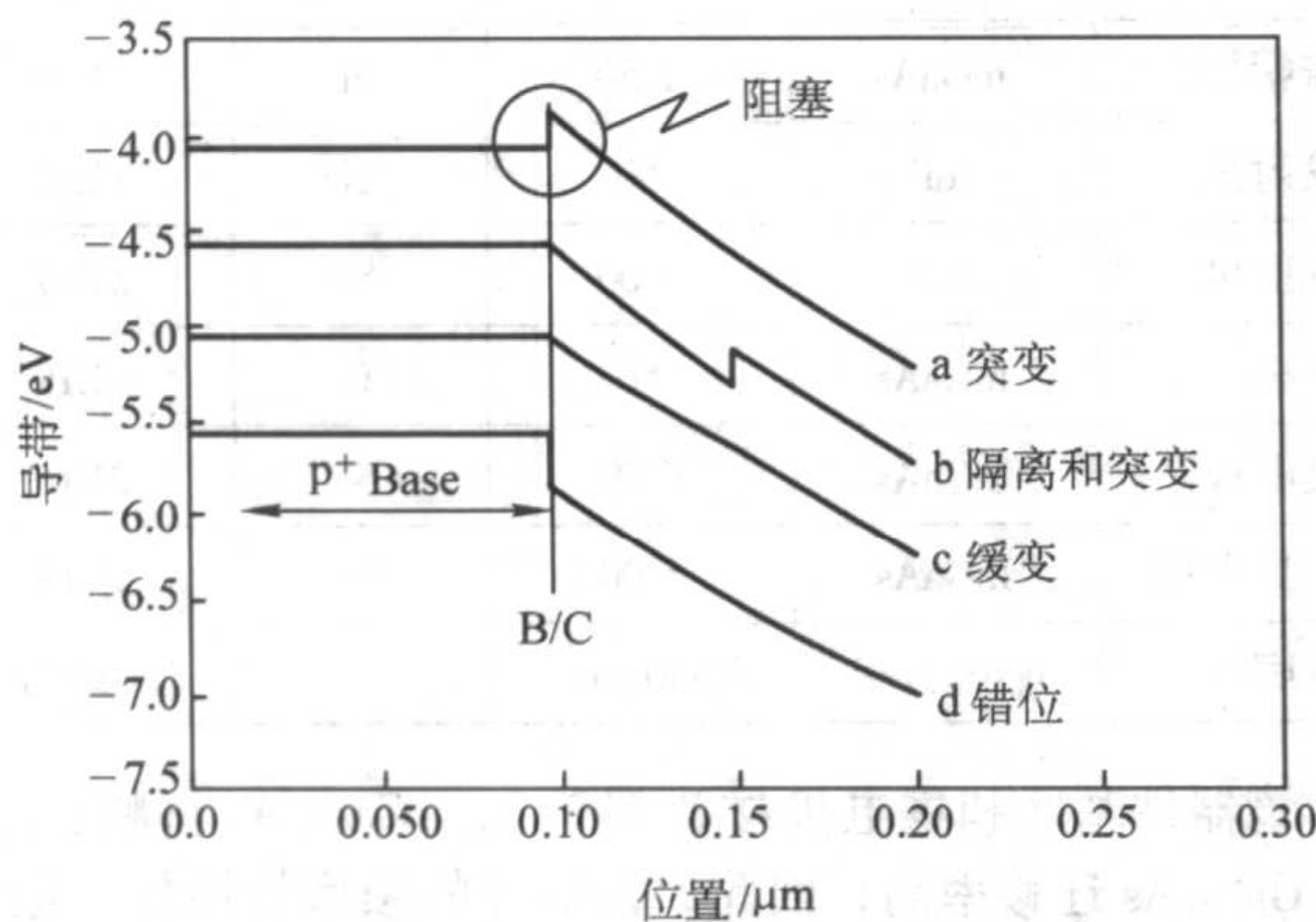
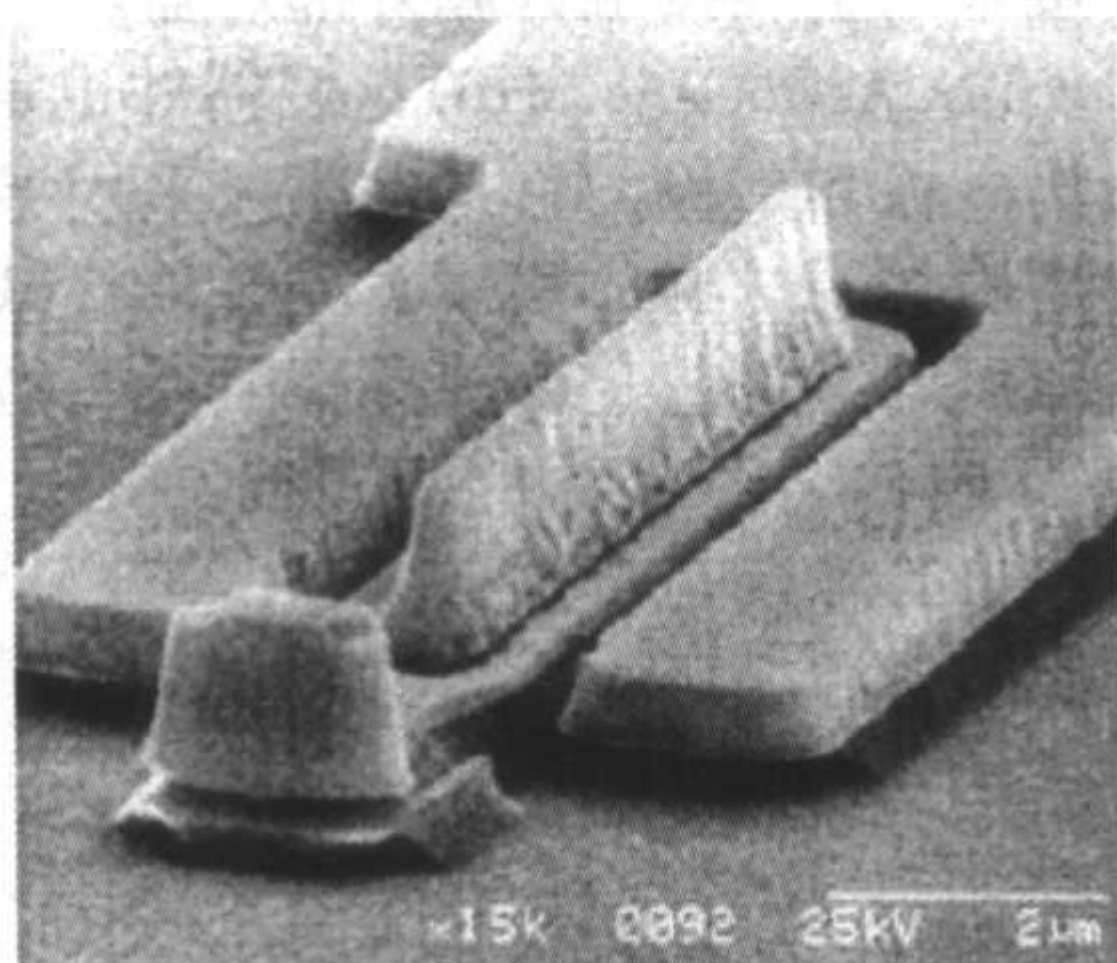
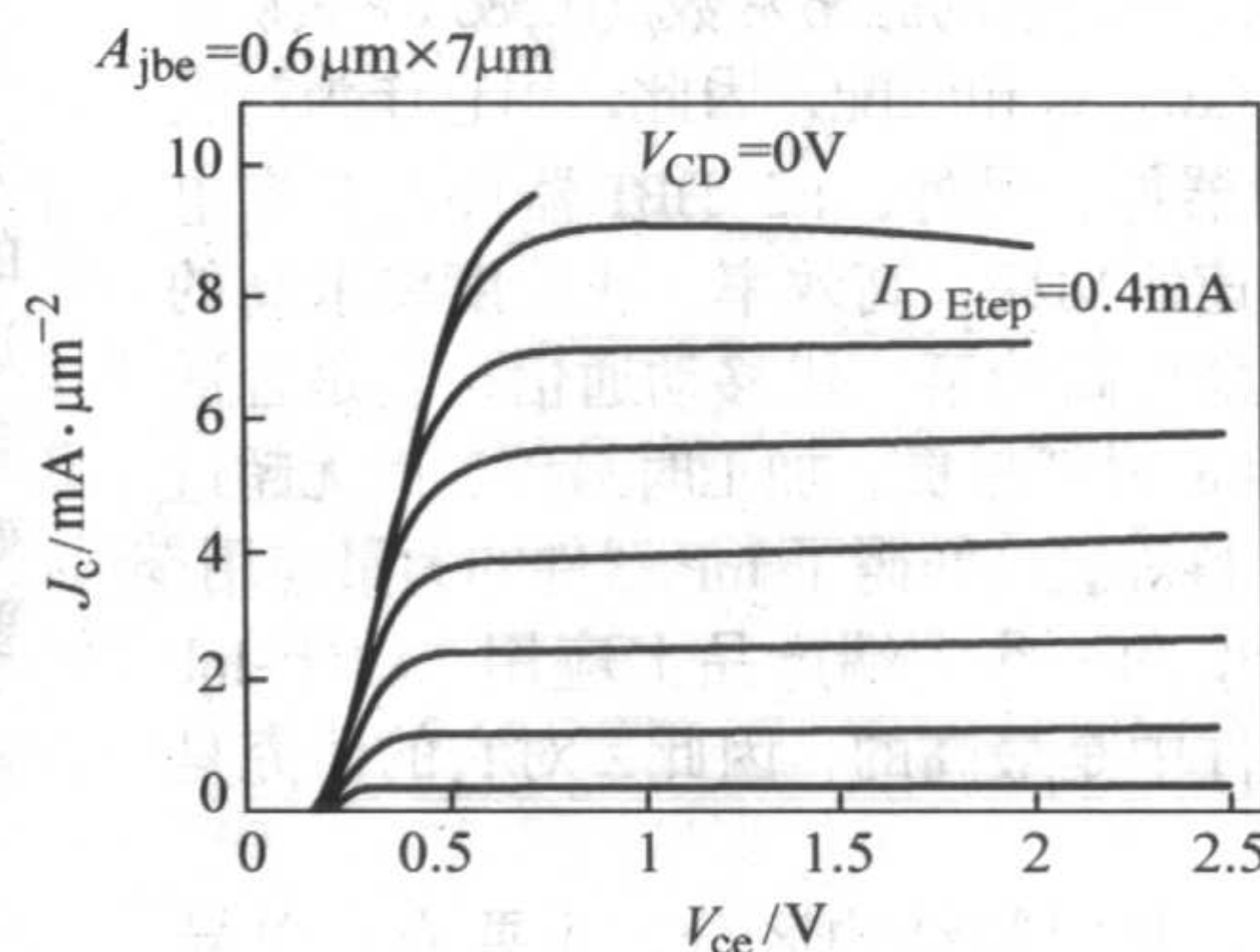


图 7.5-21 InP DHBTs 几种设计的导带图



(a)



(b)

图 7.5-22 器件钝化前的扫描电镜照片 (a) 和器件共射  $I-V$  特性 (b)

### 2.2.3 InP/GaAsSb/InP DHBT

为了完全消除集电结势垒尖峰问题，提高击穿电压，提高输出功率，2000 年 M.W.Dvorak 等人报道了采用 GaAsSb 取代 InGaAs 作为基区，其能带结构如图 7.5-21d 所示。由于 GaAsSb 的导带底的能级高于 InP 导带底的能级，因此，在集电结不存在如 InGaAs/InP 异质结所具有的势垒尖峰。电子在渡越集电区时是从高能级的基区向低能级的集电区漂移。而 InP 材料作为集电区，其击穿电压比 InGaAs 有明显提高。目前，发射极面积为  $0.5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  的 InP/GaAsSb/InP HBT 的  $f_T$  达到 305 GHz， $f_{\text{max}}$  达到 230 GHz，而击穿电压  $BV_{\text{ceo}}$  仍可达到 6 V。由于 GaAsSb 的迁移率比 InGaAs 低，所以，为了获得同样的高频特性，它的基区 (20 nm) 做得比 InP/InGaAs HBT 的基区 (约 30 nm) 要薄一些。

### 2.2.4 自对准 HBT

在 HBT 的制造过程中，利用 T 形发射极的自掩蔽作用，

M. Dahlstrom 等人报道了采用集电极-基区结缓变克服异质结势垒尖峰效应，在薄基区 (30 nm) 和基区采用高浓度 ( $8 \times 10^{19} \sim 5 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ) 梯度掺杂引入漂移场以及采用薄集电区 (150 nm) 来缩短电子渡越基区和集电区的时间，亚集电极采用高掺杂 InGaAs 层降低集电极引线接触电阻等一系列综合措施，获得了  $f_T = 370 \text{ GHz}$  和  $f_{\text{max}} = 375 \text{ GHz}$  的好结果。表 7.5-6 是器件的外延结构，图 7.5-22 是器件的扫描电镜照片和  $I-V$  特性。

表 7.5-6 InP/InGaAs/InP DHBT 外延层结构

| 厚度/nm | 材料  | 掺杂浓度/ $\text{cm}^{-3}$               | 描述          |
|-------|---|--------------------------------------|-------------|
| 40    | $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ | $3\text{E}19:\text{Si}$              | 发射极帽层       |
| 80    | InP   | $3\text{E}19:\text{Si}$              | 发射极         |
| 10    | InP   | $8\text{E}17:\text{Si}$              | 发射极         |
| 30    | InP   | $3\text{E}17:\text{Si}$              | 发射极         |
| 30    | InGaAs                                      | $8\text{E}19 - 5\text{E}19:\text{C}$ | 基区          |
| 20    | $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ | $3\text{D}16:\text{Si}$              | 回退          |
| 24    | InGaAlAs                                    | $3\text{E}16:\text{Si}$              | B-C 级       |
| 3     | InP   | $3.0\text{E}18:\text{Si}$            | $\delta$ 掺杂 |
| 1 00  | InP   | $3\text{E}16:\text{Si}$              | 集电极         |
| 25    | InP   | $1.5\text{E}19:\text{Si}$            | 亚集电极        |
| 125   | $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ | $2\text{E}19:\text{Si}$              | 亚集电极        |
| 3 00  | InP   | $2\text{E}19:\text{Si}$              | 亚集电极        |
| 衬底    | Si: InP                                     |                                      |             |

通过直线蒸发形成基极金属，使基极金属与发射极金属在发射极边沿自动分开，达到两者精确对准的目的。这种方法制成的 HBT 叫发射极自对准 HBT。如果集电极金属也通过基区的自掩蔽形成自对准，则该器件又称为全自对准 HBT。自对准 HBT 能减小外基区串联电阻和集电结电容，有利于频率  $f_{\text{max}}$  的提高。图 7.5-23 是一个自对准 HBT 的剖面示意。

### 2.2.5 衬底转移 (substrate transfer) HBT

如图 7.5-24 所示，衬底转移 InP HBT 是将已制造完成的 InP HBT 器件经过一系列额外的加工，使其正面黏附在另一 GaAs 载片上，然后腐蚀掉 InP 衬底基片的背面，并在背面制备肖特基集电极及引线、微带线等。上述额外的加工包括：涂厚 BCB 胶，开接地孔，淀积金属，并电镀厚金属层形成接地平面等步骤。该器件通过发射极的外引出线导热。InP 片与 GaAs 载片的黏合剂是 In/Pb/Ag。



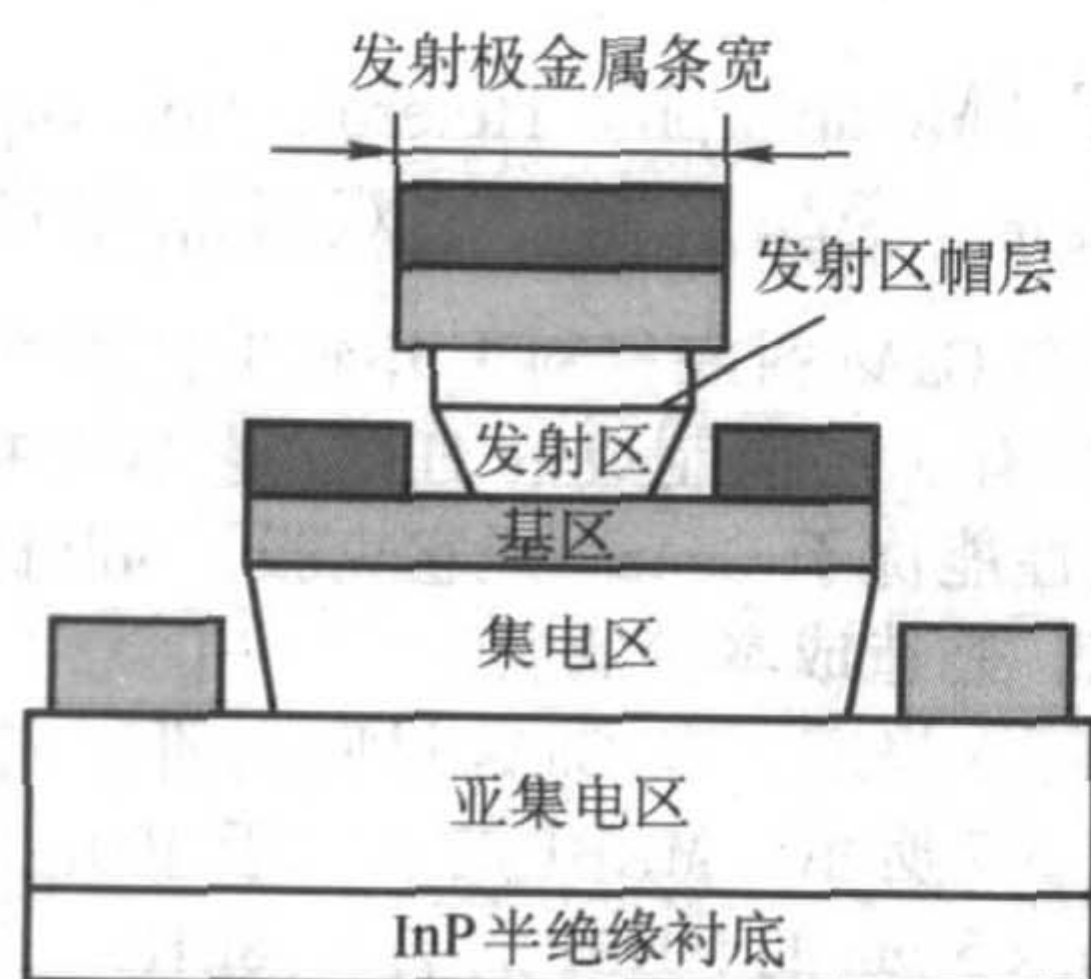


图 7.5-23 自对准 HBT 剖面示意图

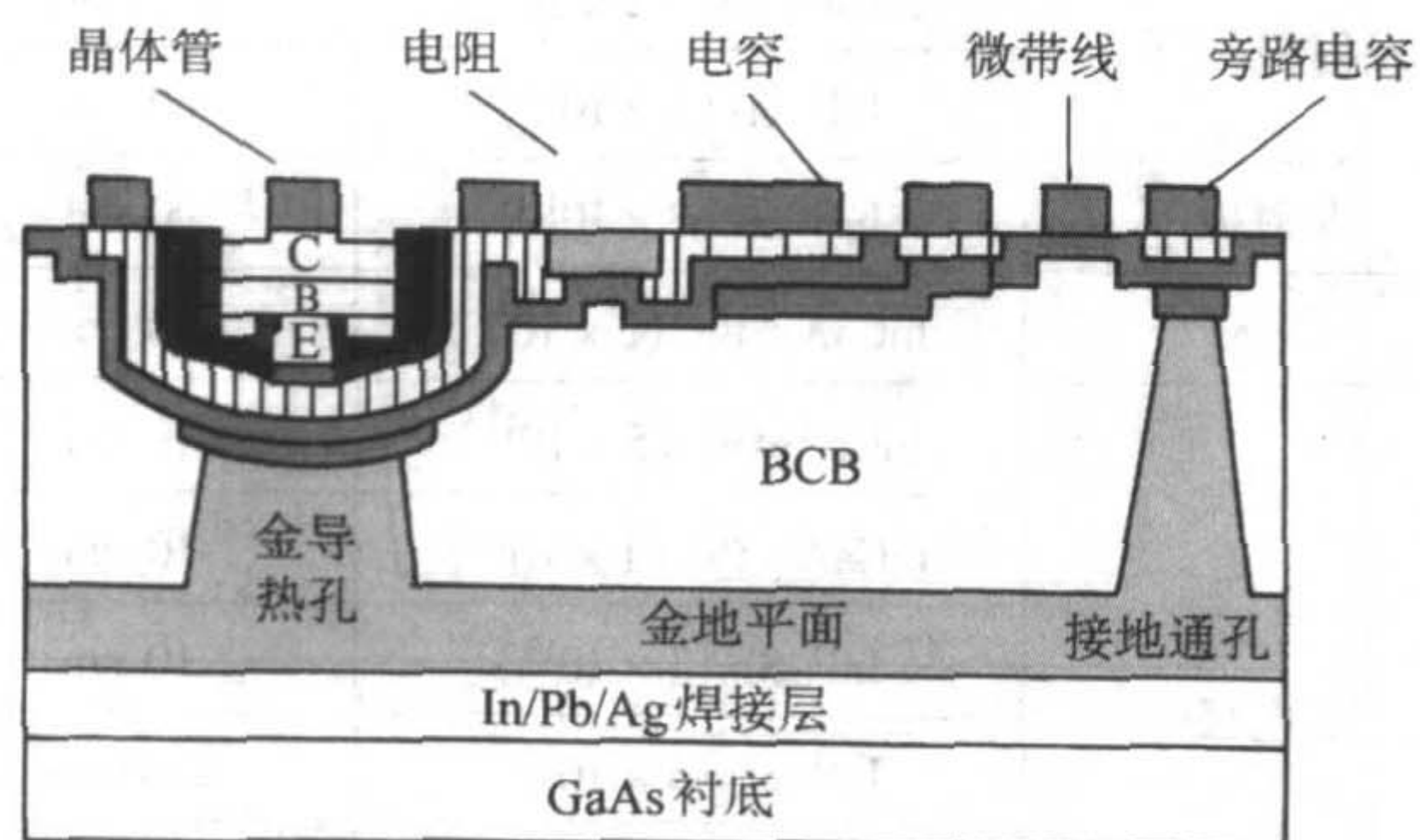


图 7.5-24 衬底转移 HBT 技术剖面示意图

金属1; 聚酰亚胺; 金属2; SiN; NiCr; 触点

衬底转移有效地降低了集电极-基极结电容，提高了  $f_{\max}$ 。S. Lee 等人采用转移衬底法制备成功  $f_{\max} = 425$  GHz 的 InP HBT。Q. Lee 等人采用此法并结合使用  $0.4 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m}$  发射极和  $0.4 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  集电极，研制出  $f_{\max} = 820$  GHz 的 InP HBT 器件。预计这种结构有可能使 InP HBT 的  $f_{\max}$  超过 1 000 GHz。用此种 HBT 设计的放大器在 G 波段 (140 ~ 220 GHz) 具有高的增益，单级放大器在 175 GHz 小信号增益为 6.3 dB，三级放大器在 170 GHz 增益为 12.0 dB，另外一种设计在 195 GHz 增益为 8.5 dB。利用转移衬底 InP 基 HBT 设计的放大器可以与超高频毫米波电路应用中的 HEMT 器件相媲美。转移衬底 HBT 的缺点是工艺比较复杂，成本较高。

#### 2.2.6 侧内切腐蚀集电极 (LEU) HBT

侧内切腐蚀集电极 LEU (Lateral Etched Undercut) 是一种减小集电极面积的办法，它是用合适的外延结构并配合相应的选择腐蚀液，使在集电极腐蚀时能侧向过头腐蚀，而在纵向上基本不腐蚀集电极埋层和基区，直到集电区的大小与发射极尺寸差不多时为止。其示意剖面如图 7.5-25 所示。LEU 方法可以大大降低集电结电容，因此，它有利于器件频率的提高。但它的基区边沿类似屋檐的结构在金属布线时易断线，因此，需要另加表面平坦化处理才可防止断线。

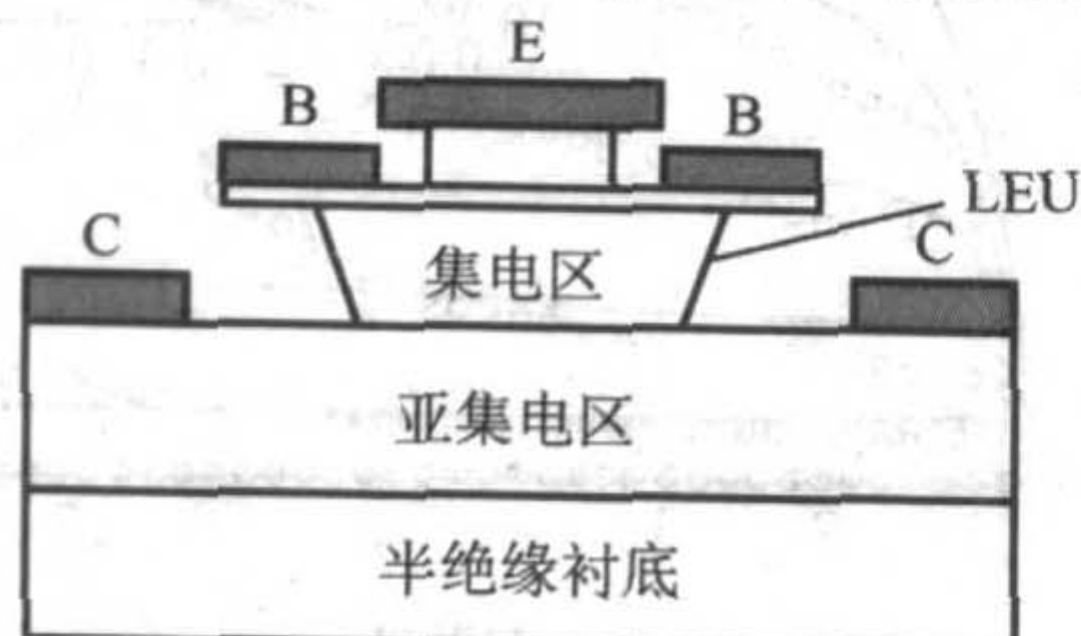


图 7.5-25 LEU 结构剖面示意图

#### 2.2.7 肖特基集电极 HBT

该方法如图 7.5-26 所示，在已生长好外延层的 InP 衬底上先制备集电极金属和支撑体，然后倒置粘于 GaAs 基片上，再去除 InP 衬底。最后，在外延片上制作发射极和基极，并

布线。在这一结构中，集电极是肖特基结，可减小集电区横向串联电阻，对提高频率有一定的作用。

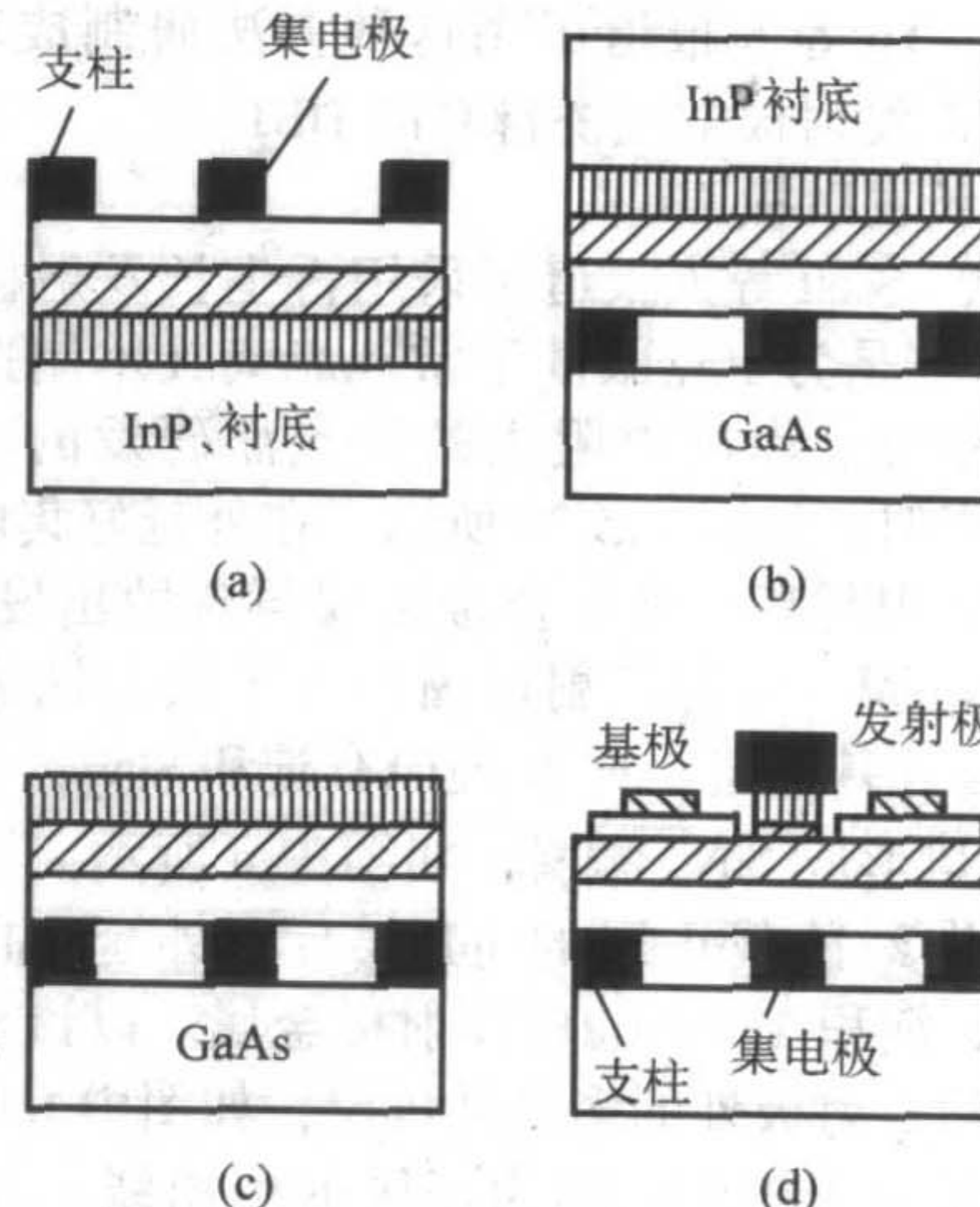


图 7.5-26 肖特基集电极 HBT

基极; 肖特基集电极;  
未掺杂集电极;  
AlInAs 发射极和 GaInAs 发射极接触层

#### 2.2.8 空气桥发射极 HBT

空气桥发射极是 HBT 制造中的一项新工艺，它是在发射极上面电镀一层很厚很宽大的金属空气桥作为发射极引出线，如图 7.5-27 所示。它不仅减小了发射极串联电阻和寄生电感，有利于高频性能的发挥，而且，通过它可以导热，将器件内工作时的发热通过厚金属空气桥传导出来，提高器件的功率承受能力和可靠性。

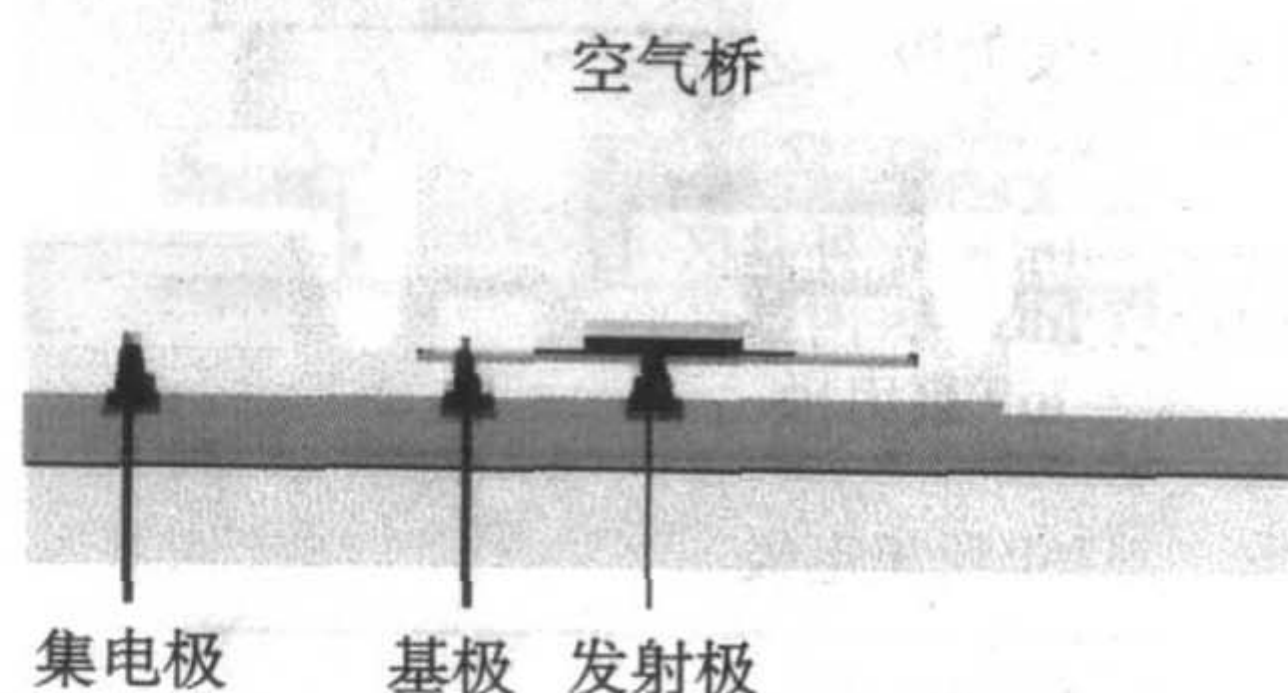


图 7.5-27 空气桥发射极 HBT

它的制造步骤如图 7.5-28 所示，图 7.5-28a 先形成自对准发射极和基极；图 7.5-28b 再涂一层聚合物，开孔并蒸发

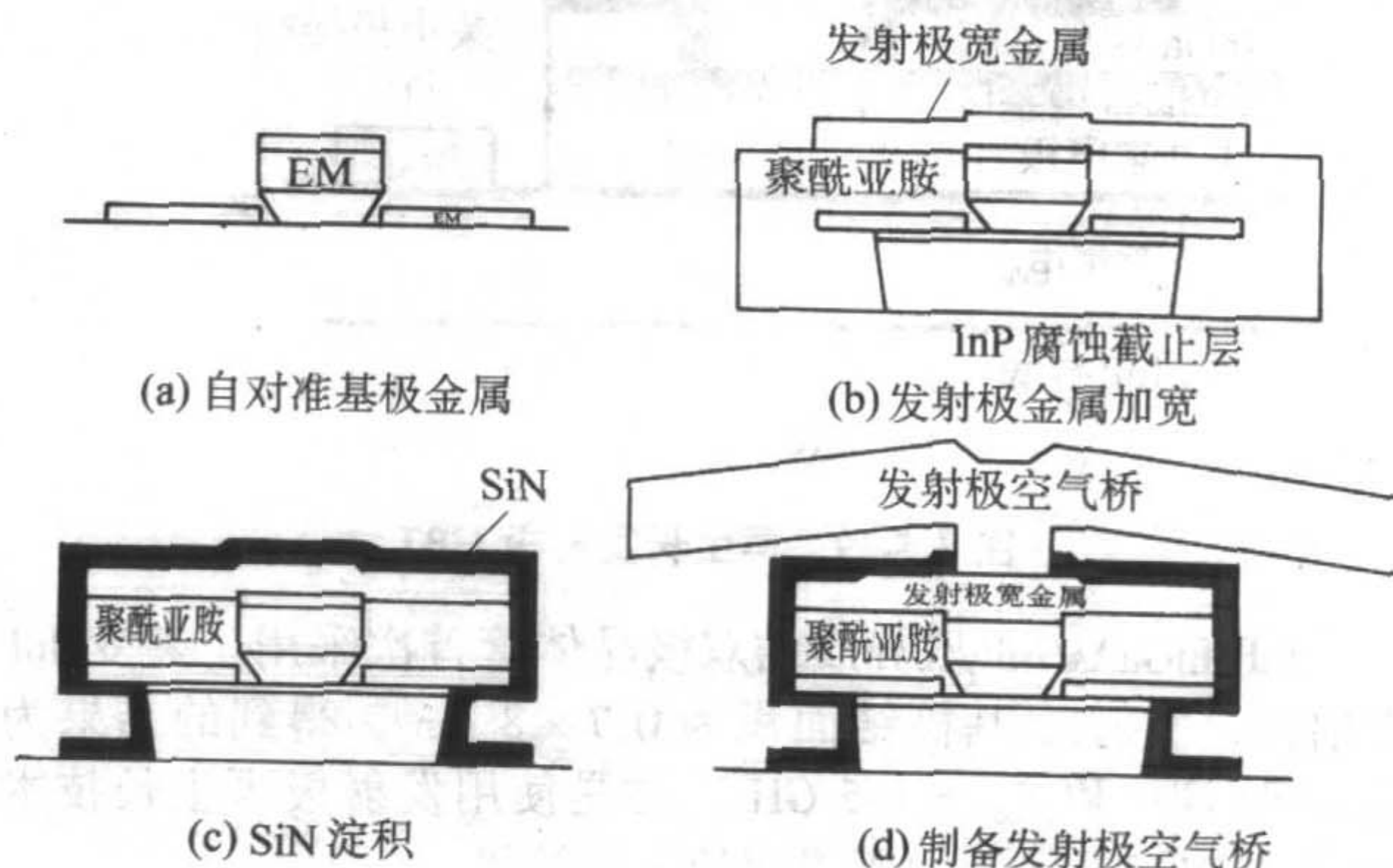


图 7.5-28 空气桥发射极 HBT 的制造步骤



一层宽的发射极金属；图 7.5-28c 再淀积 SiN<sub>x</sub>；图 7.5-28d 最后在已加宽的发射极金属上制备厚金属空气桥作为发射极引出线。Daeyu. Yu 等人报道了用这种方法研制成功了  $f_{\max} = 478$  GHz 的 InP 发射极空气桥自对准 HBT。

### 2.2.9 再生长发射极 HBT

Dennis W. Scott 等人报道了采用再生长发射极的方法制造 InP HBT。它是为了克服基于常规剥离技术制造亚微米发射极时成品率低、串联电阻大的缺点而研发的。它与 SiGe HBT 的工艺相似，如图 7.5-29 所示，在外延好集电区、基区的基片上先淀积耐高温基区合金金属再刻蚀出发射极窗口，溅射淀积 SiN<sub>x</sub> 膜，刻开发射区窗口，干法刻蚀去除窗口的 SiN 和 InGaAs 外基区层，再用 PECVD 淀积 SiN<sub>x</sub>，低气压下刻蚀 SiN<sub>x</sub> 使窗口形成 SiN<sub>x</sub> 侧墙，如图中 a 所示。腐蚀去除内基区上面用作刻蚀截止层的 InP 层后，外延 InP 发射极和 InAs 合金层，淀积 Ti/Pt/Au/Pt 发射极金属。以该金属层为掩膜，腐蚀去除发射极外的多晶外延层，如图中 b 所示。腐蚀去除 SiN<sub>x</sub>，淀积 Ti/Pd/Au 作为基区的引出线。完成器件制作。

采用该方法，用  $0.7 \times 8 \mu\text{m}^2$  发射极，得到了 183 GHz 的  $f_T$  和 165 GHz 的  $f_{\max}$ ，发射极电流密度达到  $6 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup>，集电极击穿电压为 6 V（集电区厚度为 150 nm）。

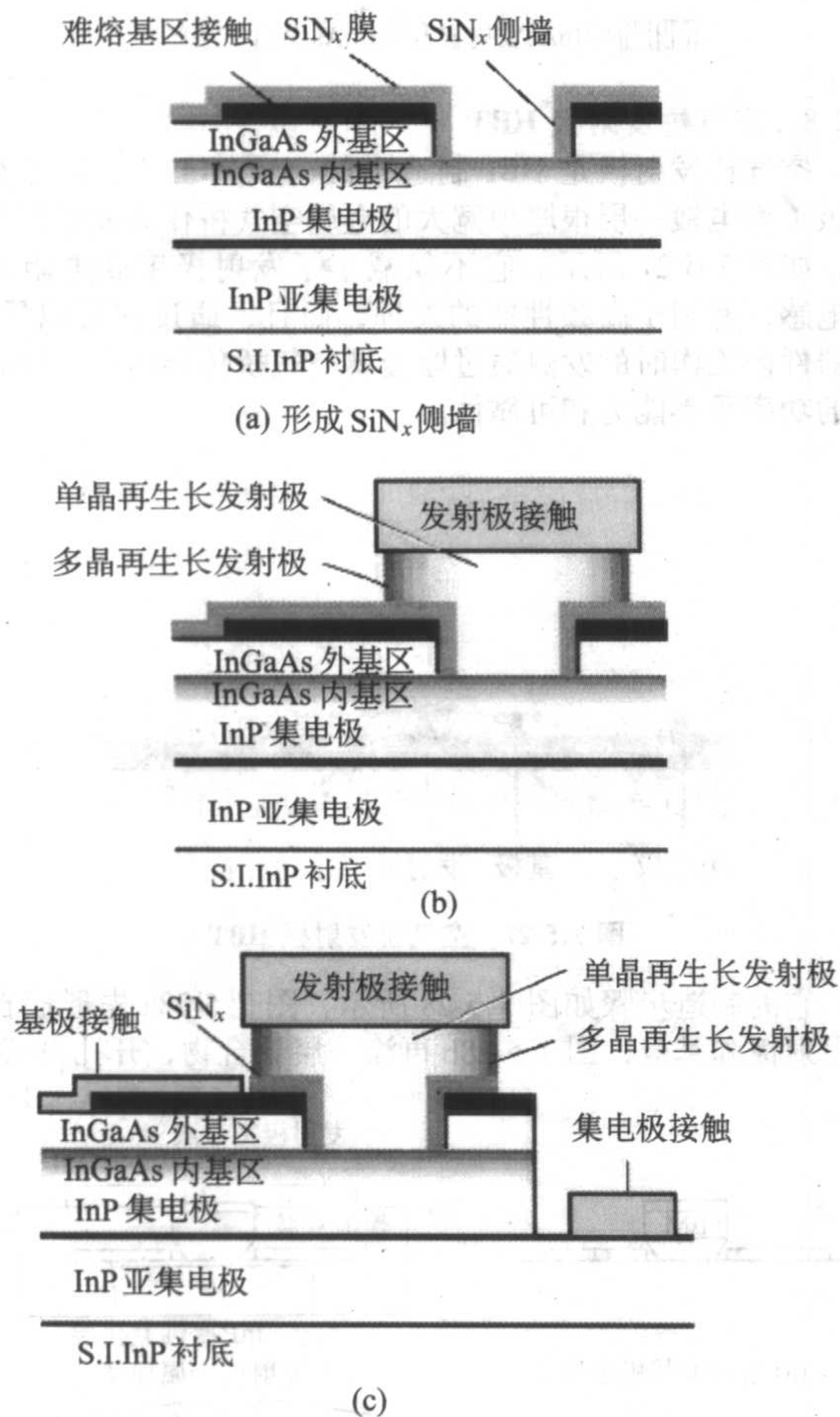


图 7.5-29 再生长发射极 HBT

InP/InGaAs/InP 双异质结双极晶体管首次采用了突变 InP 发射极，发射极-基极结面积为  $0.7 \times 8 \mu\text{m}^2$ ，得到的结果为  $f_T = 183$  GHz 和  $f_{\max} = 165$  GHz，这是使用发射极再生长技术的 III-V 双极晶体管中所报道的最高结果。

## 2.3 MHB T (Metamorphic Heterojunction Bipolar Transistor, 变晶格异质结双极晶体管)

该器件是在 GaAs 衬底材料上外延生长晶格常数不同的 InP 材料体系的有源层而制成的 HBT。它具有接近 InP HBT 的特性，高频性能优于 GaAs。但它克服了 InP 材料昂贵和加工易碎的缺点，制造成本较低。

H. Wang 等人报道了在 GaAs 衬底上研制成功的 MHB T，其结构如表 7.5-7 所示。MHB T 的  $\beta$  大于 100， $BV_{\text{ceo}} = 9$  V，发射极为  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  的 MHB T 的  $f_T = 48$  GHz， $f_{\max} = 42$  GHz。

表 7.5-7 变晶格 InP/InGaAs DHBT 外延层结构

|       |   |                   |
|-------|---|-------------------|
| 发射极帽层 | InGaAs:Si ( $2 \times 10^{19}$ )                          | 1 00 nm           |
|       | InP:Si ( $2 \times 10^{19}$ )                             | 60 nm             |
| 发射极   | InP:Si ( $3 \times 10^{17}$ )                             | 90 nm             |
| 基区    | InGaAs:Be ( $2 \times 10^{19}$ )                          | 50 nm             |
|       | InGaAs:Si ( $5 \times 10^{13}$ )                          | 40 nm             |
| 集电极   | InGaAs:Be ( $1 \times 10^{18}$ )                          | 10 nm             |
|       | InP:Si ( $1 \times 10^{18}$ )                             | 10 nm             |
|       | InP:Si ( $5 \times 10^{15}$ )                             | 2 90 nm           |
|       | InP:Si ( $5 \times 10^{18}$ )                             | 8 nm              |
|       | InGaAs:Si ( $5 \times 10^{18}$ )                          | 4 50 nm           |
|       | InP   | 50 nm             |
| 缓冲层   | In <sub>0.48</sub> Ga <sub>0.52</sub> P $\rightarrow$ InP | 1.5 $\mu\text{m}$ |
|       | GaAs  | 1 00 nm           |
|       | GaAs (100) S.I. 衬底  |                   |

作者将发射极尺寸都为  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  的该器件 (MMHBT) 与晶格匹配的器件 (LMHBT) 进行了比较，其结果如表 7.5-8 及图 7.3-30 所示。从图中可见，MMHBT 的电流增益比 LMHBT 小（约为 4.5 倍之差）。 $f_T$  和  $f_{\max}$  也差约 20% ~ 30%。

表 7.5-8  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  发射极 MM 及 LM InP/InGaAs DHBT 直流、射频及噪声特性比较

| 发射极    | $\beta$<br>( $I_C = 10$ mA) | $BV_{\text{CEO}}$<br>/V | $f_T$<br>/GHz | $f_{\max}$<br>/GHz | $F_{\min}/\text{dB}$<br>(2 GHz,<br>$I_C = 2.6$ mA) | $G_{\text{ass}}/\text{dB}$<br>(2 GHz, $I_C = 2.6$ mA) |
|--------|-----------------------------|-------------------------|---------------|--------------------|--|---|
| MM HBT | 40                          | 9.8                     | 48            | 42                 | 2.9  | 19.5  |
| LM HBT | 180                         | 9.2                     | 73            | 52                 | 2.5  | 20.5  |

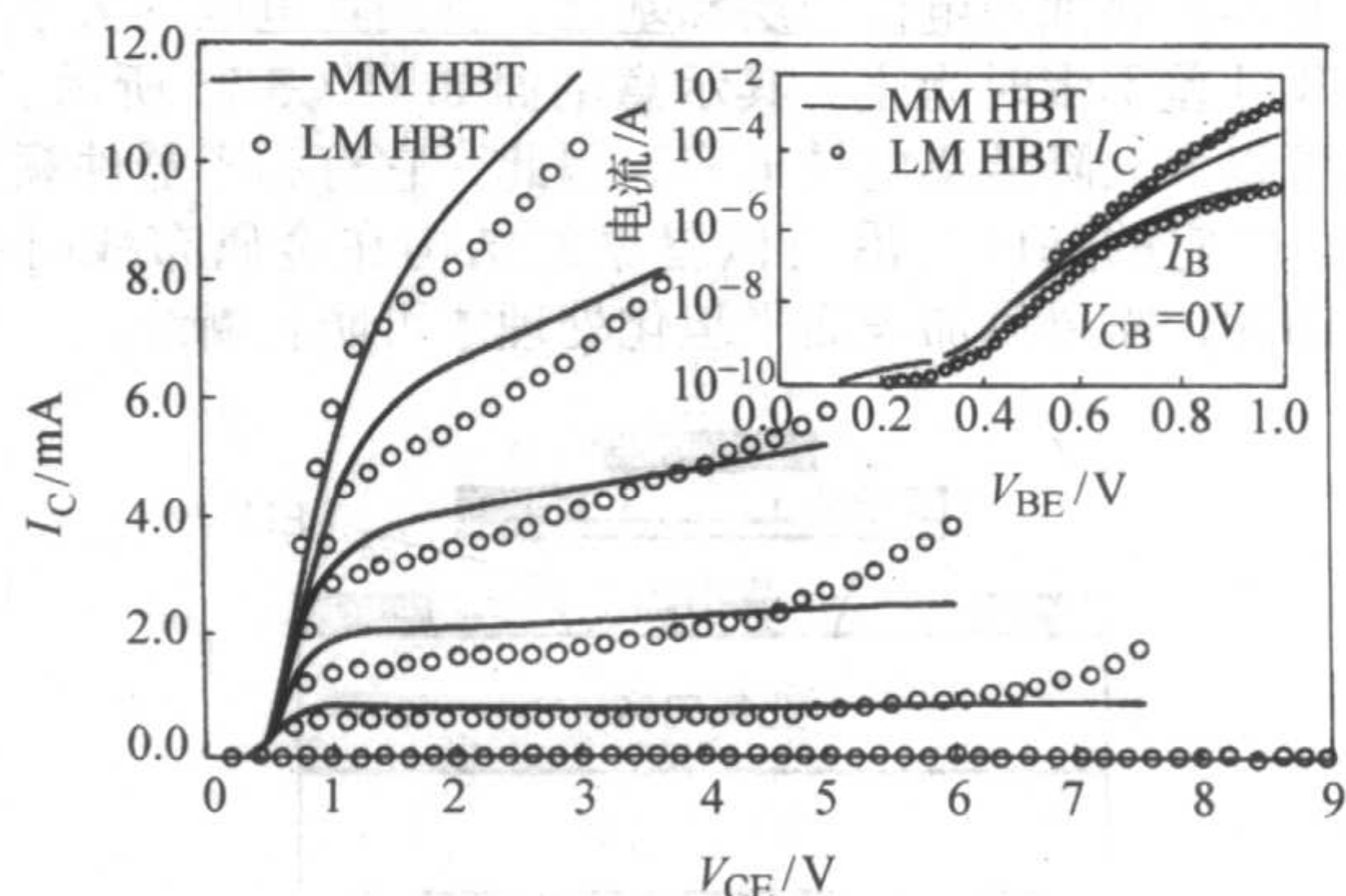


图 7.5-30  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  发射极 MM 及 LM InP/InGaAs DHBT 的 I-V 特性

MM HBT 的  $I_B$  为  $50 \mu\text{A}/\text{step}$ ，而 LM HBT 的  $I_B$  为  $10 \mu\text{A}/\text{step}$ ，这说明 MM HBT 的直流增益比 LM HBT 低很多。内嵌的小图是 MM HBT 及 LM HBT 的 Gummel Plot 图



但近两年 MHB T 在频率特性方面有较大进展。2004 年 Zach Griffith 等人报道了，他们在 GaAs 衬底上外延 InP/In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As/InP DHBT，其  $f_T$  和  $f_{max}$  分别达到了 268 GHz 和 339 GHz； $\beta \approx 35$ ； $BV_{ceo} = 5.7$  V；0.3 V 下漏电流为 90 pA。表 7.5-9 是它的外延层结构。

表 7.5-9 变晶格 InP/In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As/InP DHBT 外延层结构

| 厚度 /nm    | 材料                                       | 掺杂浓度/cm <sup>-3</sup> | 描述          |
|-----------|--|-----------------------|-------------|
| 10        | InAs                                     | 3E19:Si               | 发射极帽层       |
| 30        | In <sub>0.53</sub> Ga <sub>0.47</sub> As | 3E19:Si               | 发射极帽层       |
| 80        | InP                                      | 3E19:Si               | 发射极         |
| 10        | InP                                      | 8E17:Si               | 发射极         |
| 30        | InP                                      | 3E17:Si               | 发射极         |
| 30        | In <sub>0.53</sub> Ga <sub>0.47</sub> As | 4E19:C                | 基区          |
| 20        | In <sub>0.53</sub> Ga <sub>0.47</sub> As | 2E16:Si               | 回退          |
| 24        | InGaAlAs                                 | 2E16:Si               | B-C 级       |
| 3         | InP                                      | 3E18:Si               | $\delta$ 掺杂 |
| 153       | InP                                      | 2E16:Si               | 集电极         |
| 25        | In <sub>0.53</sub> Ga <sub>0.47</sub> As | 2E19:Si               | 亚集电极        |
| 375       | InP                                      | 3E19:Si               | 亚集电极        |
| 20        | InP                                      | undoped               | 缓冲层         |
| 20        | InAlAs                                   | undoped               | 电流阻碍层       |
| 1 500     | InP                                      | undoped               | 变晶格缓冲层      |
| Substrate | SI:GaAs                                  |                       |             |

InP HBT 的现状和发展趋势如下。

目前，InP HBT 的研究已经取得了很多有价值的成果。特别值得关注的有特色、高水平的成果如下。

1) Walid Hafez 等人研制的具有 0.25  $\mu\text{m} \times 16 \mu\text{m}$  发射极、25 nm 基区、100 nm 集电区的 InP/InGaAs SHBT 获得了  $f_T = 452$  GHz 最高记录，而  $BV_{ceo}$  仅为 2.1 V。

2) M. Dahlstrom 等人报道的采用了一系列综合措施：利用 AlInAs/InGaAs 集电极-基极结能带缓变克服异质结势垒尖峰效应、薄基区（30 nm）和基区高浓度（ $8 \times 10^{19} \sim 5 \times 10^{19}/\text{cm}^{-3}$ ）梯度掺 C 引入漂移场缩短电子渡越基区的时间、薄的 InP 能带缓变集电区（150 nm）缩短电子渡越集电区的时间，亚集电极采用高掺杂 InGaAs 层降低集电极引线接触电阻等等，获得了  $f_T = 370$  GHz 和  $f_{max} = 375$  GHz 均超过 300 GHz 的好结果。

3) Z. Griffith 等报道的  $f_T$  为 391 GHz（相应的  $f_{max}$  为 505 GHz）最高水平双异质结 HBT。采用了 30 nm 高浓度掺杂基区、150 nm 的薄集电区。在集电极-基极结处采用了 AlInAs/InGaAs 能带渐变处理，消除了势垒尖峰。

4) 衬底转移 HBT 获得了最高水平的  $f_{max}$ （ $f_{max} = 820$  GHz ~ 1.1 THz）。而台面腐蚀技术制备的 HBT 的最高  $f_{max}$  达到 519 GHz。

5) 加拿大 Simon Fraser 大学研制成功的 InP/GaAsSb/InP HBT，通过改变基区材料，以 GaAsSb 取代 InGaAs，消除了 InP/InGaAs/InP HBT 所存在的集电极势垒尖峰问题，在保持器件的高频特性的情况下，提高了器件的击穿电压。其  $f_T$  和  $f_{max}$  均可超过 300 GHz， $BV_{ceo}$  达到 6 V。

6) MHB T 的频率特性已接近晶格匹配的 InP HBT 的水平。 $f_T = 268$  GHz， $f_{max} = 339$  GHz。

7) Satoshi Tsunashima 等人采用 InP/InGaAs DHBT 技术研制出 150 GHz 的分频器，这是到目前为止工作频率最高的分频器。

8) D. Huber 等人研制成 53GHz 单片集成 InP/InGaAs PIN/HBT 接收器光电集成电路（OEIC），其电带宽达到 63GHz。

9) D. Caruth 等人报道了采用 InP SHBT 技术研制成功 40Gb/s 集成差分 PIN + TIA。

InP HBT 器件频率高，增益高、效率高、线性好、导热好、驱动能力强、芯片面积小、抗静电能力强、单电源工作等一系列优点，受到业界关注。这些优势不仅使它在毫米波电路应用中独占鳌头，而且也是第三代和第四代 CDMA 和 WCDMA 等移动通信所需要的。目前很少有在民用无线通信功率方面的应用，主要原因是材料的经济因素而不是技术。如果能解决材料昂贵和片子加工时易碎等关键问题，使 InP HBT 在成本上能有较大的降低，InP HBT 技术的商业化还是有望成为现实的。

目前，国际上已开始有了几家 101.6 mm（4 in）的 InP 集成电路生产线。但 InP HBT 能否大量生产和商业化决定性因素是能否有低成本的 101.6 mm（4 in）或 152.4 mm（6 in）InP 衬底片的供应。这是今后 InP 器件广泛应用必须首先要解决的问题。

现在，InP HBT 器件主要面向军工毫米波电路的应用以及 Ka 波段放大器、40 Gb/s 以上的激光驱动器、和波器、分波器、高速分频器、高频光电转换器等方面的应用。由于它开启电压低、热导好、线性度高，今后还可能会在超宽带功率放大、防撞雷达和第三、第四代移动通信电路等领域中大有所作为。

InP HBT 研究的主要方向是继续朝超高频方向发展，始终保持在高频领域的领先地位，在毫米波电路、亚毫米波电路以及 40G b/s 以上的光纤通信系统发挥主导作用。在国防建设和尖端科技中将大有用武之地。为此，进一步缩小器件的横向尺寸和改进纵向结构设计是必要的。同时，研究解决频率提高与击穿电压之间的矛盾问题。缩小 DHBT 的尺寸至深亚微米发射极可以说是今后发展的趋势之一。例如，美国军方 DARPA 与 Vitesse 公司签订了 600 万美元的合同专门研究亚微米发射极 VIP-2 InP HBT ICs，最终目标是将器件尺寸缩小到 0.25  $\mu\text{m}$ 。VIP-2 技术将采用 DHBT， $f_T$  和  $f_{max}$  均要求达到 300 GHz 以上。

为了解决因 InP 材料昂贵和加工易碎而影响成本的问题，继续探索和提高 MHEMT 和 MHB T 的性能是有实际意义的。

人们对 InP HBT 更大的期望是将它与光通信器件（例如光接收器、激光器等）能共片集成在一起，成为单片光电子/微电子系统。目前已有一些小规模器件与电路的尝试，例如，InP 衬底上的 OEIC。但还仅仅是起步和小规模集成，这一方向还值得长期进行研究。

如图 7.5-31 所示，双异质结构光电晶体管（DHPT）和双异质结双极晶体管（DHBT）集成的光接收器，工作频率达到 40GHz，是 MMIC 集成 HPT/HBT 光接收器中频率最高的。另一种 OEMMIC——直接光注入锁定振荡器可以从光数

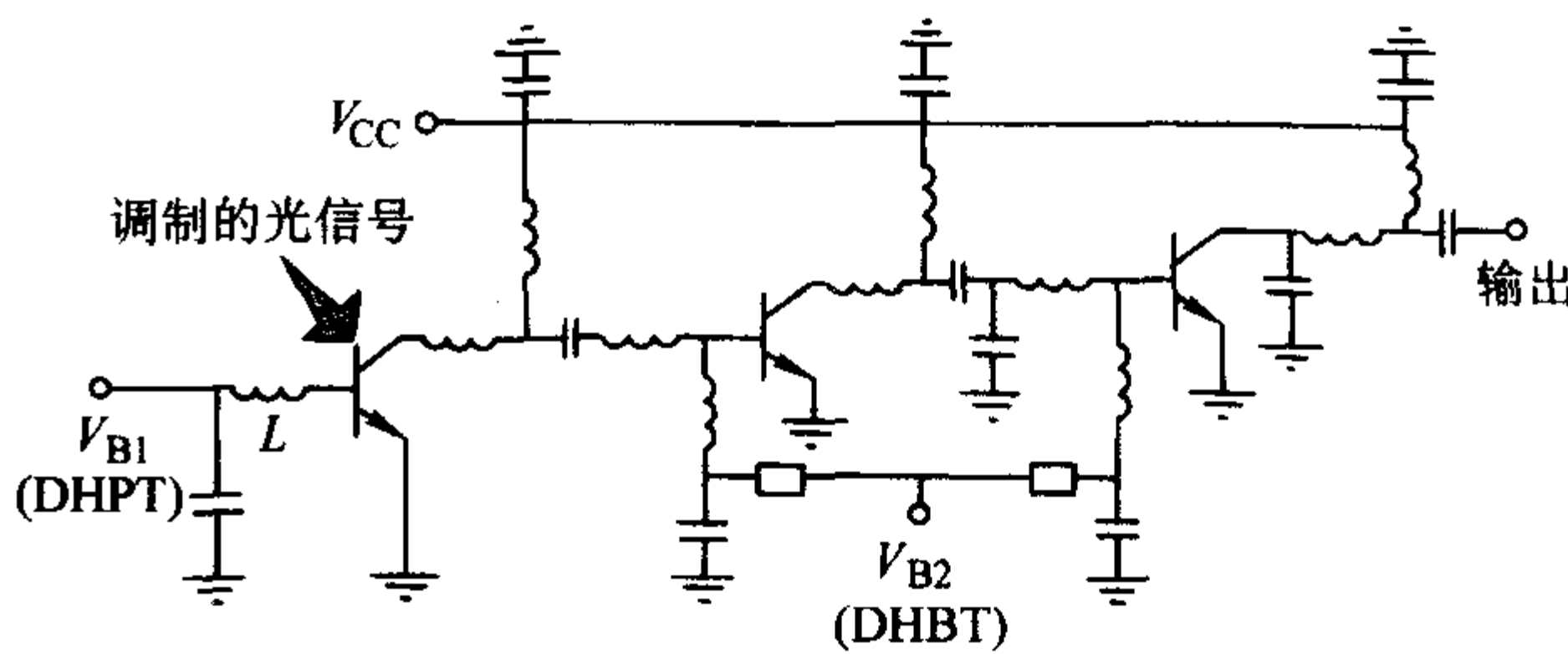


图 7.5-31 40 GHz 带宽 OEMMIC 光接受器电路



据流中提取电时钟信号。这种 OEMMIC 有望在 InP 技术平台上做出更微型化和低功耗的光接收机,以用于毫米波光子学和超高速光通信系统。

## 2.4 InAs HBT

由于 InAs 是窄禁带半导体 ( $E_g = 0.36 \text{ eV}$ ), 具有电子有效质量小 ( $0.22m_0$ ), 电子迁移率高 [ $33\,000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ]、峰值速度高 ( $2 \times 10^8 \text{ cm/s}$ ) 等高频性能上的优势, 以 InAs 作为基区的 HBT 的探索也时有报道。S. Maimon 等人于 2002 年报道了以掺 S 的 InAs 为衬底, 外延非有意掺杂 ( $n = 2 \times 10^{16}$

$\text{cm}^{-3}$ ) 的 InAs 集电区、掺 Be 的基区 ( $p$  约为  $1 \times 10^{18}/1 \times 10^{19}/1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) 和 InAlAs 发射区, 图 7.5-32a 所示, 研制成功  $\beta = 100$  的 InAs HBT。发现在 pn 结附近 Si 掺杂会增大几个数量级的漏电, 因此他们的集电区和发射区的 InAs 均未有有意掺杂。基区中靠近 pn 结处, 掺杂浓度也较中间低。从图 7.5-32b 器件的  $I \sim V$  特性曲线看,  $BV_{\infty}$  很低, 仅  $0.6 \text{ V}$  左右。这是妨碍 InAs HBT 目前实际应用的重要原因之一。随着技术水平的提高, 器件漏电流的减小, 该器件在今后低压和低功耗的高速及高频领域的应用仍是有可能的。

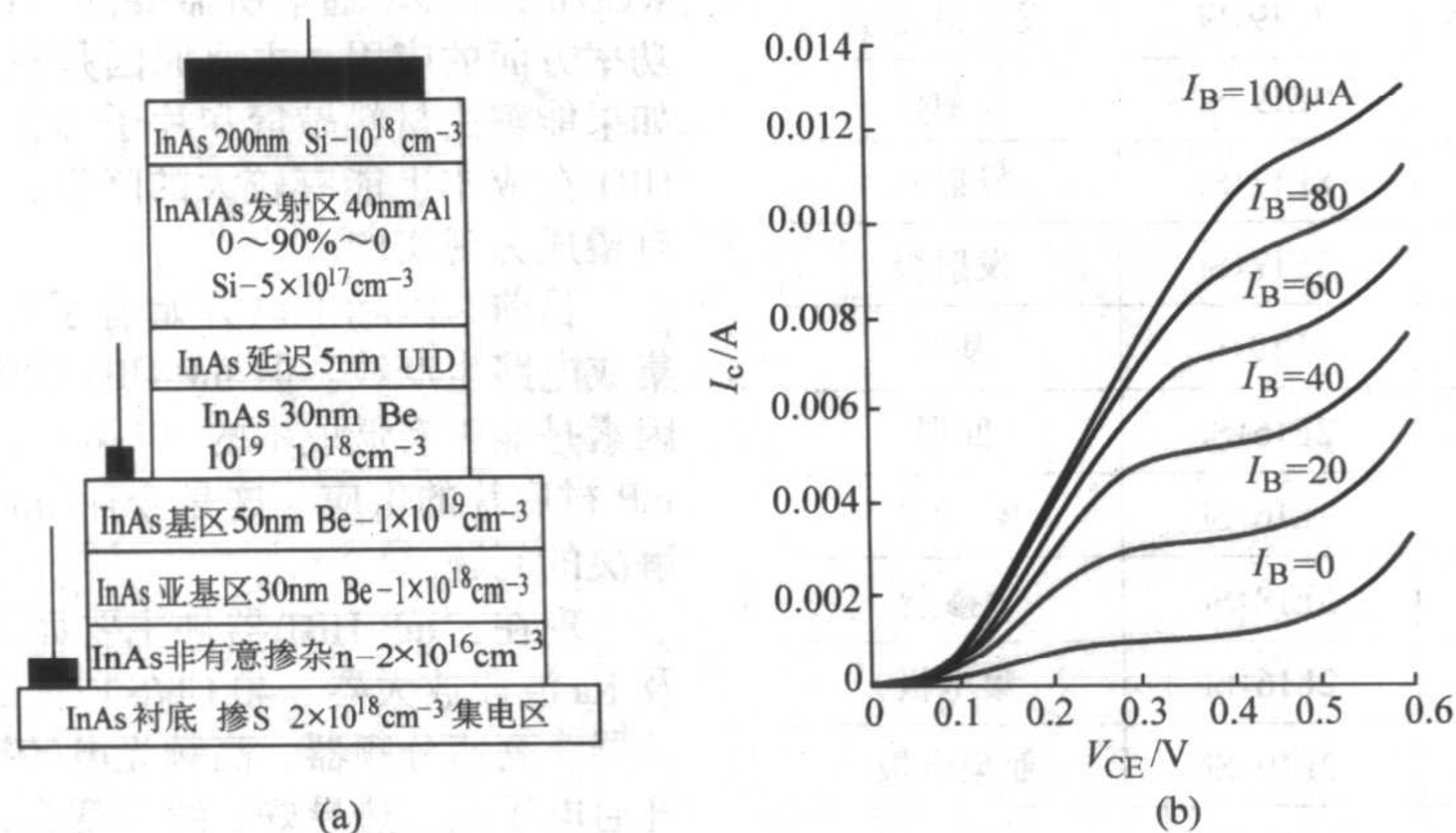


图 7.5-32 InAs HBT 外延层结构 (a) 和 InAs HBT 的  $I-V$  特性 (b)

## 2.5 SiGe HBT

锗硅异质结双极晶体管 (SiGe HBT) 是以 SiGe 化合物为基区材料、以多晶硅或非晶硅为发射极材料的一种新型异质结双极晶体管。它具有比 Si 高的迁移率, 又可以采用极为成熟的 Si 加工工艺制作深亚微米发射极的器件, 因此, 它的频率特性可以与 GaAs 相媲美。更重要的因素是它与 Si 工艺相容, 制造成本低, 其性能/价格比高, 很受工业界青睐。在 RF 和低电压民用电器的应用中, 例如 802.11.x (a, b or g), WLAN 和蓝牙技术中, 具有很强的竞争优势, 应用是比较普遍的。

IBM 报道了先进的 SiGe HBT 技术, 器件的  $f_T$  达到  $350 \text{ GHz}$ 。在蜂窝电话终端 PA 器件应用方面也吸引了人们相当大的注意力。最近, Jae-Sung Rieh 等人报道了采用  $A_e = 0.12 \mu\text{m} \times 2.5 \mu\text{m}$  发射极、选择注入 SiC 作为集电极埋层等先进工艺措施在  $8 \text{ inCMOS}$  工艺线上研制出  $f_T$  达到  $375 \text{ GHz}$ 、 $\beta = 3\,500$ 、 $BV_{\infty} = 1.4 \text{ V}$  的 SiGe HBT。具体结构和参数分别如图 7.5-33 和表 7.5-10 所示。

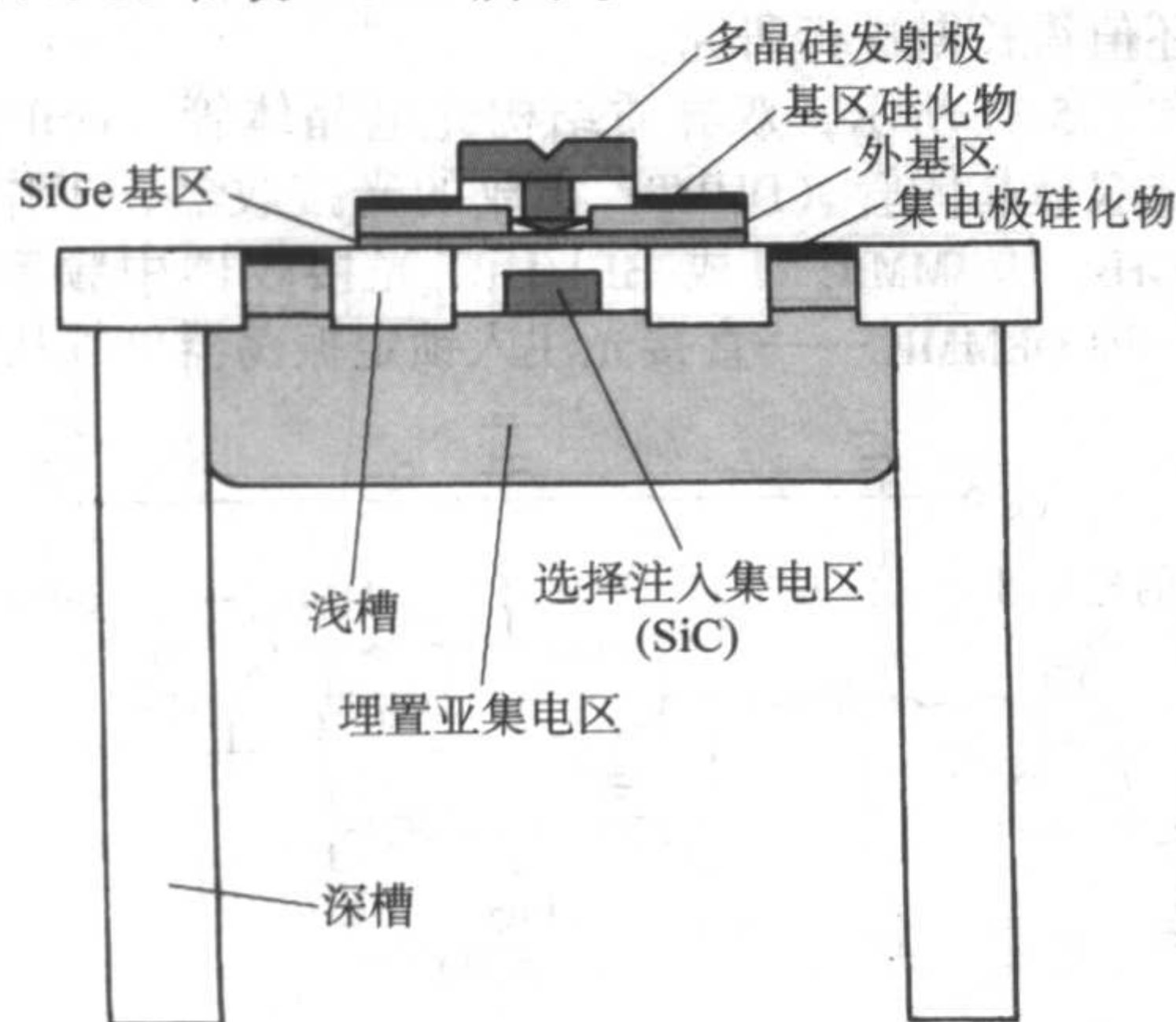


图 7.5-33 注入 SiC 作为集电极埋层的 SiGe HBT 剖面示意图

表 7.5-10 注入 SiC 作为集电极埋层的 SiGe HBT 的电学参数

|   | 5HP  | 6HP  | 7HP  | 8HP  | Exp. Tech |
|---|------|------|------|------|-----------|
| 石印节/ $\mu\text{m}$  | 0.5  | 0.25 | 0.18 | 0.13 | 0.13      |
| $f_T/\text{GHz}$  | 47   | 47   | 120  | 210  | 375       |
| $f_{\max}/\text{GHz}$   | 65   | 65   | 100  | 285  | 210       |
| $\beta$   | 100  | 100  | 350  | 300  | 3 500     |
| $BV_{\text{CEO}}/\text{V}$  | 3.4  | 3.4  | 1.8  | 1.7  | 1.4       |
| $BV_{\text{CBO}}/\text{V}$  | 10.5 | 10.5 | 6.5  | 5.5  | 5.0       |
| $J_C$ (在 $f_{T,\text{peak}}$ ) / $\text{mA}\cdot\mu\text{m}^{-2}$ | 1.5  | 1.5  | 8    | 12   | 20        |

### 2.5.1 SiGe 器件结构及工作原理

SiGe HBT 的典型结构如图 7.5-34 所示, 它的结构与硅双极晶体管 (Si Bipolar Transistor) 相似, 只是基区是超高真空化学气相淀积生长的 SiGe 材料。其他诸如深槽隔离、浅槽隔离、多晶硅发射极等均与硅器件相同。

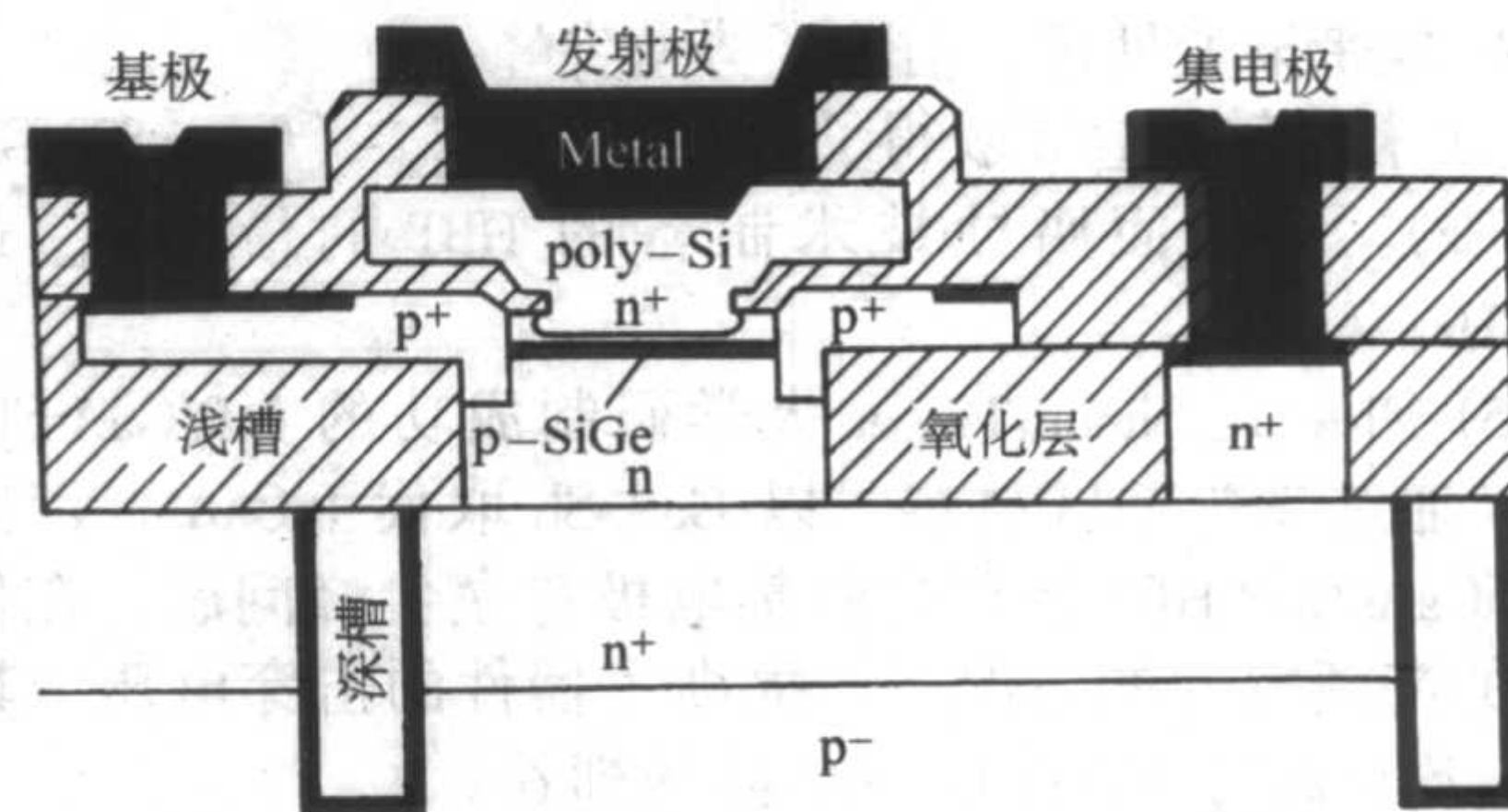


图 7.5-34 典型的 SiGe HBT 结构示意图



SiGe HBT 在基区引入了 Ge 杂质, 使得基区的能带结构发生了变化。图 7.5-35 示出了 SiGe HBT 与 Si 双极器件的能带差异。虚线为 SiGe HBT 的。从图中可以看出, GeSi 的带隙较窄, 因此, HBT 的发射极势垒较 Si 双极晶体管有所降低, 致使发射极注入电流呈指数增长, 又由于 Ge 在基区靠近集电结一侧浓度较高, 电子在基区受到一个能带渐变引起的梯度电场的加速, 因此 SiGe HBT 的  $\beta$  和频率特性比 Si 双极晶体管高。SiGe HBT 频率高的另一个原因是在制造过程中, 应用了深亚微米光刻和自对准技术, 整个器件面积可以做得很小, 各结的电容大大减小, 也使频率得以提高。

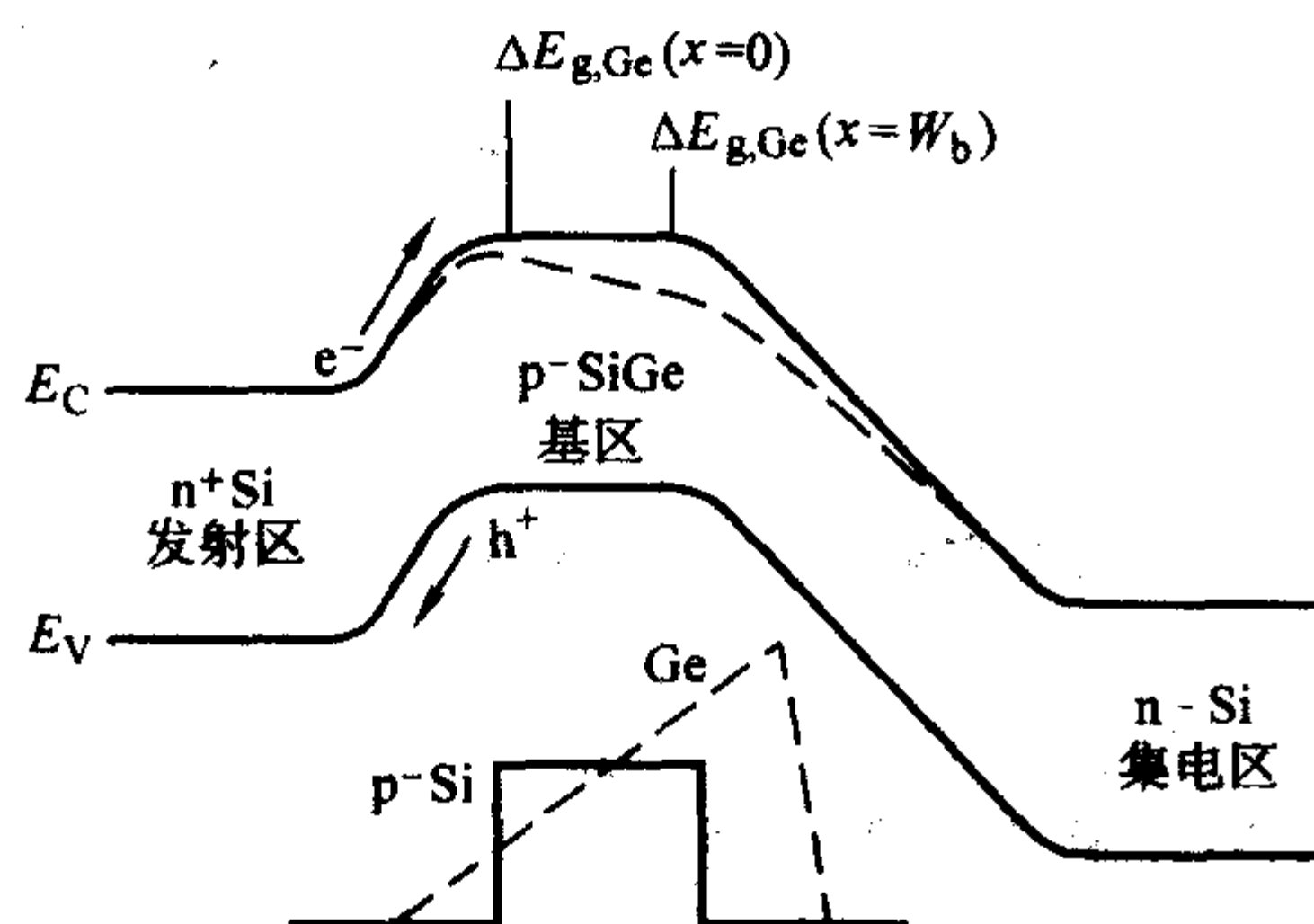


图 7.5-35 SiGe HBT (虚线) 与 Si 双极晶体管 (实线) 的能带图比较

因为 SiGe HBT 发射极的异质结特性, 发射效率主要取决于发射结上势垒的降低, 而不是结两边掺杂浓度之比, 故基区掺杂浓度可以提高。在先进的 SiGe HBT 技术中, 采用了 C 作为基区的掺杂, 它增加了基区浓度, 提高了器件的频率特性。从图 7.5-36 中可见, SiGeC HBT 获得了更高的  $f_T$ 。同时可以看出, 随着频率的提高, 集电极-发射极击穿电压有所降低。200 GHz 以上的器件仅有 2 V 左右的击穿电压。

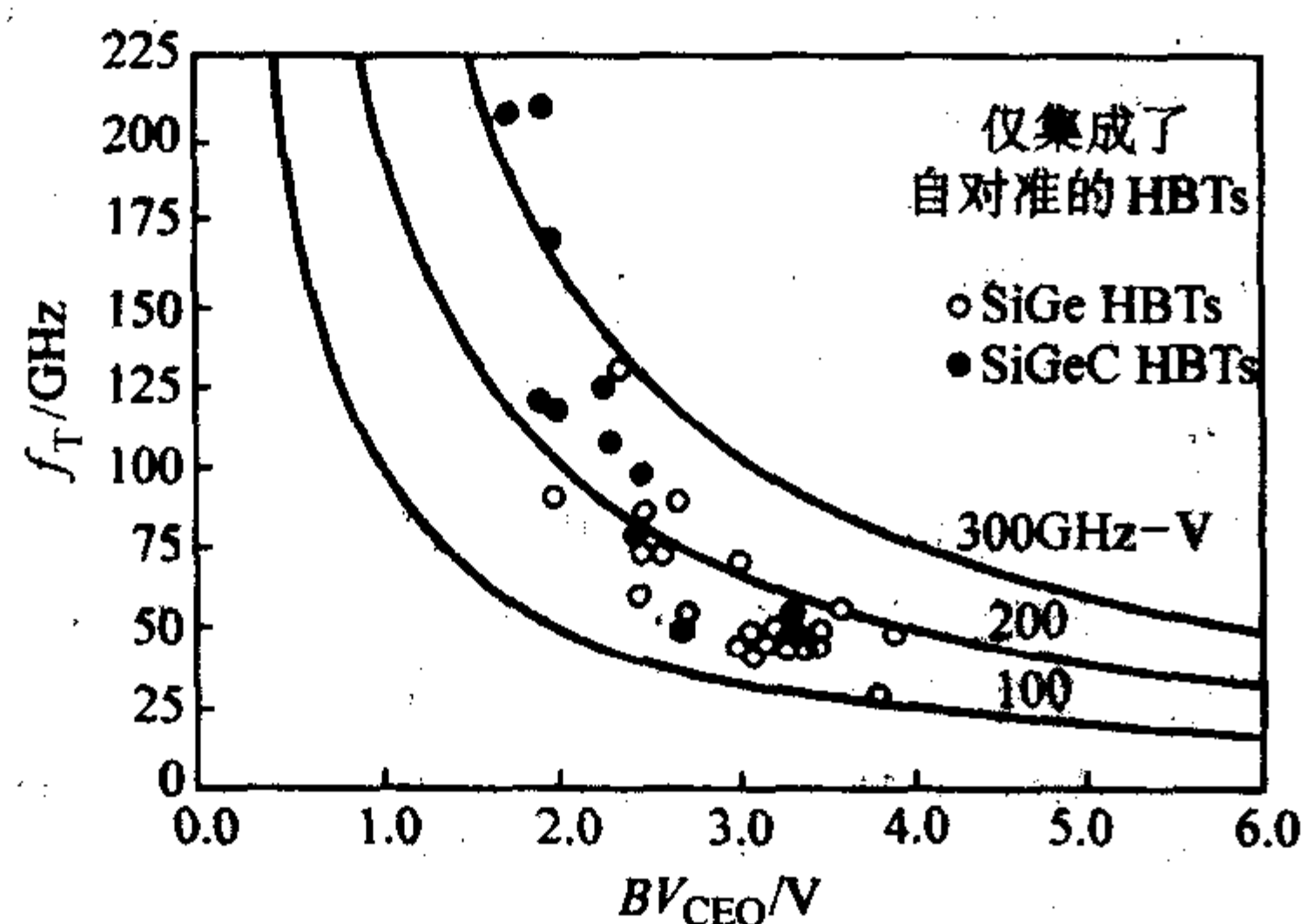


图 7.5-36 掺 C 的 SiGe HBT (黑点) 与常规 SiGe HBT 的  $f_T$ - $BV_{ceo}$

### 2.5.2 SiGe 器件的发展与应用

SiGe 器件是近十年出现的。SiGe HBT 的优点是频率高, 能与 BiCMOS 工艺兼容, 能大规模集成。这不仅使它成本低廉, 性价比高, 市场竞争力强, 而且可以为今后发展射频 SOC 技术打下坚实的基础, 因此展示出了未来美好的发展前景。到目前为止, SiGe 的发展已经历了三代。如表 7.5-11 所示, 发射极宽度由  $0.42 \mu\text{m}$  缩小到  $0.18 \mu\text{m}$ , 再到  $0.12 \mu\text{m}$ , 频率  $f_T$  已由 47 GHz 上升到 207 GHz, 最近, J. - S. Rich 等报道已制造出  $f_T$  和  $f_m$  分别为 375 GHz 和 210 GHz 的 SiGe HBT。

SiGe HBT 的应用十分广泛。Aleexander Rylyakov 等人报道了利用 SiGe HBT 研制成功的 96.6 GHz 的静态分频器。电路拓扑如图 7.5-37 所示, 使用 -5 V 电源, 总电流为 100 mA。

表 7.5-11 几代 SiGe HBT 的特性比较

| 参数                              | 第一代  | 第二代  | 第三代   |
|---------------------------------|------|------|-------|
| $W_{E, \text{eff}}/\mu\text{m}$ | 0.42 | 0.18 | 0.12  |
| $\beta$ 峰                       | 100  | 200  | 400   |
| $V_A/\text{V}$                  | 65   | 120  | > 150 |
| $BV_{CEO}/\text{V}$             | 3.3  | 2.5  | 1.7   |
| $BV_{CBO}/\text{V}$             | 10.5 | 7.5  | 5.5   |
| $f_T/\text{GHz}$                | 47   | 120  | 207   |
| $f_{\text{max}}/\text{GHz}$     | 65   | 100  | 285   |

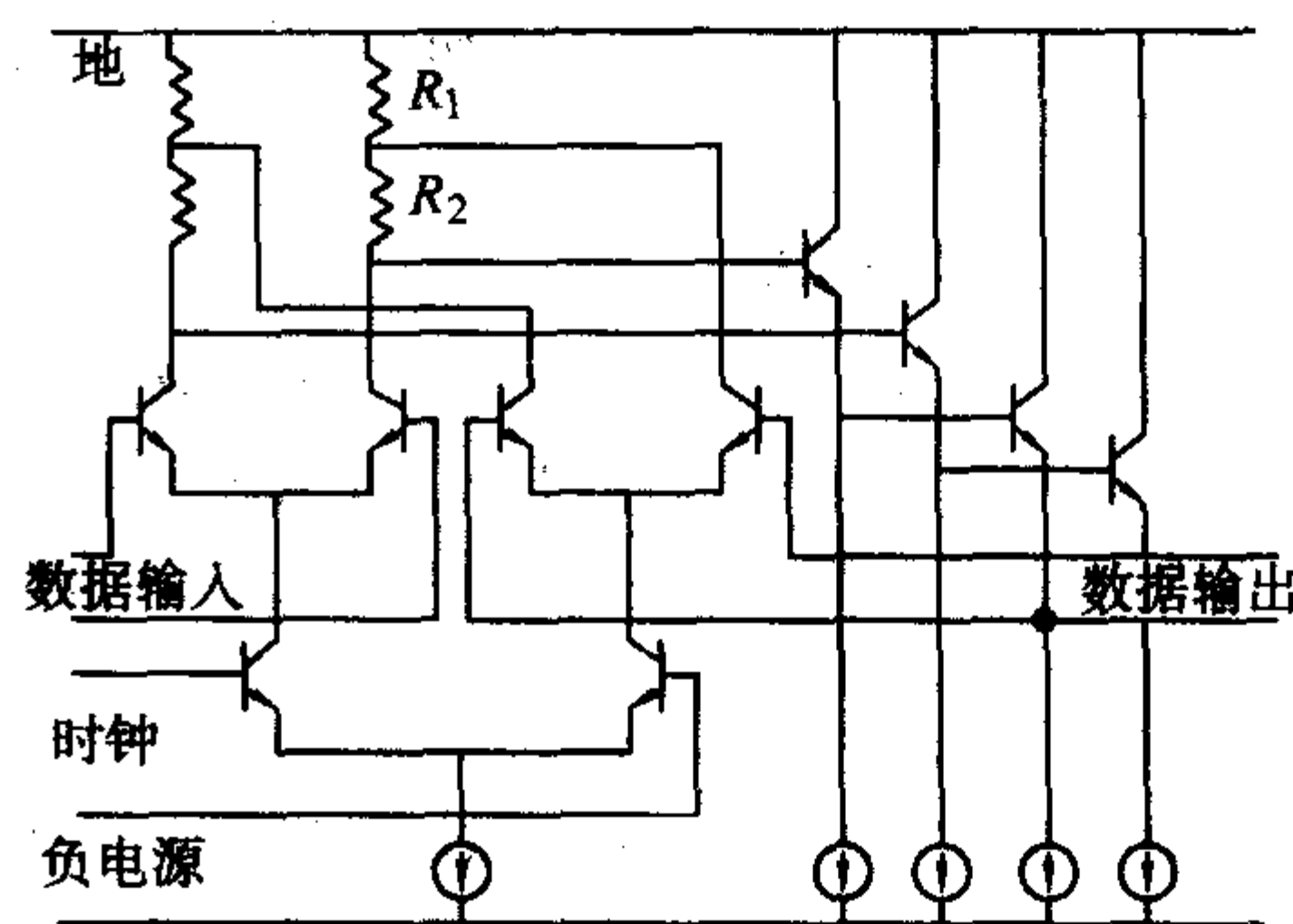


图 7.5-37 用 SiGe HBT 研制的静态分频器

Werner Perndl 等人报道了, 采用  $f_T$  可达 200 GHz 的 SiGe 技术研制成功; 98 GHz 的压控振荡器。相位噪声为 -85 dBc/Hz。其电路拓扑如图 7.5-38 所示。

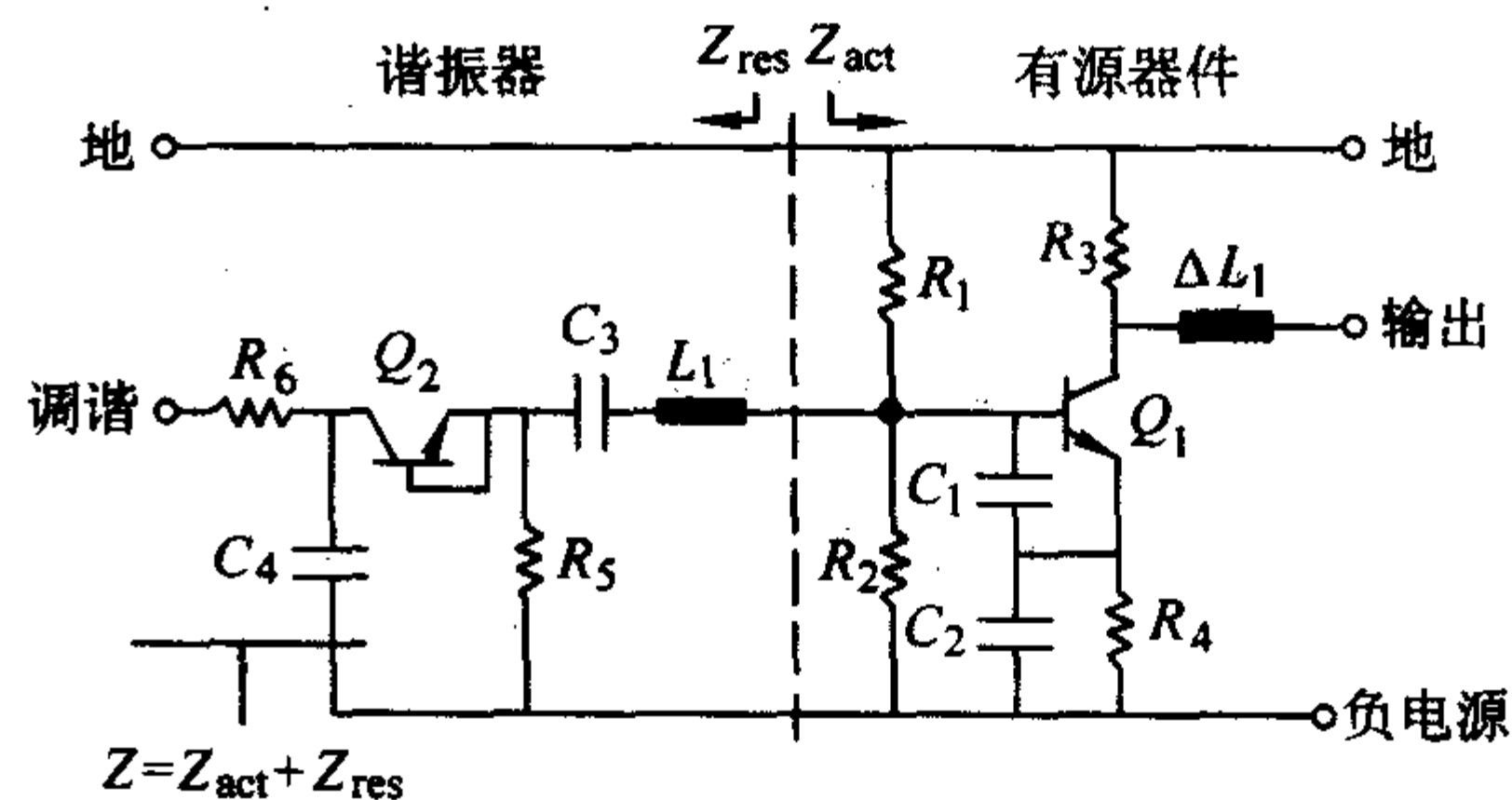


图 7.5-38 SiGe HBT 压控振荡器

Mounir Meghell 报道了, 用  $0.13 \mu\text{m}$  SiGe 双极工艺研制成功 132 Gb/s 的 4:1 合波器, 电源 -3.3 V, 功耗 1.45 W。Joseph. Weiner 还报道了用 SiGe HBT 研制成功的 50 GHz 带宽的差分跨阻放大器。

SiGe HBT 的一个重要的应用是未来汽车防撞雷达系统中大量需求的 77 GHz 的压控振荡器 (VCOs) 电路。图 7.5-39 是采用 SiGe HBT 研制的 VCO 电路拓扑。

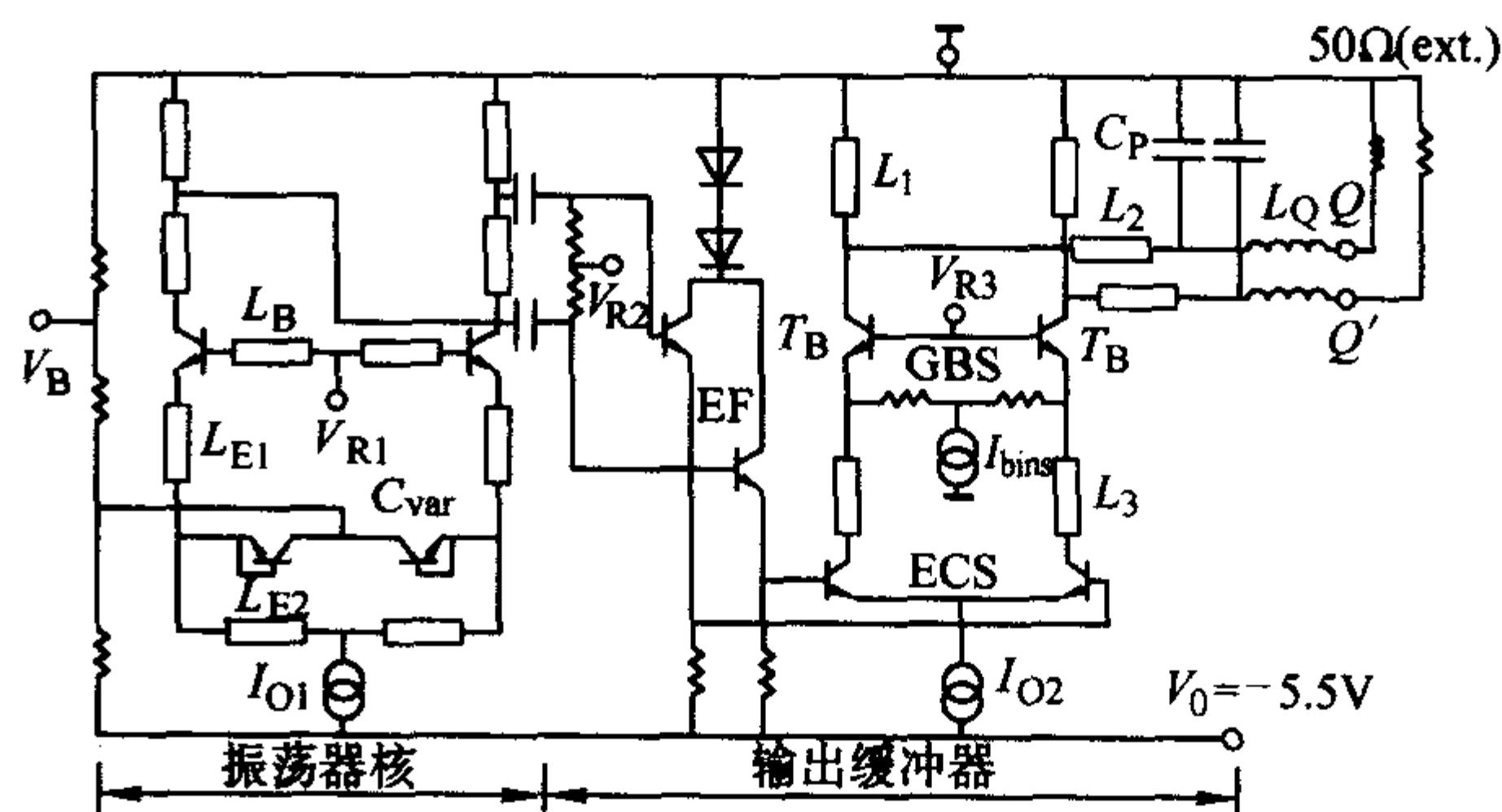


图 7.5-39 77 GHz 压控振荡器



SiGe HBT 的另一个大的应用领域是射频通信中低压低功耗的手机射频前端和蓝牙收发。由于它的制造工艺可以与 BICMOS 兼容, 因此, 它的性能/成本比高, 在民用市场竞争中极具“杀伤力”。但是, 在功率放大方面, 由于 SiGe 的基区掺杂浓度有限, 在薄基区的高频器件中, 基区穿通效应使其击穿电压  $BV_{\infty}$  仅约 2 V 左右, 因而, 限制了它在诸如基站、雷达等需要大功率、高耐压环境下的应用。

在下一代无线通信系统中, 例如在 W-CDMA 中, 器件线性度是非常关键的因素。而且, 在 W-CDMA 中, SiGe HBT 与 GaAs HBT 技术不兼容, 另外,  $BV_{\infty}$  比较低, 因此, 在 3G 无线电路模块功率应用中, 还受到一些限制。但是随着对 SiGe HBT 研究的深入, SiGe HBT 在某些应用领域, 尤其是在低压和大规模单片集成电路中的应用, 将会逐渐成为 GaAs HBT 的竞争对手。

## 2.6 GaN-Based HBT

目前, GaN 基 HBT 技术还不成熟, 技术壁垒主要是不能在 p 型接触区形成良好的欧姆接触, 还有不同材料层之间选择性腐蚀的问题。要想该技术将来应用于无线通信系统, 还有很多的技术问题尚待突破。

本节介绍了几种高频器件的特性和现状。我们可以看到, 每一种器件都有其各自的特长和最佳适用的领域。归纳起来, 有以下几个方面特别值得关注。

1) InP 器件优良的高频特性 在半导体器件中, 频率最高的器件是 InP PHEMT 和 InP HBT; 目前 HEMT 的最高水平是  $f_T = 562$  GHz 和  $f_{max} = 600$  GHz; InP SHBT 的  $f_T$  达到 550 GHz, 衬底转移 InP HBT 的  $f_{max}$  达到 820 GHz, 今后有望超过 1 000 GHz。但击穿电压较低, 仅 2 V 左右。尽管如此, 在同样高频下, InP HBT 的击穿电压仍比其他所有其他半导体器件的击穿电压高。这可从图 7.5-40 中的对比中看出。InP HBT 的这一优点有可能使它在毫米波等超高频和超高速电路中应用更加广泛, 包括军用数字雷达中的模数转换器 (Analog-to-Digital Converters)。

既有超高频特性, 又具有较高击穿电压的器件还有 InP/GaAsSb/InP HBT。它的  $f_T$  为 300 GHz 时, 集电极与发射极间的击穿电压  $BV_{\infty}$  可达 6 V 左右。

在超高频性能方面, 衬底转移 HBT 目前的  $f_{max}$  已达到 820 GHz, 它可能会成为最先突破 1 000 GHz 大关的器件。

2) HEMT 低噪声特性的优势 噪声最低的是 InP 基 PHEMT, 跟随其后的是 MHEMT, GaAs PHEMT 等。目前, GaAs PHEMT 已经大量应用在卫星电视、无线通信、军事通信和雷达系统的接收电路中。InP 基 PHEMT 主要应用在毫米波电路中。因价格的原因, 民用较少。

3) HBT 在高频、功率、增益方面均有较高的性能, 应用中有广泛的适用性。又只需要单电源供电, 因此, 今后在

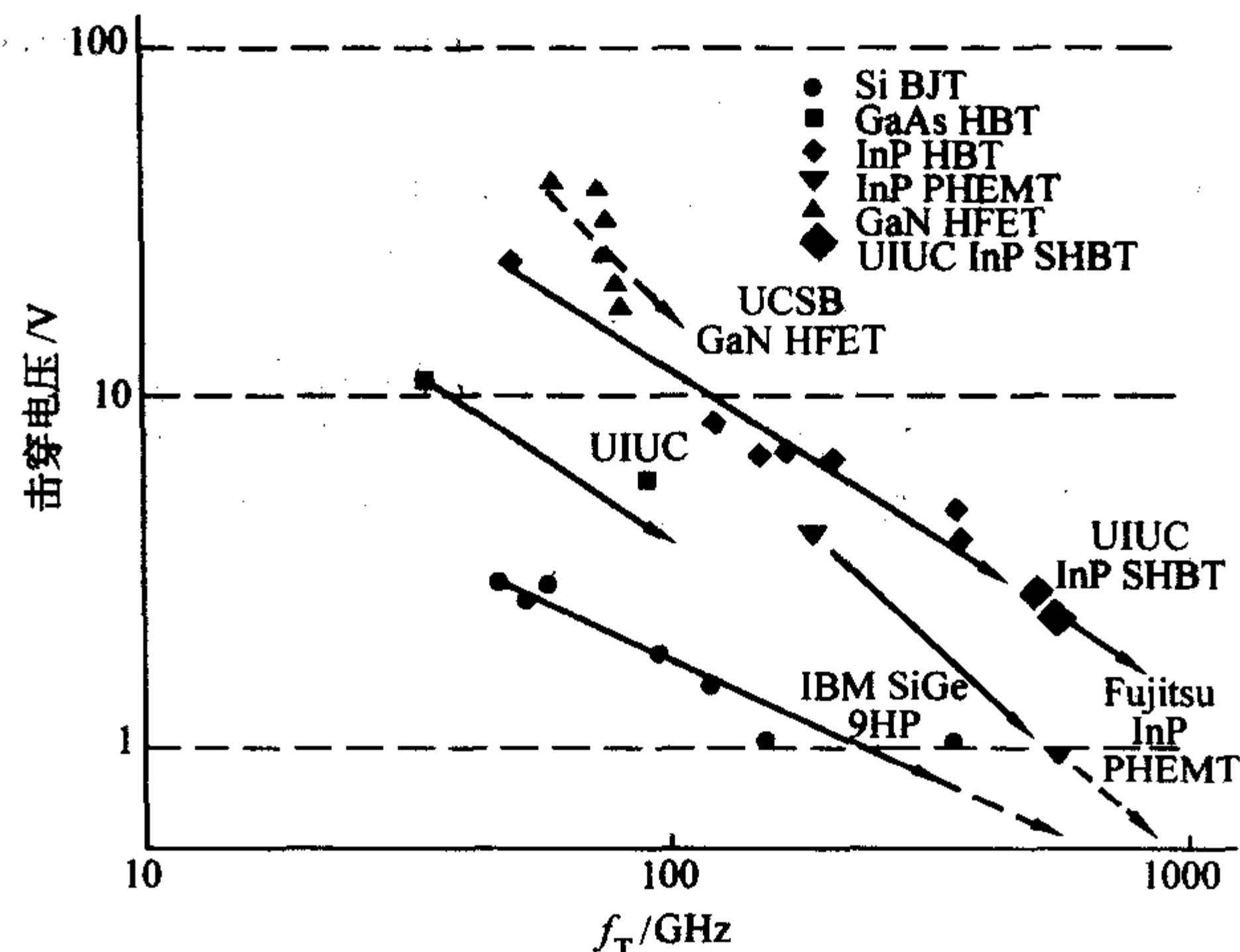


图 7.5-40 几种超高频器件的截止频率与击穿电压关系的比较

高频功率放大单片电路中应用会较广。HBT 的相位噪声低, 因此在 VCO 电路中应用也会很多。尤其是 InGaP/GaAs HBT 技术成熟、可靠性高, 价格较 InP 器件便宜, 故在微波频段应用会较广。在射频领域的功放电路中, 它还会有一定的市场份额, 但 SiGe HBT 将会夺取中、低功率射频电路的市场。

4) GaN HEMT 的高频与大功率的优势突出, 功率密度及耐压均高于其他半导体器件, 在 2~40 GHz 范围, 它的潜力极大。只要材料质量和成本过关, 它的发展是会很快的。目前材料还很贵, 缺陷密度还较高, 因此, 还需对材料进行提高质量和降低成本方面的研究。为了充分发挥 GaN HEMT 器件大功率的长处, 进一步研究 SiC 上 GaN HEMT 器件的关键技术是非常必要的。

5) SiGe 的高频性能卓越, 价格低廉, 是高频器件中性价比最高的。且易于大规模集成, 因此, 大量在射频领域应用将是不容置疑的。它也将为高频 SOC 的研究打下基础。

6) MHEMT、MHBT 均是在 GaAs 衬底上的 InP 器件, 它们具有近似 InP 器件的高频性能, 但比 InP 器件便宜。随着技术的不断成熟, 这一特点可能使它们具有很强的实用价值和市场竞争力。

展望未来, 高频电子器件和电路的应用将会越来越广泛, 各种技术的创新将会使器件和电路的水平不断提高, 各种器件的市场竞争也会越来越激烈。在应用中, 不同的用户的要求也各不相同。例如, 军用产品更强调性能和可靠性; 民用产品特别要求器件的性价比。因此, 在研究上述各种高频器件时应根据其优势明确它的市场定位, 以便充分发挥各种器件各自的固有特长, 使之在激烈的竞争中立于不败之地。

编写: 刘训春 (中国科学院微电子研究所)  
魏珂 (中国科学院微电子研究所)



## 第6章 半导体量子阱激光器

自20世纪60年代末“超晶格”概念的提出和70年代初用分子束外延(MBE)技术生长了GaAlAs/GaAs超晶格结构以来,围绕量子效应的理论研究以及在光电子、微电子器件方面的应用都得到了迅速的发展。随着MBE和有机金属化学气相淀积(MOCVD)技术的进步,已利用量子阱、超晶格结构开拓了很多新型的半导体异质结材料和半导体器件,其中量子阱激光器就是20世纪70年代末开始发展起来的新一代半导体光电子器件。量子阱、超晶格材料和器件的诞生,无疑自20世纪50年代pn结结构问世后的又一个半导体材料和器件的发展里程碑。

本文分析了量子阱中电子的能量状态和状态密度分布与体材料的差别,阐述了量子阱激光器优于体材料激光器的特性,其中包括激光器的阈值电流特性、光谱线宽特性、温度特性、偏振选择特性和动态特性等。进一步介绍了在量子阱中引入弹性形变会使阱区价带顶轻、重能级的脱简并以及能带曲率半径产生变化,从而改善了量子阱激光器的特性并拓展了半导体激光器的波长范围,使半导体激光器获得了更加广泛的应用。文中介绍了量子阱激光器制作的核心工艺——薄层材料的晶体外延生长技术并对量子阱激光器在光纤通信、光存储、自由空间光通讯、激光大屏幕显示、激光气体探测和大气遥感等领域的应用进行了说明。最后简要地介绍了低维量子限制激光器。

### 1 量子阱中电子的能量状态和状态密度分布

当一层超薄层(厚度约为电子的De Broglie波长)的窄带隙半导体材料被夹在宽带隙材料之间而形成双异质结构时,夹层窄带隙材料中的电子在垂直于异质结界面方向的运动就犹如处于一个方形导带电子势阱之中,其在垂直阱壁方向的运动呈现波动性。由于阱壁的反射,电子在垂直阱壁方向上的波矢分量 $K_z$ 将以量子化形式出现:

$$K_z = q_1 \pi / L_z \quad q_1 = 1, 2, 3, \dots \quad (7.6-1)$$

则势阱内的电子在垂直阱壁方向的能量也相应取量子化的能量值:

$$E_{q_1}(x) = \frac{\hbar^2 (q_1 \pi / L_z)^2}{2m_e} \quad q_1 = 1, 2, 3, \dots \quad (7.6-2)$$

因而阱中导带电子的能量-动量关系将由三维的体运动转变成二维的面运动关系:

$$E = E_c + E_{q_1} + \frac{\hbar^2 K^2}{2m_e} \quad q_1 = 1, 2, 3, \dots \quad (7.6-3)$$

式中, $E_c$ 为导带底电子能量; $K$ 为平行于阱/垒交界面方位的面波矢。图7.6-1给出了量子阱结构的几何形状,量子阱内在垂直于阱/垒交界面方向电子和空穴的能级图以及在两维面波矢 $K_x$ 和 $K_y$ 方向上的能量-动量关系截面。

由于 $K_z$ (因而 $E$ )取不连续的量子化值,对于每一个量子化的 $q_1$ 值,单位体积内能量为 $E$ 的电子状态数(态密度)为:

$$\rho_{q_1}(E) = \begin{cases} \frac{q_1 m_e}{\pi \hbar^2 L_z} & E \geq E_c + E_{q_1} \\ 0 & E < E_c + E_{q_1} \end{cases} \quad (7.6-4)$$

引入阶跃函数 $H(E)$ :

$$H_{q_1} = \begin{cases} 1 & E \geq E_c + E_{q_1} \\ 0 & E < E_c + E_{q_1} \end{cases} \quad (7.6-5)$$

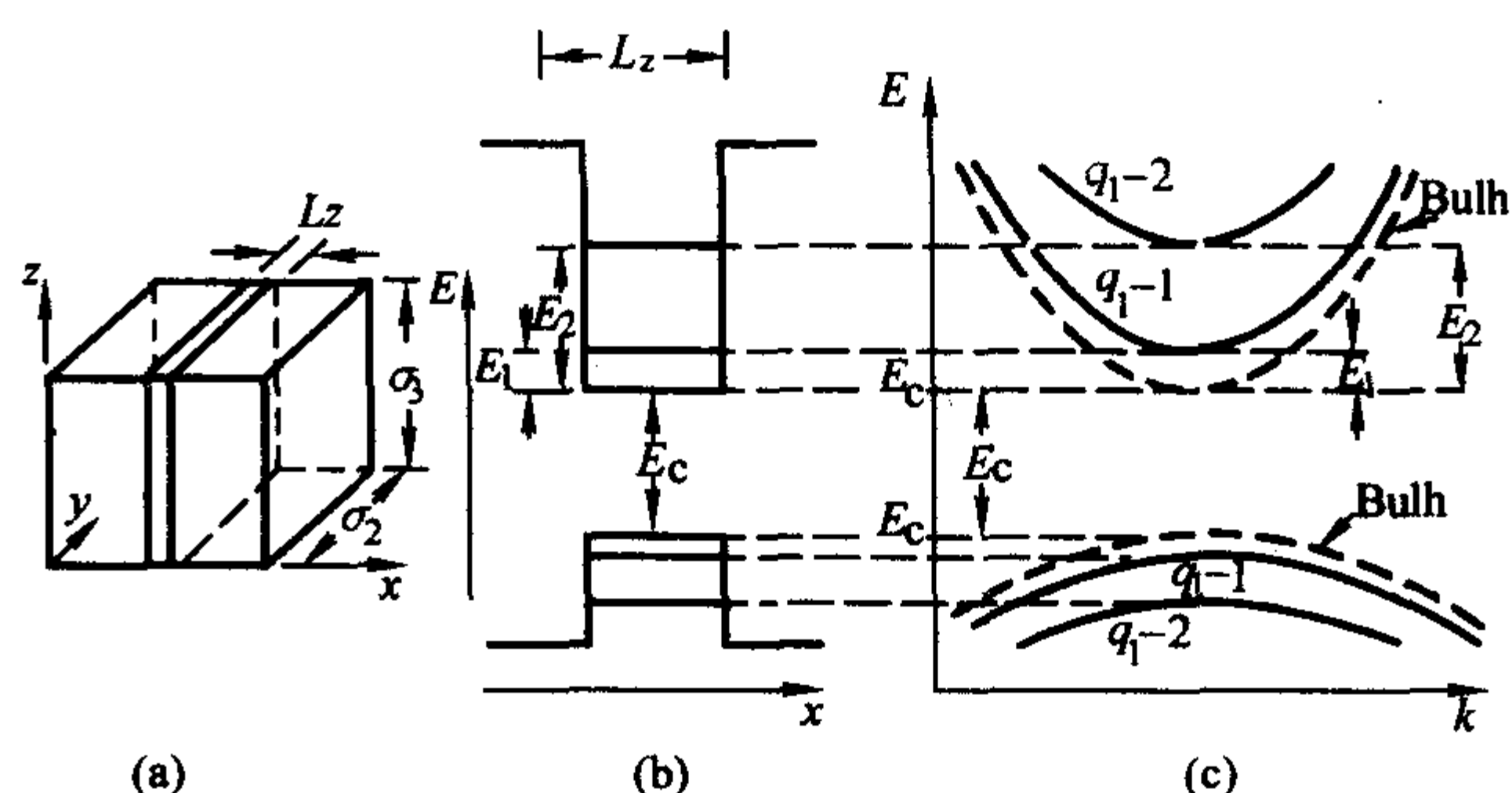


图7.6-1 量子阱结构的几何结构示意图(a), 量子阱内电子和空穴的能级图(b), 以及在 $K_x$ 或 $K_y$ 方向能量和波矢的关系截面(c)

来表示量子阱内能量为 $E$ 的电子态密度:

$$\rho(E) = \sum_{q_1} \frac{q_1 m_e}{\pi \hbar^2 L_z} H_{q_1}(E) \quad q_1 = 1, 2, 3, \dots \quad (7.6-6)$$

由此式我们可以画出电子的能态密度 $\rho(E)$ 与能量 $E$ 之间的阶梯状关系(见图7.6-2),台阶的高度为 $m_e / \pi \hbar^2 L_z$ ,当 $L_z$ 逐渐变宽时,台阶高度变小,则量子阱的阶梯特征逐渐向体材料的抛物线特征(图7.6-2中的虚线包络线)过渡。

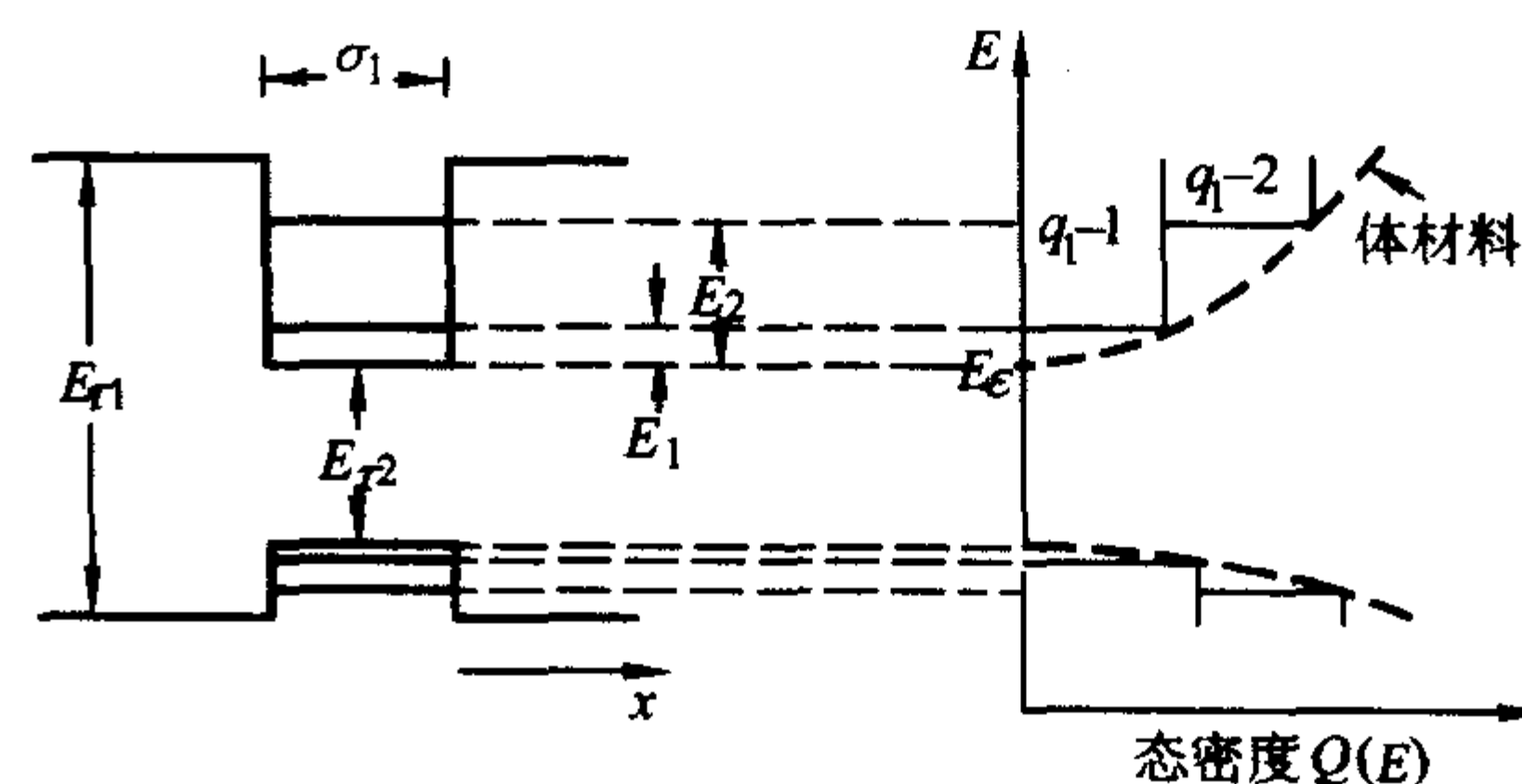


图7.6-2 量子阱的态密度(实线)与体材料的态密度(虚线)

由于具有阶梯形的状态密度分布,量子阱中电子分布的弥散度要比体材料中小得多(见图7.6-3),这对于注入电子的充分利用是极为有利的,因此对优化光子器件的特性起着关键作用。

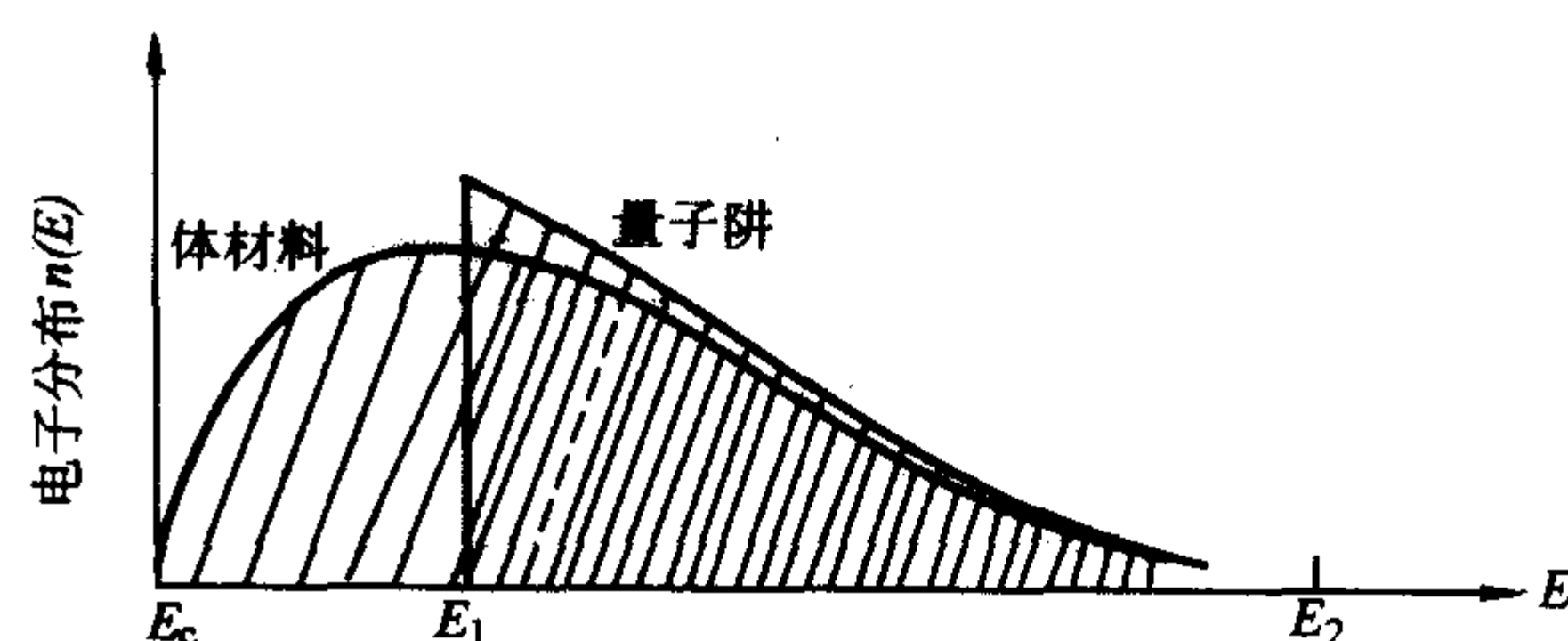


图7.6-3 量子阱子能带基态电子分布



## 2 量子阱的光学增益

在量子阱中, 如果使用最简单的零线宽假设, 量子阱的光学增益谱可以由下式描述:

$$g(\hbar\omega) = \sum_{n,m} g_m [f_c(E_i = \hbar\omega - E_{nm}^e) - f_v(E_i = \hbar\omega - E_{nm}^h)] H(E_i = \hbar\omega - E_{nm}^e) \quad (7.6-7)$$

其中

$$g_m = C_0 |\hat{e} \cdot \mathbf{M}|^2 |\Gamma_{nm}^e|^2 \rho_r^{2D} \quad (7.6-8)$$

$$C_0 = \frac{\pi e^2}{n_r \epsilon_0 m_0^2 \omega} \quad (7.6-9)$$

$$\rho_r^{2D} = \frac{m_r}{\pi \hbar^2 d_1} \quad (7.6-10)$$

$$f_c(E_i) = \frac{1}{1 + \exp \{ [E_g + E_m + (m_r/m_e) E_i - F_c] / k_B T \}} \quad (7.6-11)$$

$$f_v(E_i) = \frac{1}{1 + \exp \{ [E_{nm} - (m_r/m_e) E_i - F_v] / k_B T \}} \quad (7.6-12)$$

$$\Gamma_{nm}^e = \int_{-\infty}^{\infty} dz \phi_n(z) \phi_m(z) \quad (7.6-13)$$

$\Gamma_{nm}^e$  是量子数为  $n$  的导带子带波函数  $\phi_n(z)$  与量子数为  $m$  的价带子带波函数  $\phi_m(z)$  的交叠积分。在无限深量子阱中, 所有的本征函数构成正交函数集, 因此:

$$\Gamma_{nm}^e = \begin{cases} 1 & n = m \\ 0 & n \neq m \end{cases} \quad (7.6-14)$$

对于实际使用的有限深量子阱, 上式仍然近似成立。从上式可以看出, 允许的跃迁只发生在具有相同量子数的导带子带和价带子带之间, 而其他跃迁都是禁止的, 如图 7.6-4 所示:

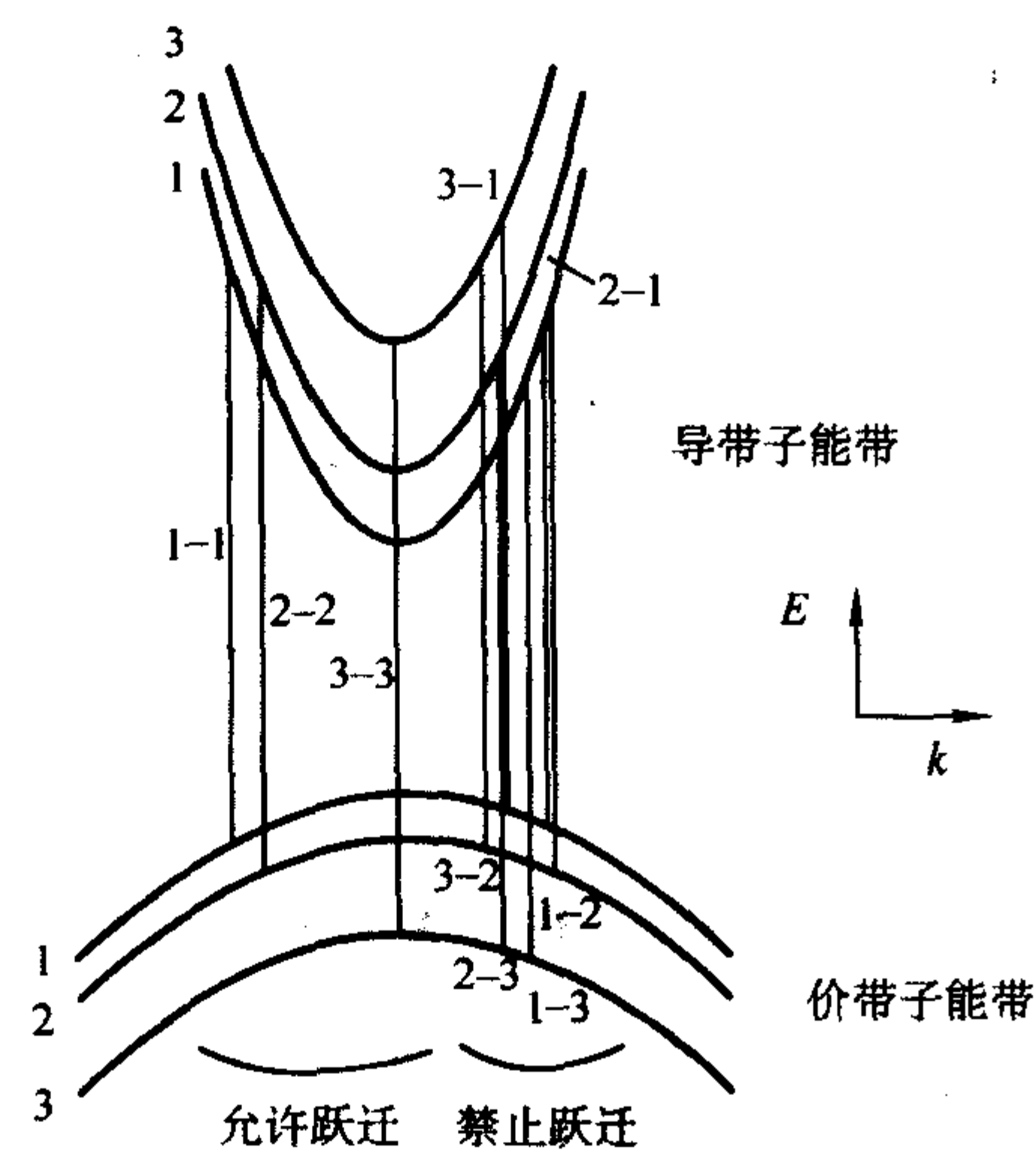


图 7.6-4 量子阱中导带子能带到价带子能带之间的跃迁  
允许的跃迁具有接近于 1 的跃迁概率, 而禁止的跃迁具有接近于 0 的跃迁概率

$|\hat{e} \cdot \mathbf{M}|^2$  称为跃迁矩阵元。表 7.6-1 总结了体材料和量子阱中跃迁矩阵元的偏振依赖特性。

表 7.6-1 量子阱和体材料中的跃迁矩阵元

| 体材料 | $ \hat{x} \cdot \mathbf{M} ^2 =  \hat{y} \cdot \mathbf{M} ^2 =  \hat{z} \cdot \mathbf{M} ^2 = M_b^2 = \frac{m_0}{6} E_p$   |  |
|-----|--|--|
| 量子阱 | TE 偏振 ( $\hat{e} = \hat{x}$ 或者 $\hat{y}$ )   | TM 偏振 ( $\hat{e} = \hat{z}$ )  |
|     | $ \hat{e} \cdot \mathbf{M}_{c-hh} ^2 = \frac{3}{4} (1 + \cos^2 \theta) M_b^2$<br>$ \hat{e} \cdot \mathbf{M}_{c-lh} ^2 = (\frac{5}{4} - \frac{3}{4} \cos^2 \theta) M_b^2$ | $ \hat{e} \cdot \mathbf{M}_{c-hh} ^2 = \frac{3}{2} \sin^2 \theta M_b^2$<br>$ \hat{e} \cdot \mathbf{M}_{c-lh} ^2 = \frac{1}{2} (1 + 3 \cos^2 \theta) M_b^2$ |

可以看到, 在体材料中, 跃迁矩阵元是与偏振无关的, 因而光学增益也是与偏振无关。而在量子阱中, 跃迁矩阵元是与偏振相关的, 因而光学增益也是与偏振相关。在能带边,  $k_i = 0$ , 因此  $\theta = 0$ , 量子阱跃迁矩阵元简化如下。

TE 偏振:

$$|\hat{x} \cdot \mathbf{M}_{c-hh}|_{k_i=0}^2 = \frac{3}{2} M_b^2 \quad (7.6-15)$$

$$|\hat{x} \cdot \mathbf{M}_{c-lh}|_{k_i=0}^2 = \frac{1}{2} M_b^2 \quad (7.6-16)$$

TM 偏振:

$$|\hat{z} \cdot \mathbf{M}_{c-hh}|_{k_i=0}^2 = 0 \quad (7.6-17)$$

$$|\hat{z} \cdot \mathbf{M}_{c-lh}|_{k_i=0}^2 = 2 M_b^2 \quad (7.6-18)$$

导带到重空穴带的跃迁矩阵元只对 TE 偏振态有贡献, 而导带到轻空穴带的跃迁矩阵元对 TE、TM 偏振态都有贡献, 且对 TM 偏振态的贡献较大。

从量子阱光学增益表达式 (7.6-7) 可以看到, 为了实现光学增益  $g(\hbar\omega) > 0$ , 必须  $f_c > f_v$ , 即实现粒子数反转。考虑能带底的情况  $E_i = 0$ , 可以推导出, 实现光学增益的条件为:

$$E_g + F_c - F_v > \hbar\omega \quad (7.6-19)$$

为了考察峰值增益系数与注入载流子密度的关系, 我们采用如下的简化近似:

$$g_p = g_m (1 - e^{-n/n_c} - e^{-p/n_v}) \quad (7.6-20)$$

其中

$$n_c = \frac{m_c^* k_B T}{\pi \hbar^2 d_1} \sum_{i=1}^{\infty} e^{(E_d - E_{cm})/k_B T} \quad (7.6-21)$$

$$n_v = \frac{m_h^* k_B T}{\pi \hbar^2 d_1} \sum_{i=1}^{\infty} e^{(E_{hm} - E_{hi})/k_B T} \quad (7.6-22)$$

$n_v/n_c = m_h^*/m_c^* \equiv R$  是空穴和电子有效质量之比。

因此:

$$g_p = g_m (1 - e^{-n/n_c} - e^{-p/Rn_c}) \quad (7.6-23)$$

根据上式, 可以求出透明载流子密度, 如图 7.6-5 所示:

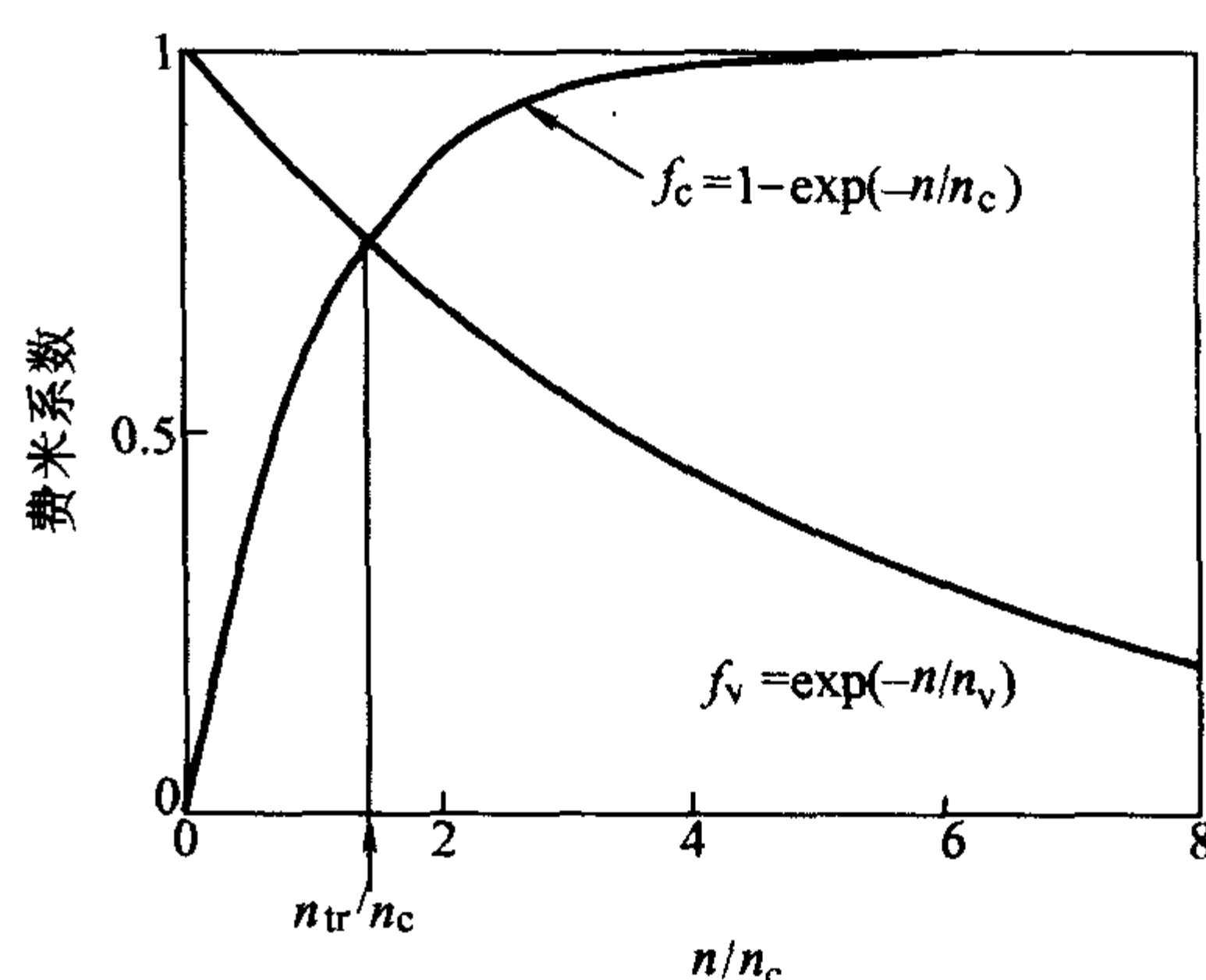


图 7.6-5 根据导带、价带的占据概率计算透明载流子浓度

图 7.6-6 比较了体材料和量子阱中增益谱、峰值增益系数与载流子浓度的依赖关系。可以看到, 对于体材料而言, 峰值增益系数随注入载流子浓度呈线性关系; 在量子阱中, 峰值增益系数在开始阶段随注入载流子浓度的增加而迅速增加, 这是因为量子阱中能带底就具有较高的状态密度。在很高的载流子浓度下, 量子阱的峰值增益趋于饱和, 这是因为量子阱最低子能带具有常数的状态密度, 而不是如体材料那样状态密度呈抛物线增加。



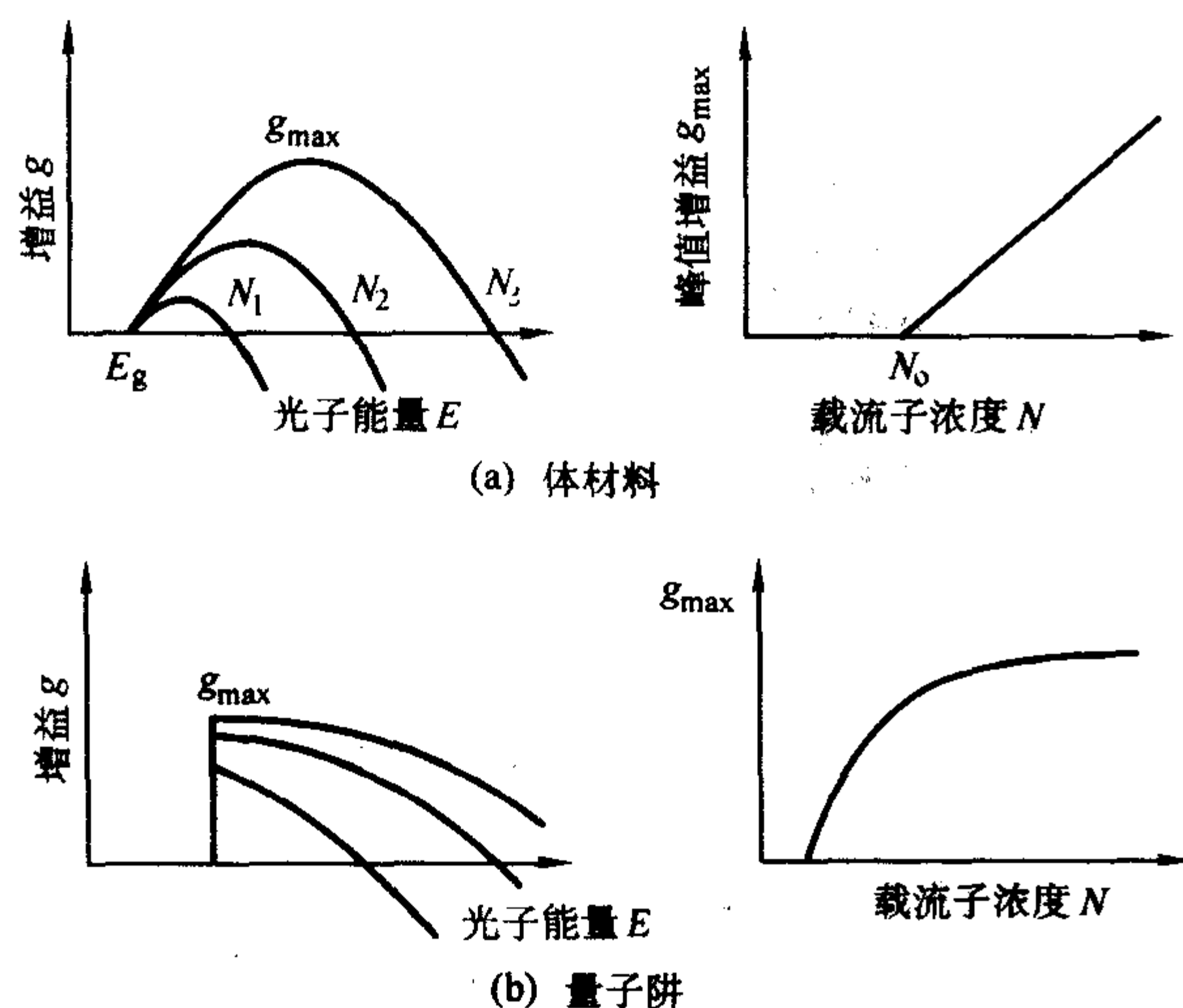


图 7.6-6 体材料和量子阱的增益特性

### 3 量子阱激光器的特性

#### 3.1 阈值电流特性

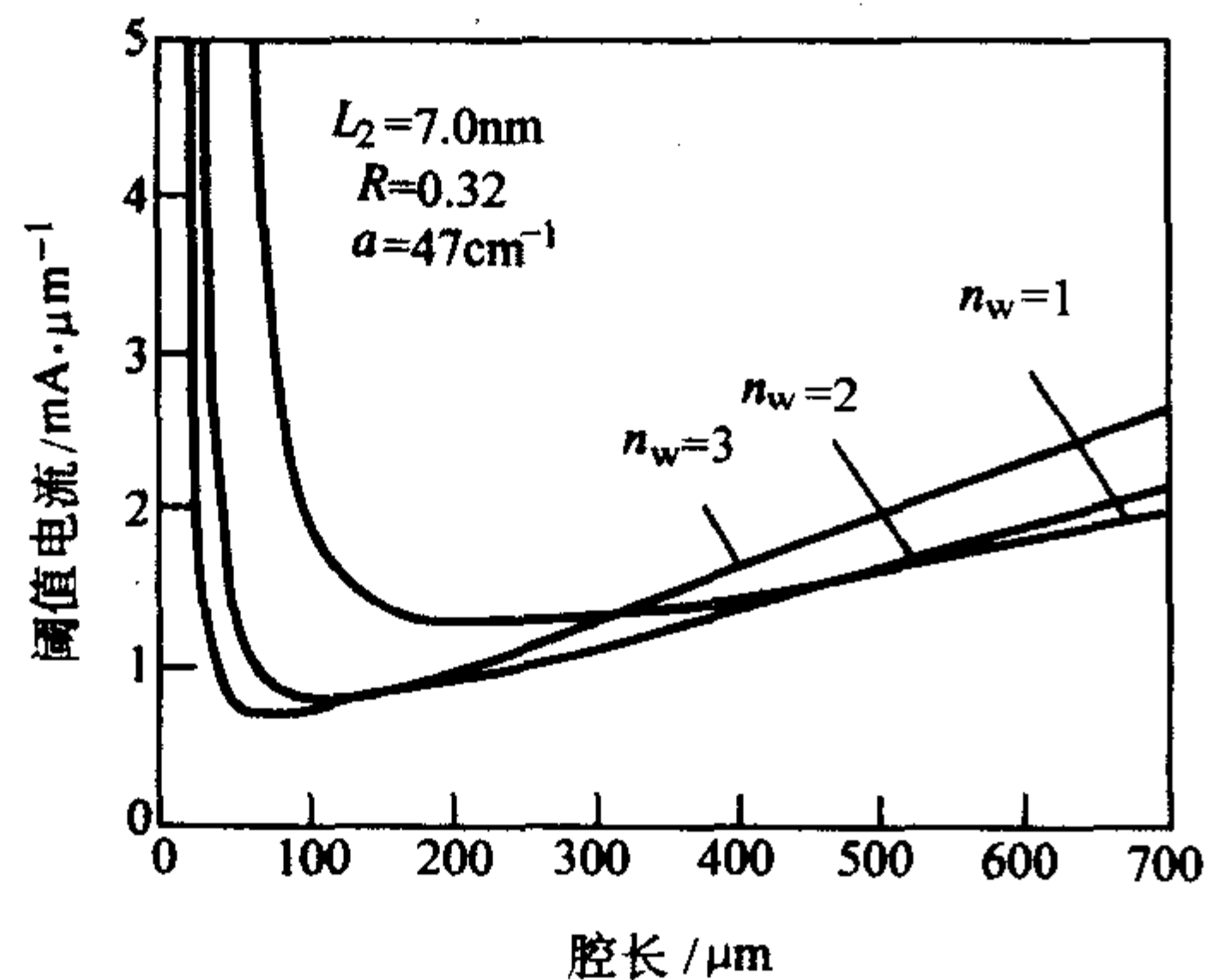
在 F-P 腔半导体激光器中, 阈值增益由下式决定:

$$\Gamma g_{th} = [\alpha_i + \ln(1/(\sqrt{R_1 R_2}))]/L \quad (7.6-24)$$

式中, 内损耗  $\alpha_i$  由三部分构成: 波导散射损耗  $\alpha_{sc}$ , 有源区自由载流子损耗  $\alpha_{fc}$  以及薄层损耗  $\alpha_{pg}$ :

$$\alpha_i = \alpha_{sc} + \Gamma \alpha_{fc} + (1 - \Gamma) \alpha_{pg} \quad (7.6-25)$$

理论计算表明, 量子阱激光器的阈值电流远小于相同尺寸体材料激光器的阈值电流。量子阱激光器的阈值电流与量子阱周期数目、激光器腔长、端面反射率等因素都有关。图 7.6-7 给出了量子阱激光器阈值与量子阱周期数目以及激光器腔长之间的依赖关系, 可以看到, 对于具有一定量子阱周期数目的激光器而言, 存在一个最优化的激光器腔长, 在该腔长处, 量子阱激光器具有最低的阈值电流。

图 7.6-7 量子阱激光器阈值电流与量子阱周期数和腔长的关系  
阈值电流相对于激光器条宽归一化

#### 3.2 光谱线宽特性

在体材料激光器中, 有源区材料能带底部的状态密度很小, 电子分布在较宽的能量范围内, 带间跃迁具有较宽的谱线; 而在量子阱激光器中, 有源区能带底部状态密度很大, 电子分布在能带底部附近的较小范围内, 相对于体材料而言, 量子阱带间跃迁具有窄得多的谱线。因此, 量子阱激光器具有比体材料激光器窄得多的发射光谱宽度, 这提高了量子阱激光器单纵模工作的概率。

#### 3.3 温度特性

量子阱有源区材料具有台阶状态密度分布, 准费米能级位置受到温度影响的灵敏度要低于体材料, 因此量子阱激光器阈值电流对温度的依赖特性较小, 具有较高的特征温度  $T_0$ 。对于量子阱和体材料半导体激光器, 其阈值电流密度对温度的依赖性可以用以下两式分别表示:

$$J_{th} = B_1 T^{3/2} + C_1 T^3 \exp(-E_A/kT) \quad \text{体材料} \quad (7.6-26)$$

$$J_{th} = B_2 T + C_2 T^2 \exp(-E_A/kT) \quad \text{量子阱} \quad (7.6-27)$$

两式前面一项与俄歇复合无关, 而后面一项与俄歇复合相关。当俄歇复合可以忽略时, 例如 GaAs 基短波长激光器中, 量子阱激光器的  $T_0$  相对体材料激光器能够增加 1.5 倍; 当俄歇复合起主要作用时, 例如 InP 基长波长激光器中, 以上两式的后一项起主要作用, 而且指数依赖项的作用更大, 量子阱激光器的  $T_0$  相对体材料激光器仅能增加 1.2 倍左右。

量子阱激光器的特征温度与量子阱的具体结构有很大的关系, 影响  $T_0$  的因素包括阱/垒材料之间的势垒差, 势垒差在导带/价带之间的分配, 量子阱周期数目, 量子阱厚度等。例如对于 InP 基长波长的量子阱激光器而言, InGaAlAs/InP 材料的导带势垒差占总势垒差的 70%, 在热激发的情况下, 电子仍然可以被有效地限制在量子阱中, 因此 InGaAlAs/InP 材料体系比 InGaAsP/InP 材料体系有更高的特征温度。H. Wada 等人计算和测量了 InGaAlAs/InP 激光器特征温度随量子阱周期数目的变化, 使用十个周期的量子阱, 他们获得了大于 100 K 的激光器特征温度, 如图 7.6-8 所示。

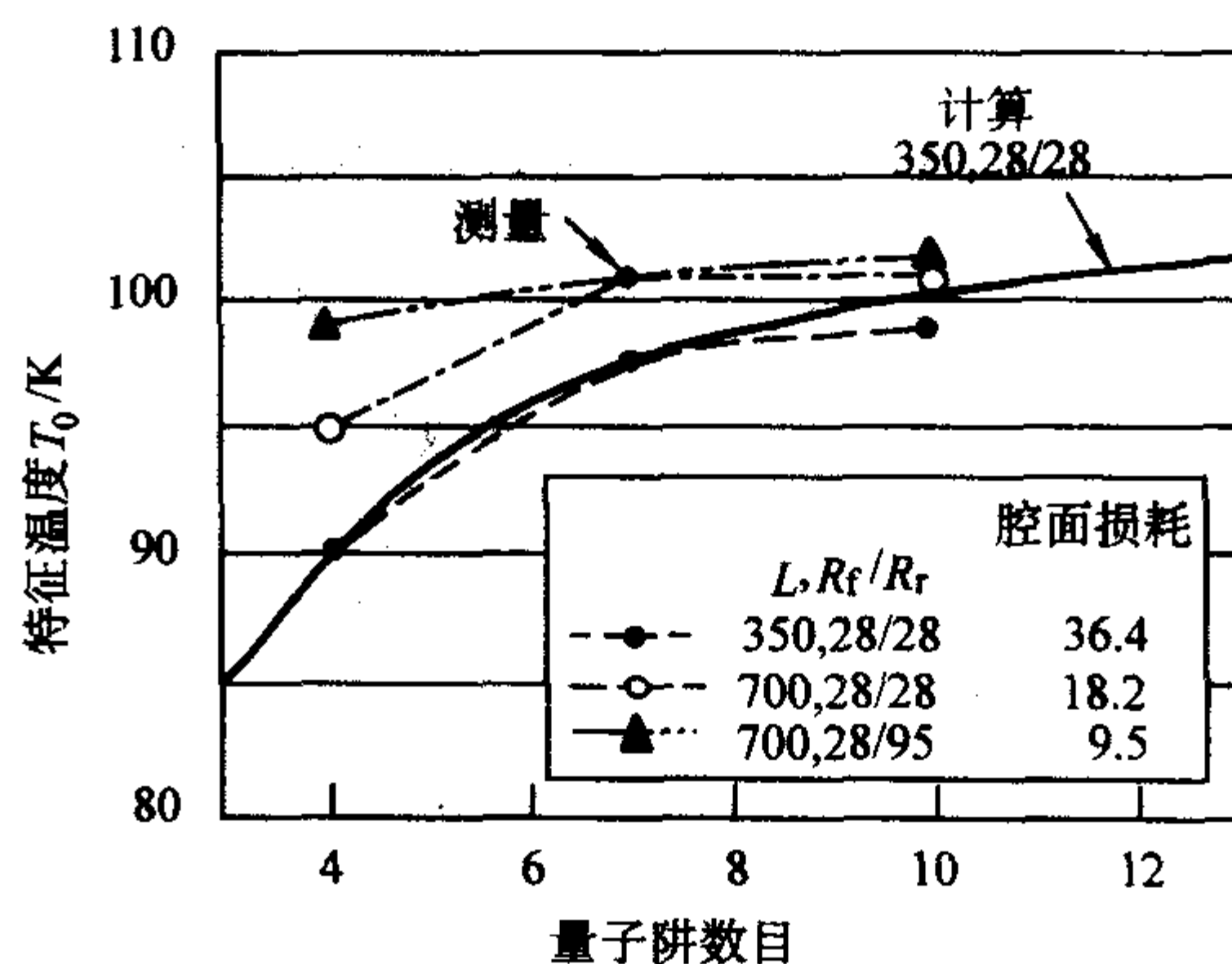


图 7.6-8 工作温度在 20~80℃, 在不同腔面损耗下, 激光器特征温度随量子阱周期数目的变化关系

#### 3.4 偏振选择特性

在第二节我们已经提到量子阱材料的跃迁矩阵元是与偏振相关的: 导带到重空穴带的跃迁只对 TE 偏振模增益有贡献, 而导带到轻空穴带的跃迁对 TE、TM 偏振模都有贡献, 且对 TM 偏振模的贡献较大。跃迁矩阵元的偏振相关特性导致量子阱激光器的增益谱具有偏振选择特性。在晶格匹配的量子阱中, 由于重空穴具有较大的有效质量, 价带中的第一子带总是重空穴带, 此重空穴子带最容易被注入载流子填充, 导带到此价带子带的跃迁对增益的贡献最大, 因此晶格匹配的量子阱中, TE 偏振模占优势。采用应变量子阱, 可以改变重空穴带和轻空穴带能带底的位置, 使轻空穴带提升为第一子带, 实现 TM 偏振模占优势的增益。关于应变量子阱对光学增益的改变, 详见与应变量子阱相关的内容。



## 3.5 动态特性

半导体激光器的信号调制频率上限取决于张弛振荡频率  $f_r$ :

$$f_r = \frac{P_{out} \Gamma}{4\pi^2 \ln \left( \frac{1}{\sqrt{R_1 R_2}} \right) \tau_{ph} L W \hbar \omega} \times \frac{dg}{dN} \quad (7.6-28)$$

从上式可以看到, 为了提高  $f_r$ , 需要提高微分增益系数  $\alpha_g = dg/dN$ , 提高输出功率  $P_{out}$  以及降低光子寿命  $\tau_{ph}$ 。与体材料相比, 量子阱具有较大的微分增益系数, 因此量子阱激光器具有优于体材料激光器的高速调制特性。图 7.6-9 中比较了 AlGaAs/GaAs 体材料和量子阱激光器张弛振荡频率与输出功率平方根之间的关系。

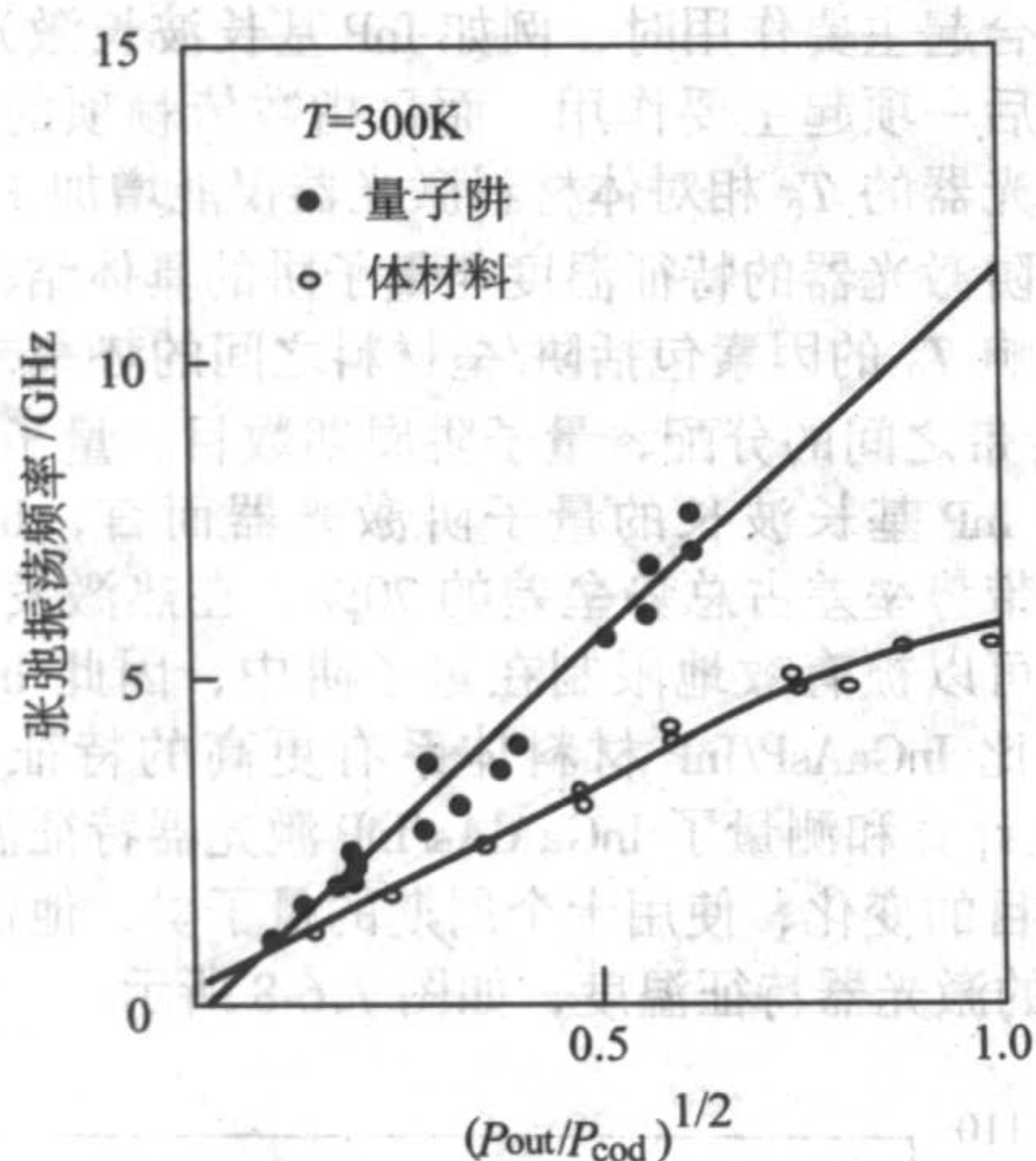


图 7.6-9 体材料和量子激光器中张弛振荡频率与输出功率之间的关系  
其中  $P_{cod}$  为灾变性光学损伤功率

半导体激光器中的一个重要参数是线宽展宽因子, 它表征了在连续波工作状态和高频调制状态下, 由于强度/相位互相耦合造成的激光器谱线展宽。线宽展宽因子  $\alpha$  的表达式如下:

$$\alpha = - (4\pi/\lambda) \left( \frac{dn_{eff}/dN}{dg/dN} \right) \quad (7.6-29)$$

线宽展宽因子  $\alpha$  与微分增益系数  $\alpha_g$  成反比, 计算表明, 体材料激光器的线宽展宽因子比量子阱激光器大两倍以上, 如图 7.6-10 所示, 因此在高速调制情况下, 量子阱激光器具有更小的光谱展宽。在体材料激光器为多模的工作情况下, 量子阱激光器可保持较窄的光谱宽度或是准单纵模工作状态, 如图 7.6-11 所示。

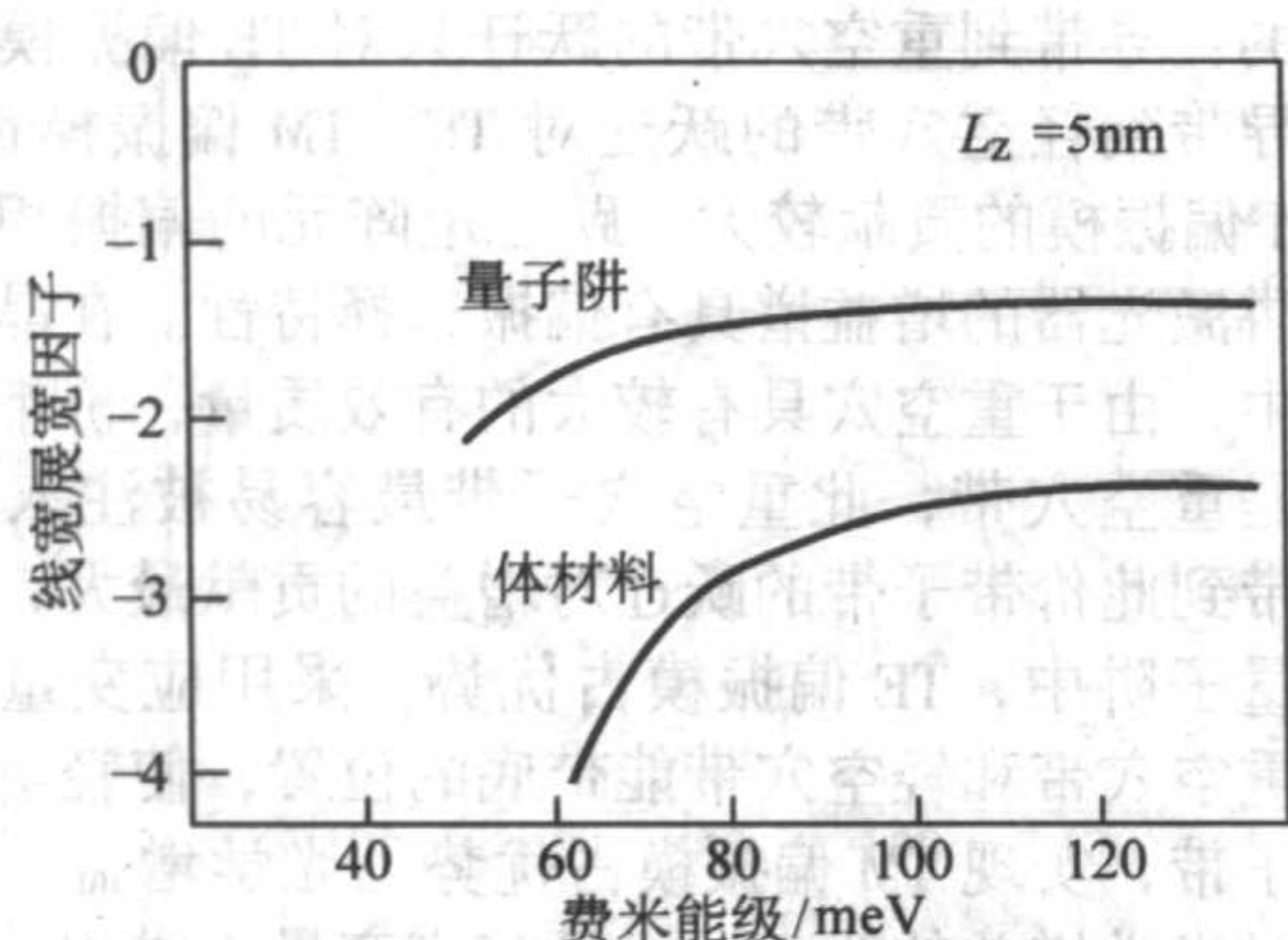


图 7.6-10 体材料和量子阱激光器中的线宽展宽因子比较

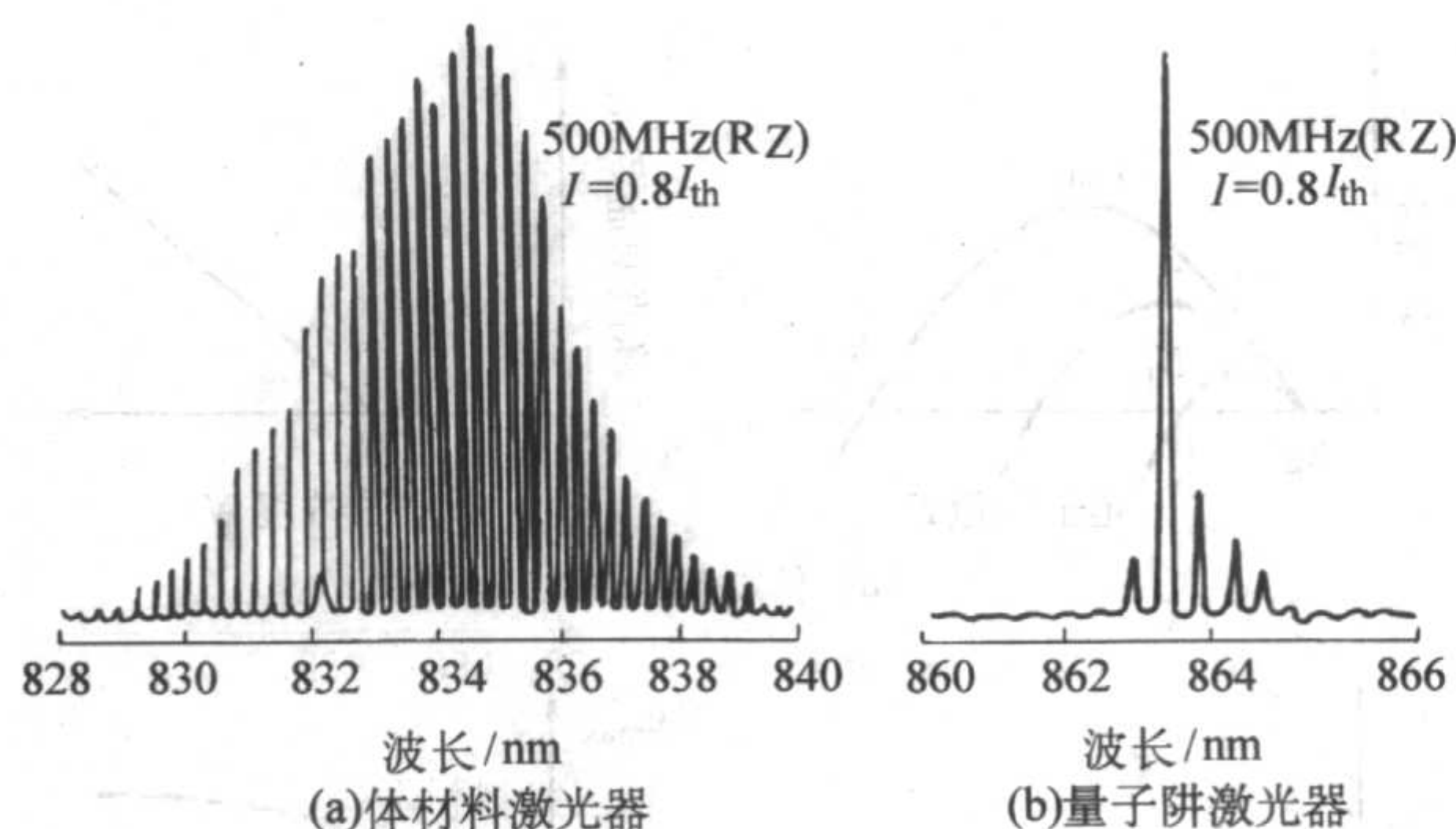


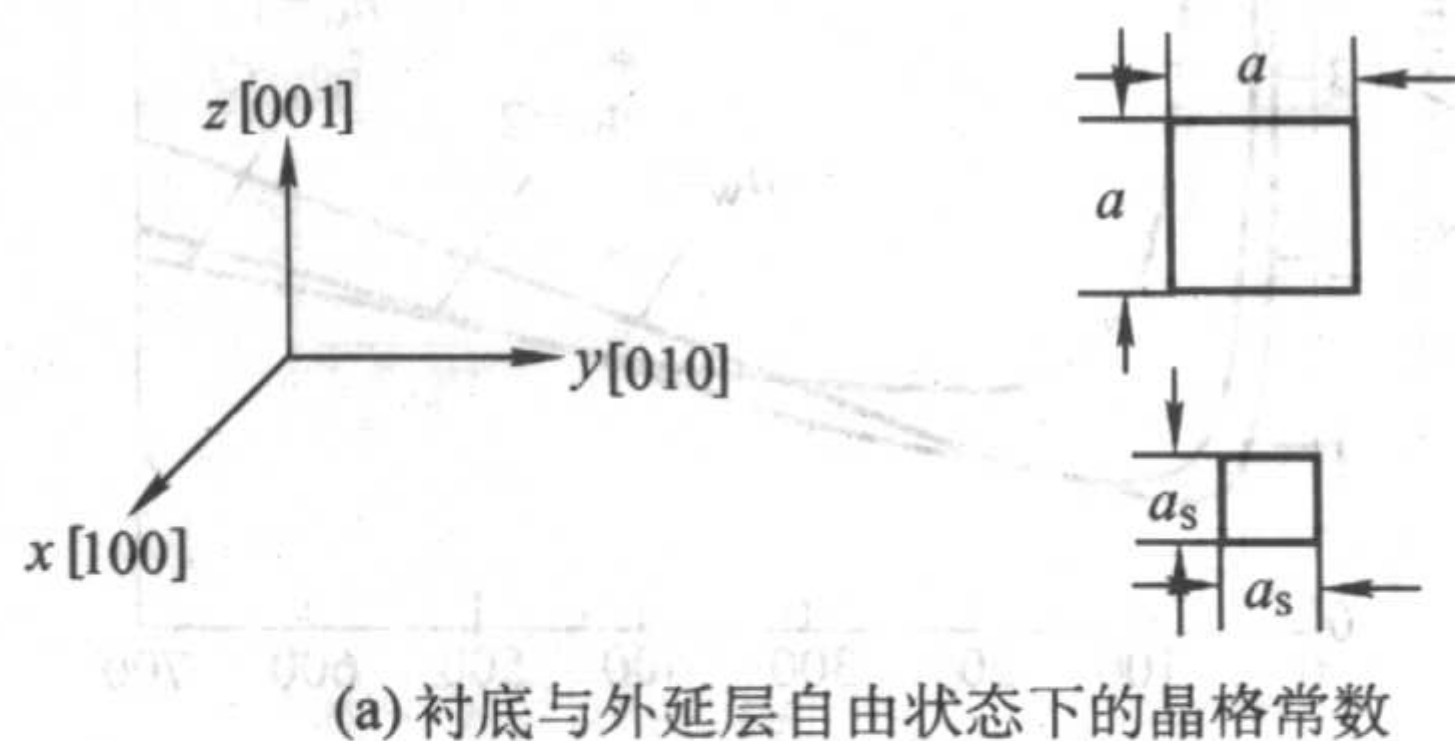
图 7.6-11 高速调制时, 体材料和量子阱激光器的光谱比较

## 4 应变量子阱激光器

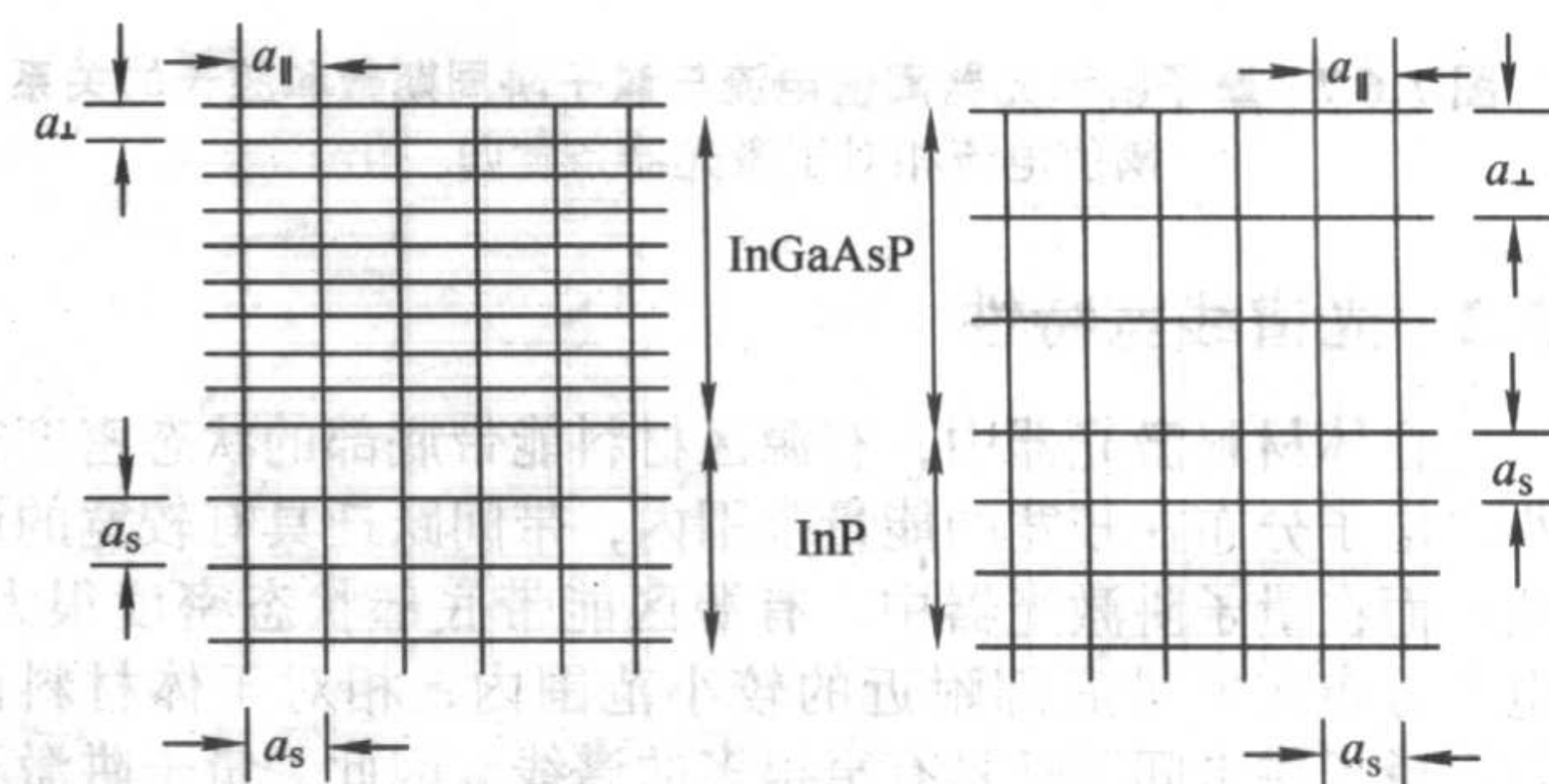
从 20 世纪 70 年代起, 科学工作者就对应变效应进行了研究, 直到 80 年代后期开始, 应变效应在光电子领域才开始获得广泛的应用。1986 年英国的 Adams 和美国 Bell 实验室的 E. Yablonovitch 以及 E. O. Kane 从理论上指出, 利用压缩应变可以使 III-V 族化合物半导体激光器的性能得到改善, 他们指出: 压缩应变可以解除价带顶部轻、重空穴带的简并, 减小价带最高空穴子带的平面空穴有效质量, 降低价带顶部的空穴态密度。这意味着在较低的载流子注入情况下就可以实现粒子数反转, 因而降低了激光器的阈值电流密度, 提高了微分增益。由于价带顶部轻、重空穴带的分离和价带空穴有效质量的降低, 可以减小俄歇复合和价带间的吸收。利用应变效应, 可以在半导体衬底上生长晶格失配的量子阱材料, 从而拓展了半导体激光器覆盖的波长范围, 使半导体激光器获得了更加广泛的应用。

## 4.1 晶格失配与应变

在半导体异质结外延生长过程中, 表层外延材料与衬底层半导体材料的晶格常数可以存在一定的差异。当表层外延材料生长厚度足够薄时, 由于晶格失配形成的应力可以通过弹性形变的方式来承受, 而不会由于应力过大导致化合键断裂、形成缺陷或者位错。晶格失配下弹性形变的外延生长模式如图 7.6-12 所示。外延层材料发生弹性形变后, 晶格常数要发生变化, 受到应力的作用。当外延层晶格常数  $a_e$  大



(a) 衬底与外延层自由状态下的晶格常数



(b) 张应变时共格生长晶格排列 (c) 压应变时共格生长晶格排列

图 7.6-12 应变下晶格的弹性形变



于衬底层晶格常数  $a_s$  时, 外延层晶格在水平方向受到双轴压应变, 在垂直方向受到单轴张应变, 此时  $a_{\perp} > a_s$ ; 当  $a_s$  小于  $a_s$  时, 外延层晶格在水平方向受到双轴张应变, 在垂直方向受到单轴压应变, 此时  $a_{\perp} < a_s$ 。通常外延层材料的应变类型是根据外延层材料在水平方向受到的双轴应变来定义的。

在晶格失配的异质结外延中, 外延层存在一个临界厚度, 当外延层厚度小于临界厚度时, 外延材料可以通过弹性形变来支撑晶格失配带来的应力; 但当外延层厚度大于临界厚度时, 弹性形变无法支撑晶格失配带来的应力, 外延层材料晶格必须形成大量的位错来释放过度的应力, 晶格完整性遭到破坏。计算临界厚度的理论模型有两个: 力平衡模型和能量平衡模型。

在力平衡模型中, 假设位错的产生是由于力平衡的破坏产生的, 当由失配引起的作用于位错线上的力  $F_H$  超过位错内部的张力  $F_D$  时, 就产生位错。

$$F_H = G \left( \frac{1+\nu}{1-\nu} \right) b h f \quad (7.6-30)$$

$$F_D = \frac{G b^2}{4\pi(1-\nu)} \left[ \ln \left( \frac{h}{b} + 1 \right) \right] \quad (7.6-31)$$

式中,  $G$  是切变模量;  $\nu$  是泊松比 ( $\nu = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}}$ );  $b$  是滑移距离 ( $b = \frac{a_s}{2}$ ,  $a_s$  是外延层自由状态下的晶格常数),  $h$  是应变层厚度;  $f$  是失配度。由此可以计算出临界厚度  $h_c$  的表达式:

$$h_c = \frac{b}{f} \times \frac{1}{4\pi(1+\nu)} \ln \left( \frac{h_c}{b} + 1 \right) \quad (7.6-32)$$

在能量平衡模型中, 假定位错是由于能量平衡破坏产生的, 当外延层的应变能量面密度  $E_H$  超过形成一个螺旋位错需要的能量密度  $E_D$  时, 就产生位错。

$$E_H = 2G \frac{1+\nu}{1-\nu} h f^2 \quad (7.6-33)$$

$$E_D = \frac{G b^2}{8\pi\sqrt{2}a_s} \ln \frac{h}{b} \quad (7.6-34)$$

由此可以计算出临界厚度:

$$h_c = \frac{1-\nu}{1+\nu} \times \frac{1}{16\pi\sqrt{2}} \times \frac{b^2}{a_s} \times \frac{1}{f^2} \ln \frac{h_c}{b} \quad (7.6-35)$$

根据两种模型计算的数值结果如图 7.6-13 所示, 可以看到, 两种模型计算结果有较大的差别。总的来看, 随着应变的增加, 临界厚度迅速减小。人们利用各种先进的测试方法, 例如高能电子反射谱 (RHEED)、x 射线、PL 光谱、二次电子谱以及透射电镜等对 GeSi/Si 以及 III-V 族化合物半

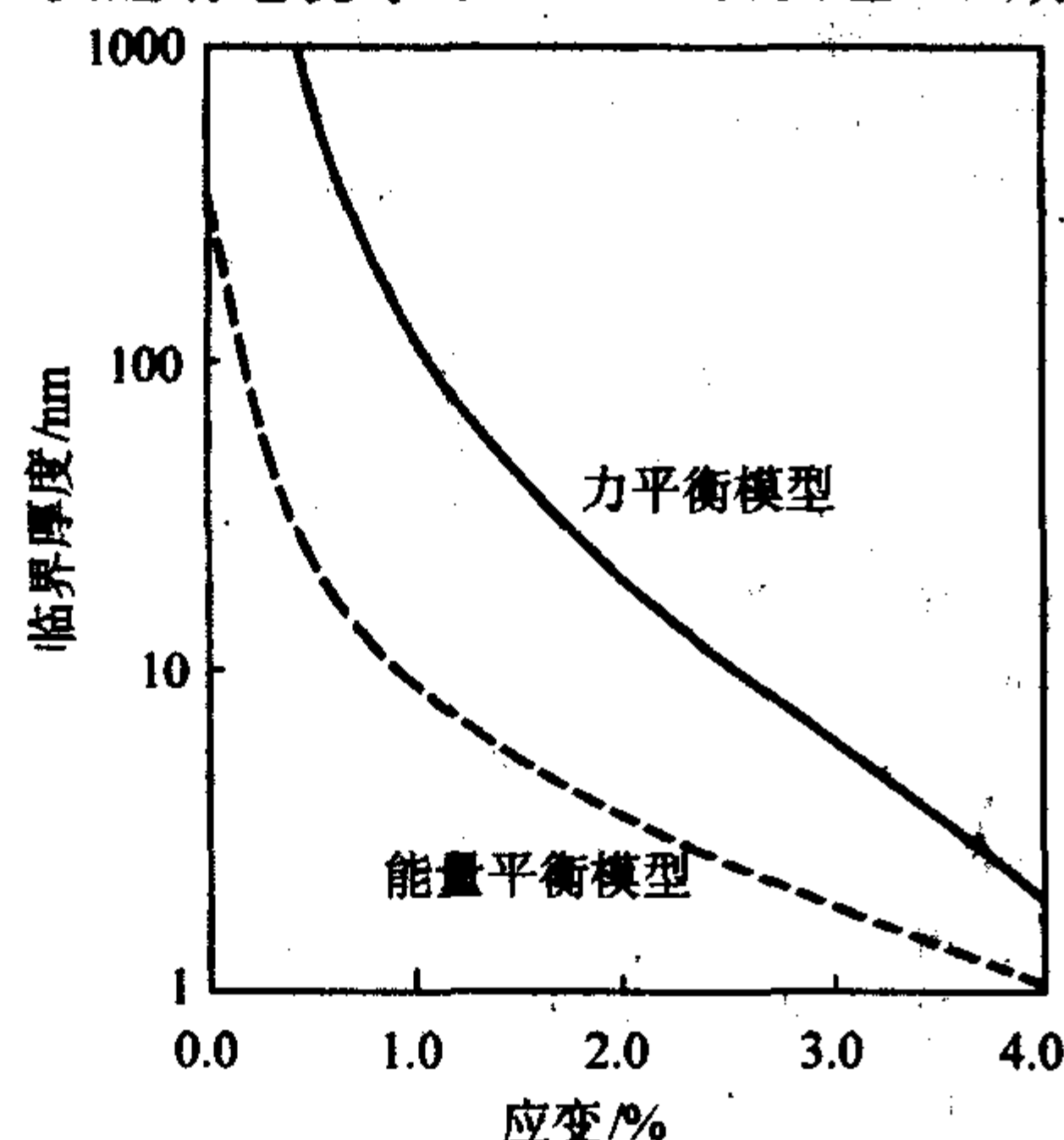


图 7.6-13 临界厚度与应变量的关系

导体外延材料进行了临界厚度的测量, 发现能量平衡模型能较好地预计 GeSi/Si 材料, 而力学平衡模型能较好地预计 In-GaAsP/InP 等 III-V 族材料应变层的临界厚度。实验发现, 实际临界厚度要比理论预计的高。

## 4.2 应变量子阱能带结构

对于 InP、GaAs 等具有立方晶格结构的化合物半导体材料, 水平方向的双轴应变和垂直方向的单轴应变将使材料的晶胞从立方晶格变为四方晶格, 破坏了系统原有的对称性, 使系统的哈密顿量发生变化。

在应变情况下, 闪锌矿结构的轨道应变哈密顿量可以写成:

$$H_t = -a(\epsilon_{xx} + C.P.) - 3b \left[ \left( L_x^2 - \frac{1}{3} L^2 \right) \epsilon_{xx} + C.P. \right] - \sqrt{3}d \left[ (L_x L_y + L_y L_x) \epsilon_{xy} + C.P. \right] \quad (7.6-36)$$

式中,  $a$  为静水压形变势;  $b$  为四方对称的单轴形变势;  $d$  为菱形对称的单轴形变势;  $\epsilon_{i,j}$  ( $i, j = x, y, z$ ) 为应变张量分量;  $L$  为轨道角动量操作;  $L_i$  ( $i = x, y, z$ ) 为其分量;  $C.P.$  是指对下标  $x, y, z$  进行轮换操作。

对于 (100) 取向 InP 衬底上生长的外延材料, 有:

$$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = -\epsilon, \quad \epsilon_{zz} = \frac{2C_{12}}{C_{11}} \epsilon, \quad \epsilon_{xy} = \epsilon_{yz} = \epsilon_{zx} = 0 \quad (7.6-37)$$

式中,  $C_{12}$ ,  $C_{11}$  为材料弹性模量;  $\epsilon$  为界面应变, 则应变后的哈密顿量为:

$$H_t = 2a \frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} - 3b \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \times \epsilon \left( L_x^2 - \frac{1}{3} L^2 \right) = \sigma + \frac{3}{2} \xi \left( L_x^2 - \frac{1}{3} L^2 \right) \quad (7.6-38)$$

$$\text{其中 } \sigma = 2a \frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} \epsilon, \quad \xi = -2b \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \epsilon \quad (7.6-39)$$

上式表明, 应变对系统哈密顿量的影响可以分解为静水压形变  $\sigma$  和沿生长方向的双轴形变  $\xi$  两个分量, 取  $(J, m)$  表象的  $\Gamma$  能带波函数为基函数, 在带底附近 ( $k=0$ ), 哈密顿量矩阵可以表示为:

$$\begin{bmatrix} -\sigma - \frac{1}{2} \xi & 0 & 0 \\ 0 & -\sigma + \frac{1}{2} \xi & \frac{\sqrt{2}}{2} \xi \\ 0 & \frac{\sqrt{2}}{2} \xi & -\Delta_0 - \sigma \end{bmatrix} \quad (7.6-40)$$

其中  $\Delta_0$  为应变前材料的自旋-轨道分裂。解上述久期方程, 在一阶近似下, 轻、重空穴带和自旋-轨道分裂带在应变下的变化可表示为:

$$\Delta E_{hh} = \left[ -2a \left( 1 - \frac{C_{12}}{C_{11}} \right) + b \left( 1 + 2 \frac{C_{12}}{C_{11}} \right) \right] \epsilon \quad (7.6-41)$$

$$\Delta E_h = \left[ -2a \left( 1 - \frac{C_{12}}{C_{11}} \right) - b \left( 1 + 2 \frac{C_{12}}{C_{11}} \right) \right] \epsilon \quad (7.6-42)$$

$$\Delta E_{so} = -\Delta_0 - 2a \left( 1 - \frac{C_{12}}{C_{11}} \right) \epsilon \quad (7.6-43)$$

因此应变材料在  $\Gamma$  点的带隙为:

$$E_g = E_g^0 + \Delta E_{hh} \quad (7.6-44)$$

$$E_g = E_g^0 + \Delta E_h \quad (7.6-45)$$

$$E_g = E_g^0 + \Delta E_{so} \quad (7.6-46)$$

$E_g^0$  为无应变时材料的带隙。图 7.6-14 给出了压应变、晶格匹配、张应变下的能带变化示意。单轴形变量  $\xi$  劈裂价带顶处的轻、重空穴带, 压应变使重空穴带上升, 轻空穴带



下降,而张应变作用刚好相反。静水压形变量  $\sigma$  使导带和价带整体发生移动。

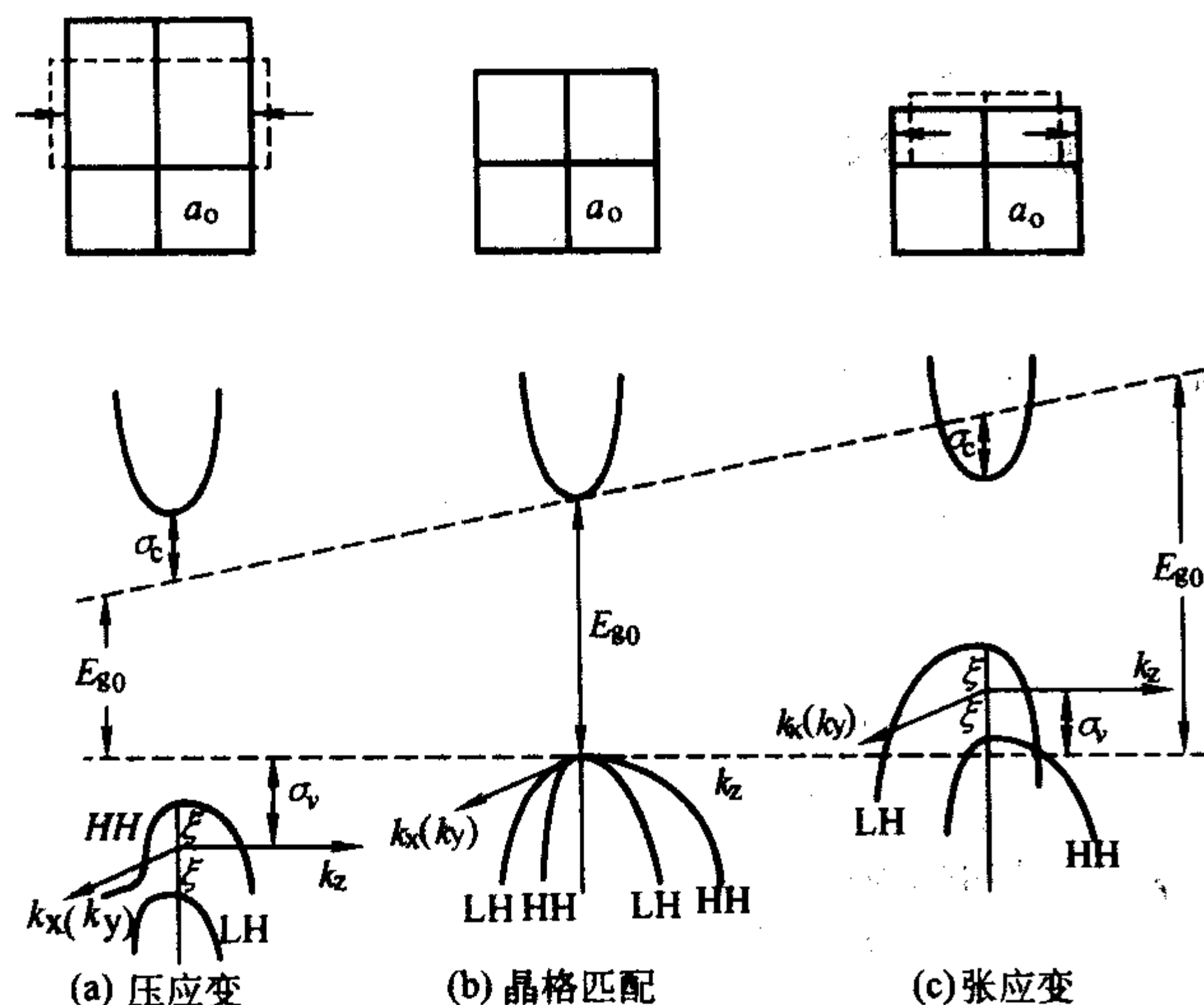


图 7.6-14 应力作用下的能带变化示意图

在晶格匹配的半导体中,重空穴的有效质量总是远大于导带中电子的有效质量。价带的准费米能级通常在价带边之上,而导带中费米能级很容易进入导带。采用应变结构,可以改变带边的价带能带结构,使空穴有效质量接近导带电子有效质量,在这种对称的能带结构分布下,只需要少量的载流子注入就可以实现粒子数反转条件。利用第二节中的公式(7.6-20),我们把它改写为:

$$g_p(n) = g_m(f_c - f_v) = g_m(1 - e^{-n/n_c} - e^{-n/Rn_c}) \quad (7.6-47)$$

式中,  $R = m_h^*/m_e^*$  是重空穴与导带电子有效质量之比。在图 7.6-15 中我们画出了在两个不同  $R$  值下占据概率与载流子浓度的关系以及峰值增益与载流子浓度的关系。可以看到,当  $R=1$  时,达到粒子数反转所需的透明载流子浓度较低;在  $R=1$  情况下,最大可获得的增益比较容易饱和,这是因为联合态密度随  $R$  的增加而增加,而最大可获得的增益与联合态密度成正比。

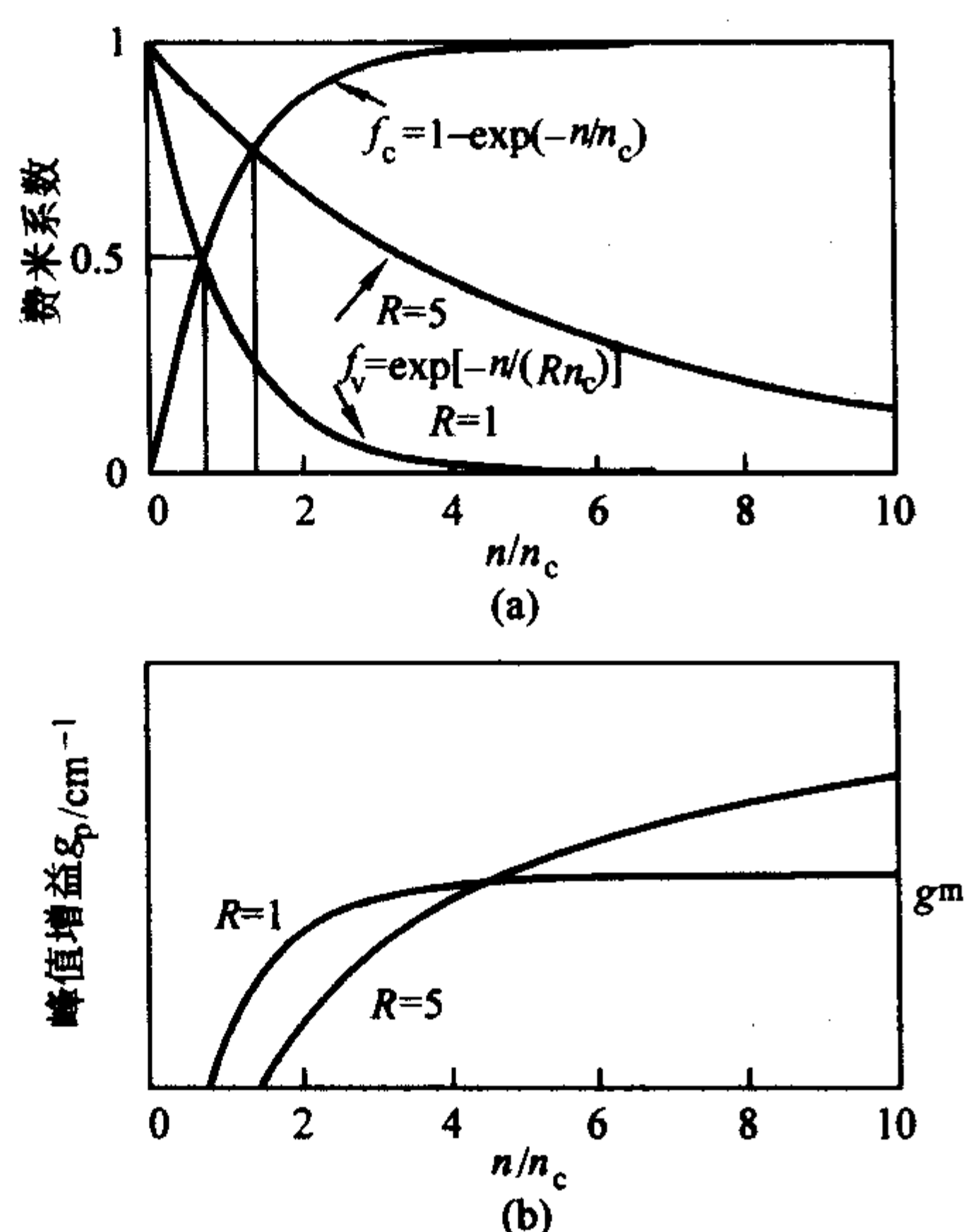


图 7.6-15 价带空穴与导带电子有效质量比值对应变量子阱的透明载流子浓度以及峰值增益系数的影响

对于应变量子阱而言,能带结构还受到量子尺寸效应的影响。图 7.6-16 给出了应变量子阱能带结构示意图。其中图 7.6-16a 对应于压应变量子阱,图 7.6-16b 对应于匹配量子阱,图 7.6-16c 对应于张应变量子阱。图的左侧显示了实空间量子阱结构随生长方向的变化。图的右侧显示了动量空间中量子化子能级在平行于外延层方向的变化。该图显示了由于量子尺寸效应和应变效应导致的有效质量和态密度的变化。

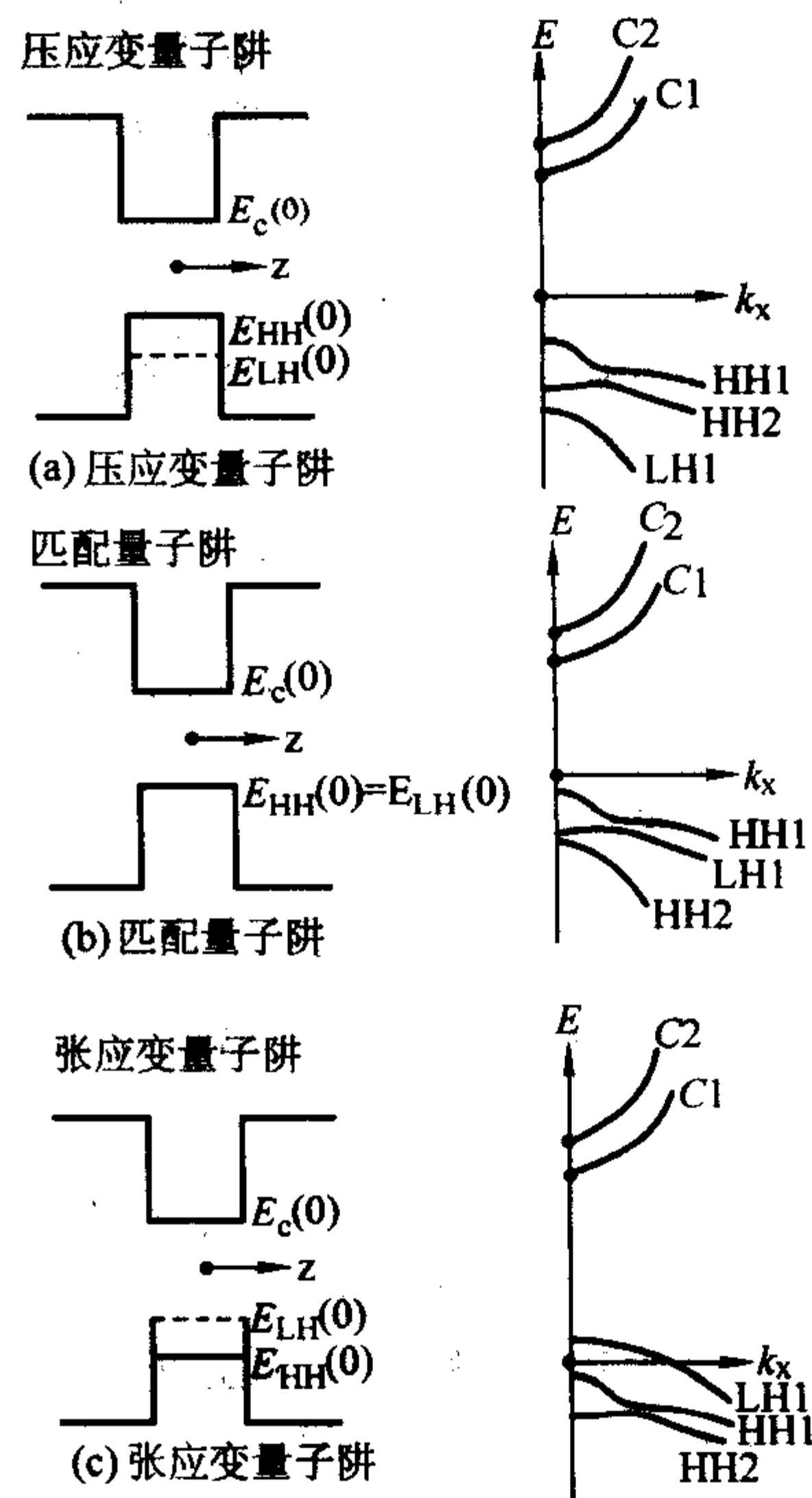
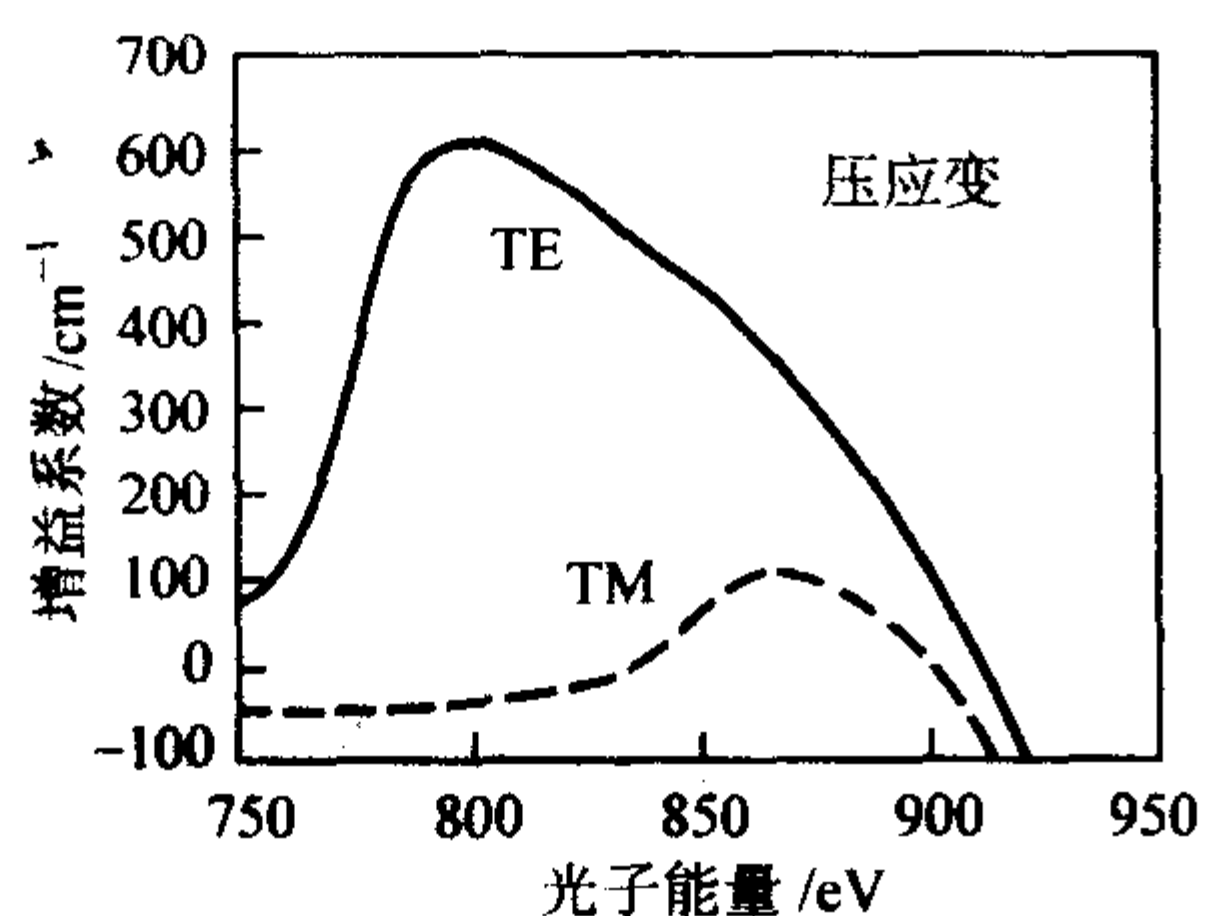


图 7.6-16 在不同的应变情况下,量子阱在实空间的能带分布以及在  $k$  空间量子化子能带的色散关系

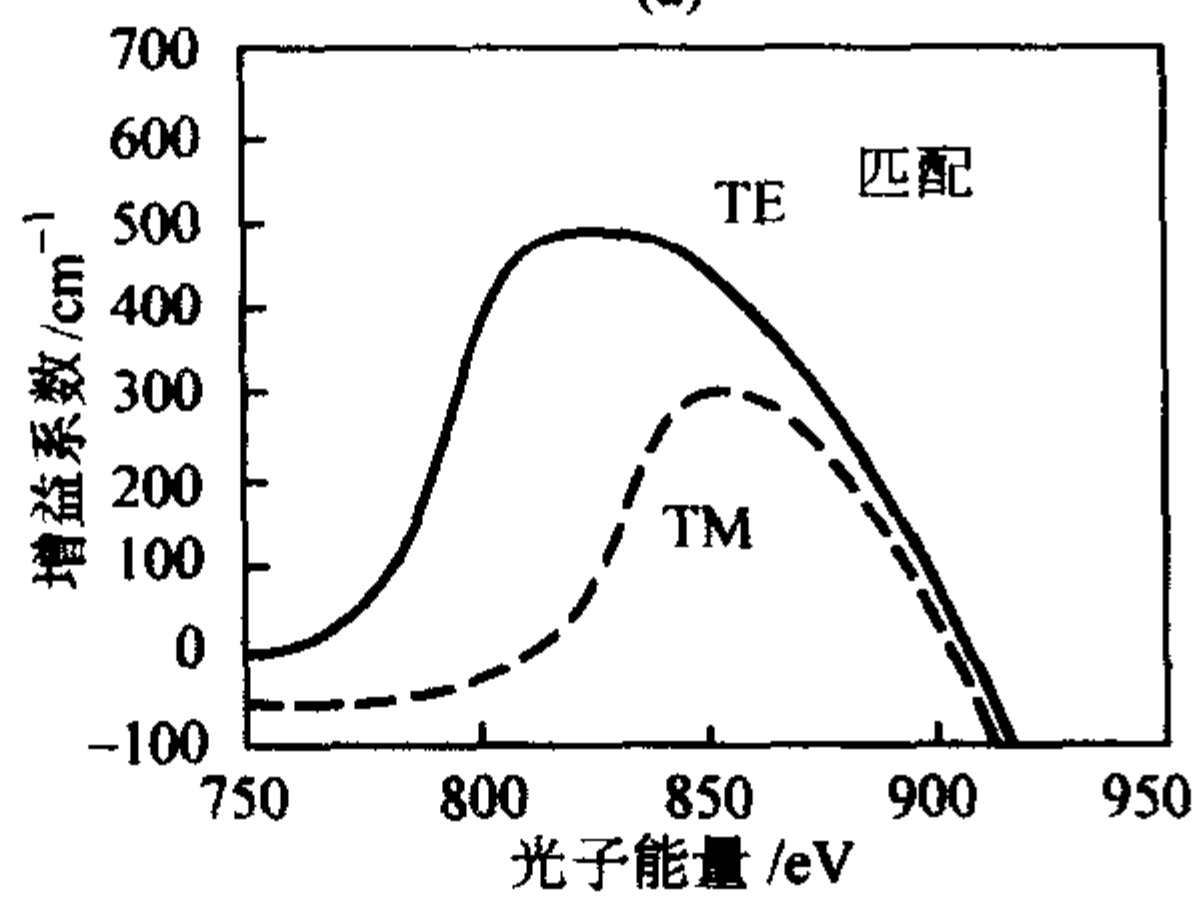
### 4.3 应变量子阱增益

在量子阱材料中,应变使立方晶胞产生四方晶变,消除了价带底轻/重空穴带的简并性,并且改变了价带顶部的色散关系以及价带空穴的有效质量,而量子尺寸效应又会改变带隙大小以及平行于阱平面内的色散关系和波函数。在计算应变量子阱光增益谱时,必须考虑上述因素。计算过程中,首先应该考虑应变下能带结构以及波函数的变化,计算出应变量子阱的跃迁矩阵元,根据态密度求出实现粒子数反转的透明载流子密度以及导带和价带的准费米能级,考虑增益展宽线型以最终得到应变量子阱增益谱。图 7.6-17 给出了不同应变情况下 InGaAs/InGaAsP 量子阱中 TE 偏振模和 TM 偏振模的增益系数。对于压应变量子阱,第一价带子能带是重空穴带,只对 TE 偏振模增益有贡献,由于应变的影响,其带顶的空穴有效质量小于匹配量子阱中的空穴有效质量,态密度变小,准费米能级降低,透明载流子浓度减小,增益系数增加;对于张应变量子阱,第一价带子能带是轻空穴带,主要对 TM 偏振模增益有贡献,因此 TM 偏振模增益大于 TE 偏振模增益,轻空穴带具有抛物线能带结构,因此有较大的态密度,透明载流子浓度大,微分增益高。图 7.6-18 给出了不同应变情况下量子阱激光器模式增益随注入电流密度的变化。在某些实际应用中,例如半导体光放大器,需要实现 TE、TM 模式偏振无关的光学增益,从以上分析可以看到,采用具有适当张应变的量子阱结构,可以达到这一目标。

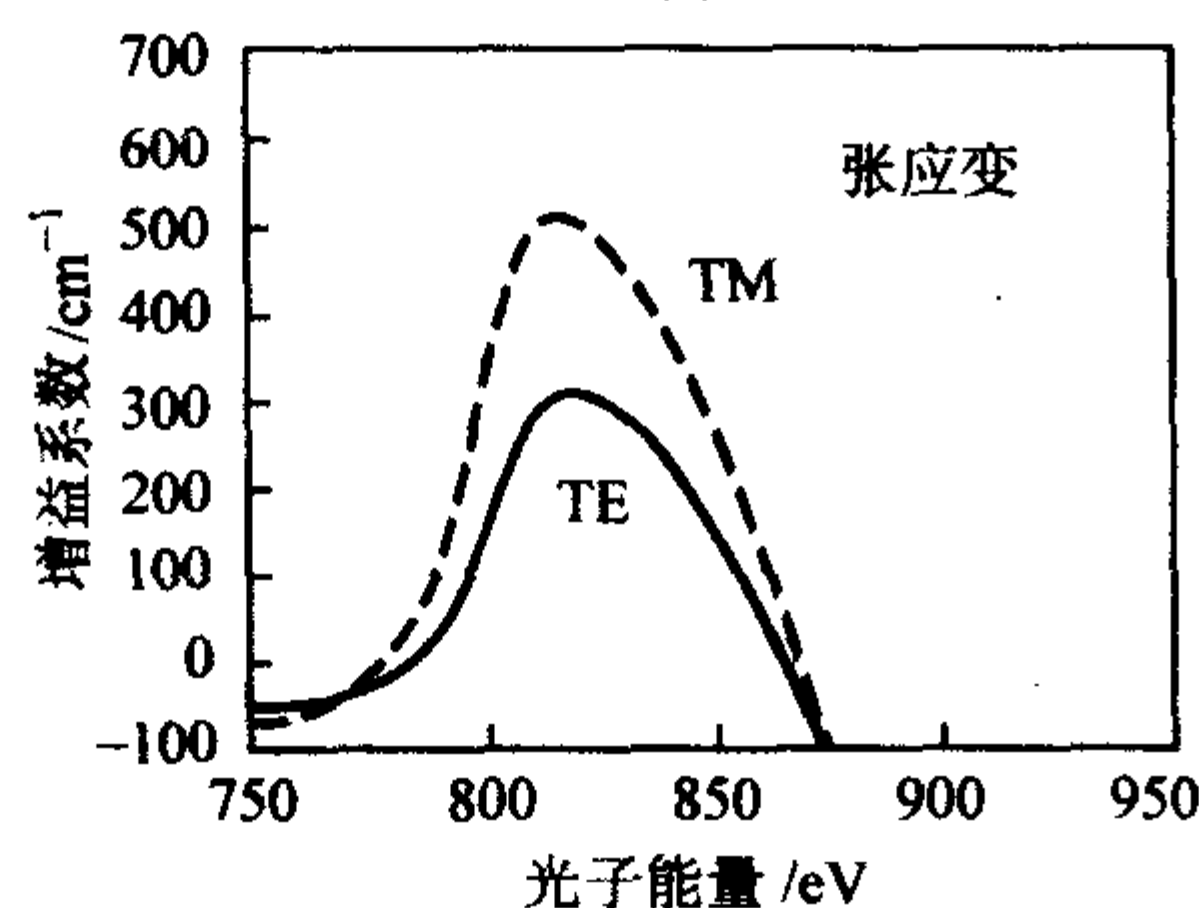




(a)



(b)



(c)

图 7.6-17 不同应变情况下 InGaAs/InGaAsP 量子阱 TE 和 TM 偏振模的增益谱

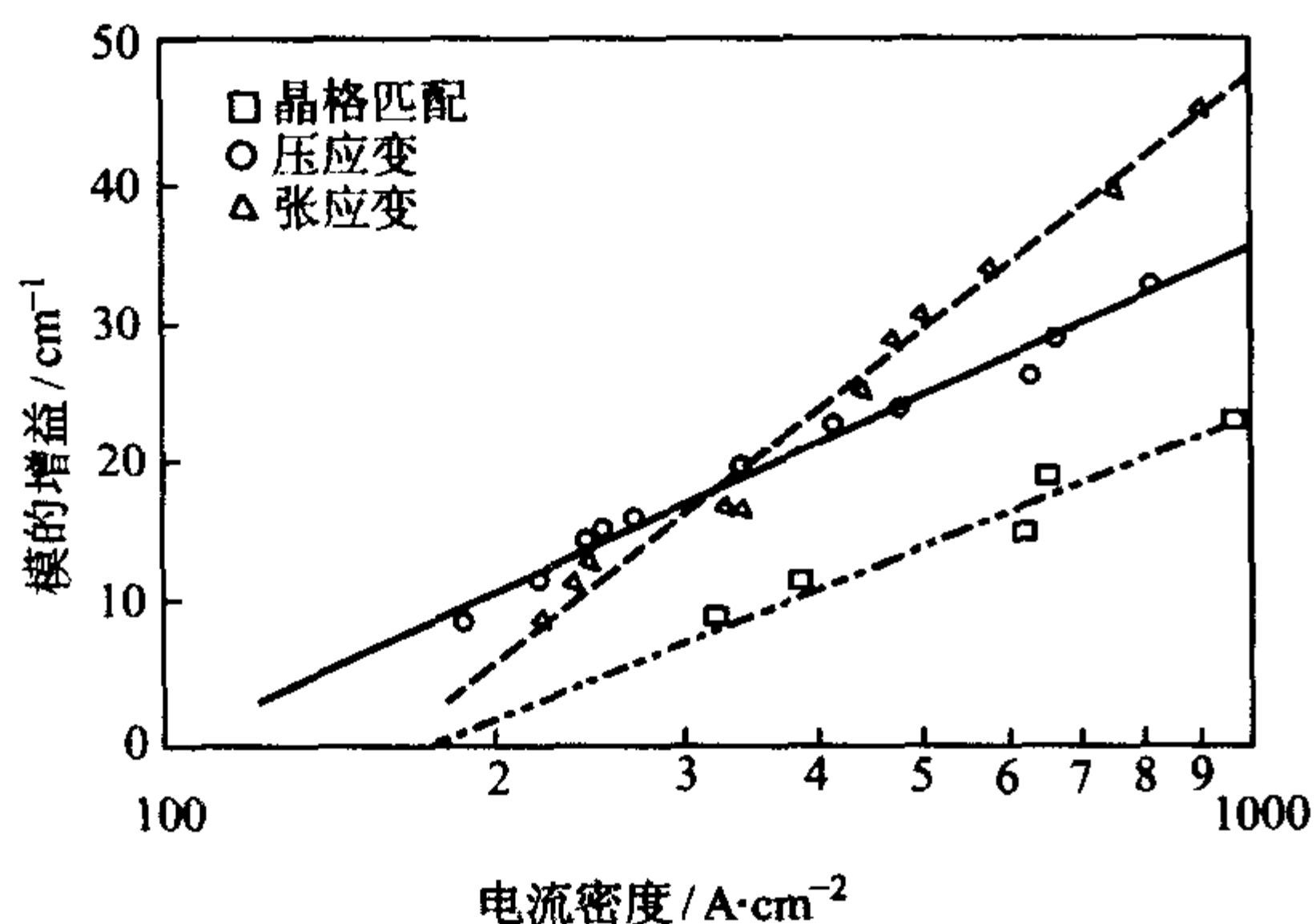


图 7.6-18 在不同应变情况下, 量子阱激光器模式增益系数随注入电流密度的变化

#### 4.4 应变量子阱激光器

在上一节, 我们讨论了应变的引入可以提高量子阱激光器的模式增益, 因而降低了量子阱激光器的阈值电流。图 7.6-19 是三种不同应变情况下实际测量得到的 InGaAsP/InP 量子阱激光器阈值电流密度与应变的关系, 可以看到, 在压应变和张应变情况下, 阈值电流密度都显著地降低了。当腔长较短时, 腔面损耗大, 阈值模式增益高, 从图 7.6-19 可以看出, 张应变量子阱激光器具有较小的阈值电流密度; 当腔长较长, 腔面损耗小, 阈值模式增益低, 压应变量子阱激光器具有更低的阈值电流密度。

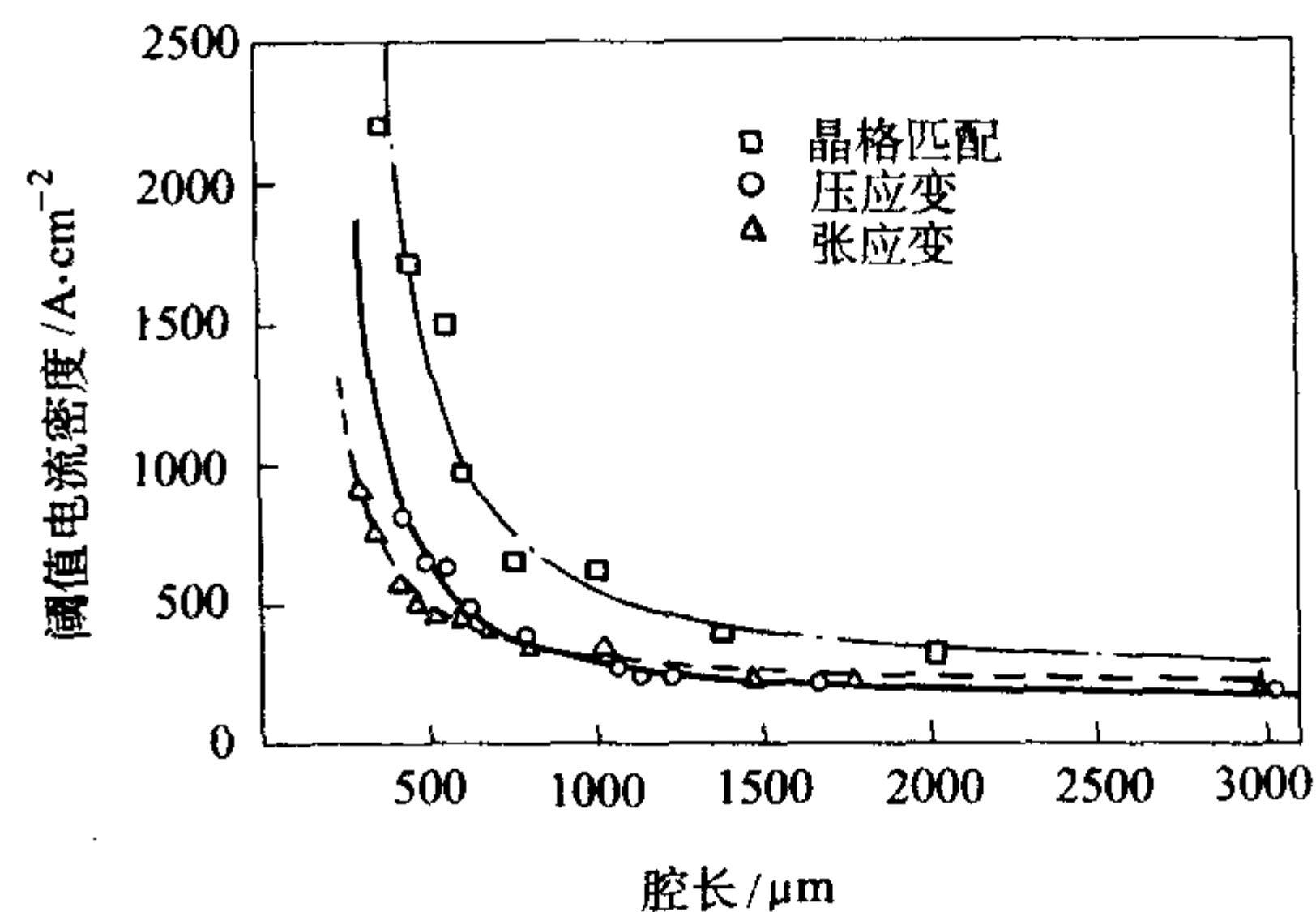


图 7.6-19 不同应变情况下 InGaAsP/InP 量子阱激光器阈值电流密度随腔长的变化关系

压应变: 0.85%; 张应变: -1.25%

与匹配量子阱相比, 应变量子阱具有更高的微分增益  $dg/dn$ , 由公式 (7.6-28) 可知, 引入应变可以使激光器具有更高的弛豫振荡频率, 从而获得更大的调制带宽。Y. Matsui 等人使用应变补偿的 AlGaInAs/InGaAsP 应变量子阱, 得到了 3 dB 截止频率高达 30 GHz 的应变量子阱激光器, 如图 7.6-20 所示。

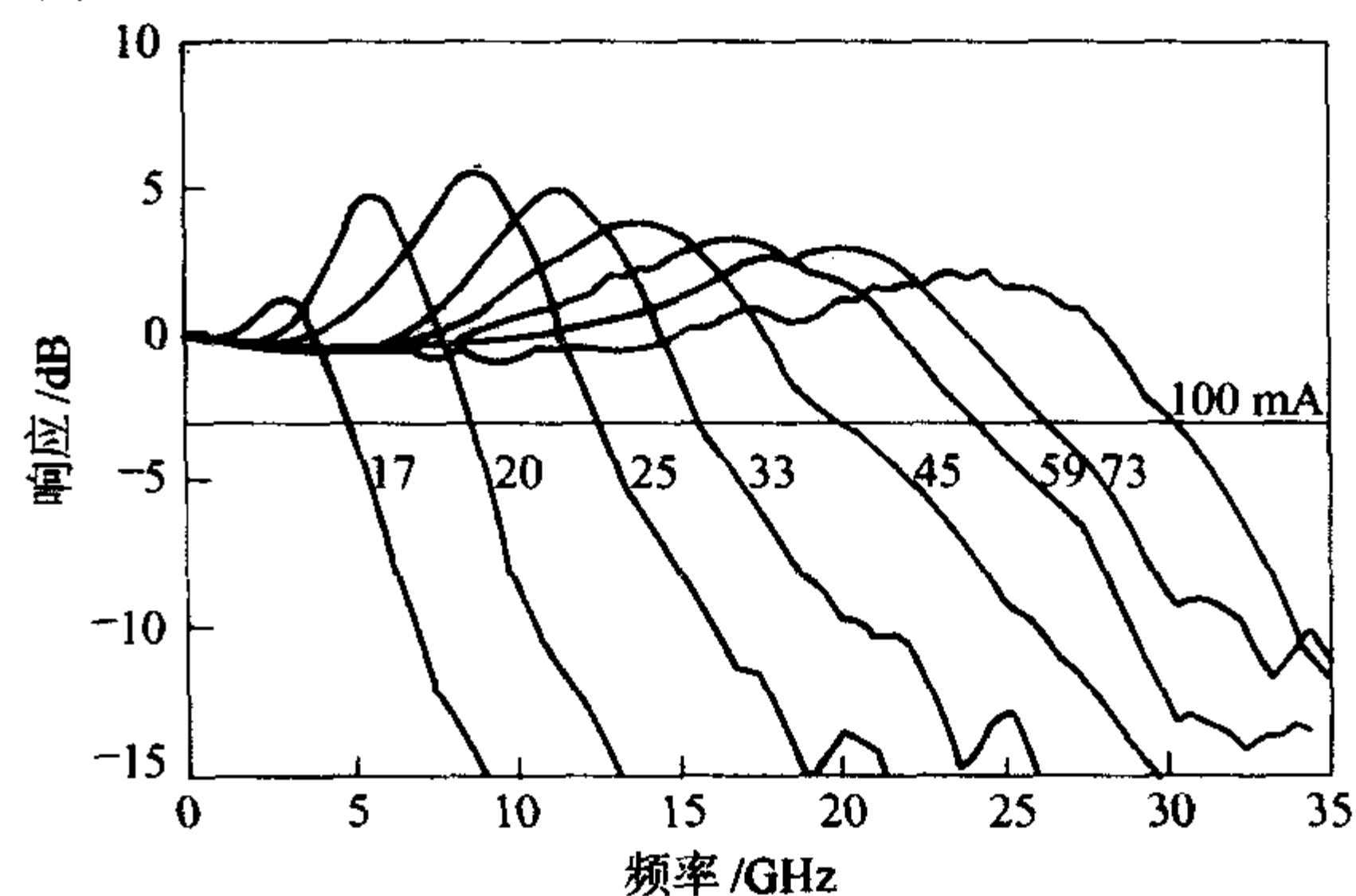


图 7.6-20 AlGaInAs/InGaAsP 应变量子阱激光器的小信号调制特性 阱的周期数目为 20 个, 激光器腔长为 120 μm

随着微分增益的提高, 由公式 (7.6-29) 可知, 应变量子阱激光器具有更小的线宽展宽因子, 因此在直接调制情况下具有更窄的光谱线宽和啁啾因子。图 7.6-21 是计算得到的应变量子阱激光器的线宽展宽因子随注入载流子浓度的变化关系, 可以看到, 应变量子阱激光器、特别是调制掺杂的应变量子阱激光器 (使用 p 型掺杂的垒) 具有最小的线宽展宽因子。

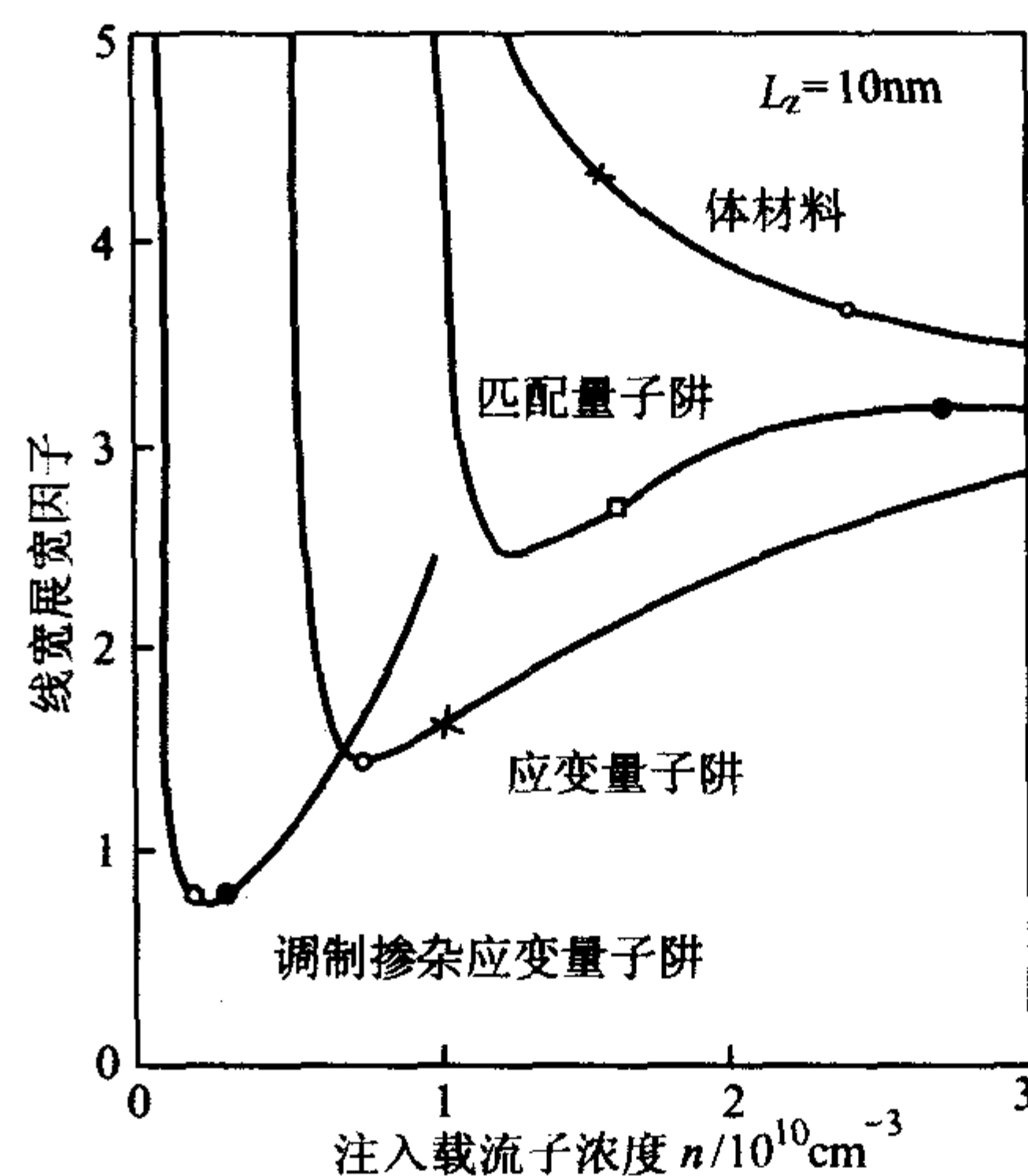


图 7.6-21 计算得到的各种激光器 (InGaAs/InP) 的线宽展宽因子 阱宽为 10 nm



## 5 量子阱激光器的制备技术

半导体激光器制作的核心工艺是薄层材料的晶体外延生长技术。早期的半导体激光器采用液相外延生长技术 (LPE)，其典型生长速度为  $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}/\text{min}$ ，被用于生长较厚的体材料。对于势阱厚度小于  $20 \text{ nm}$  的量子阱而言，液相外延通常难以控制外延材料的厚度和组分。在 20 世纪 60 年代末，Manasevit 和 Authur 分别提出了两种新型的材料生长技术：金属有机物化学气相淀积 (MOCVD) 和分子束外延 (MBE)，这两种技术都具有生长速度慢、源可以快速切换的优点，适合生长薄层、界面陡峭、组分和掺杂精确控制的半导体材料。MOCVD 和 MBE 技术的出现促进了各种量子阱、超晶格器件的快速发展，成为目前量子阱激光器材料外延生长的主流技术。

### 5.1 MOCVD

MOCVD 方法是用金属有机物 (II 族、III 族) 和氢化物 (V 族、VI 族) 作为源材料，以热解化学反应方式在衬底上进行外延的一种方法。这种技术可以制备出各种 III-V 族、II-VI 族化合物半导体及它们的多元固溶体的超薄层单晶，目前被广泛地应用于化合物半导体光电子器件的异质结材料外延生长中。

MOCVD 使用的金属有机物通常为液体状态，作为载气的氢气或者氮气被通入装有金属有机物的鼓泡器中，金属有机物源在载气中达到饱和，并被载气携带与 V 族、VI 族氢化物进行混合后进入反应室，在高温衬底表面发生热分解化学反应，生成化合物晶体薄膜。图 7.6-22 是一个典型的 MOCVD 外延设备系统。

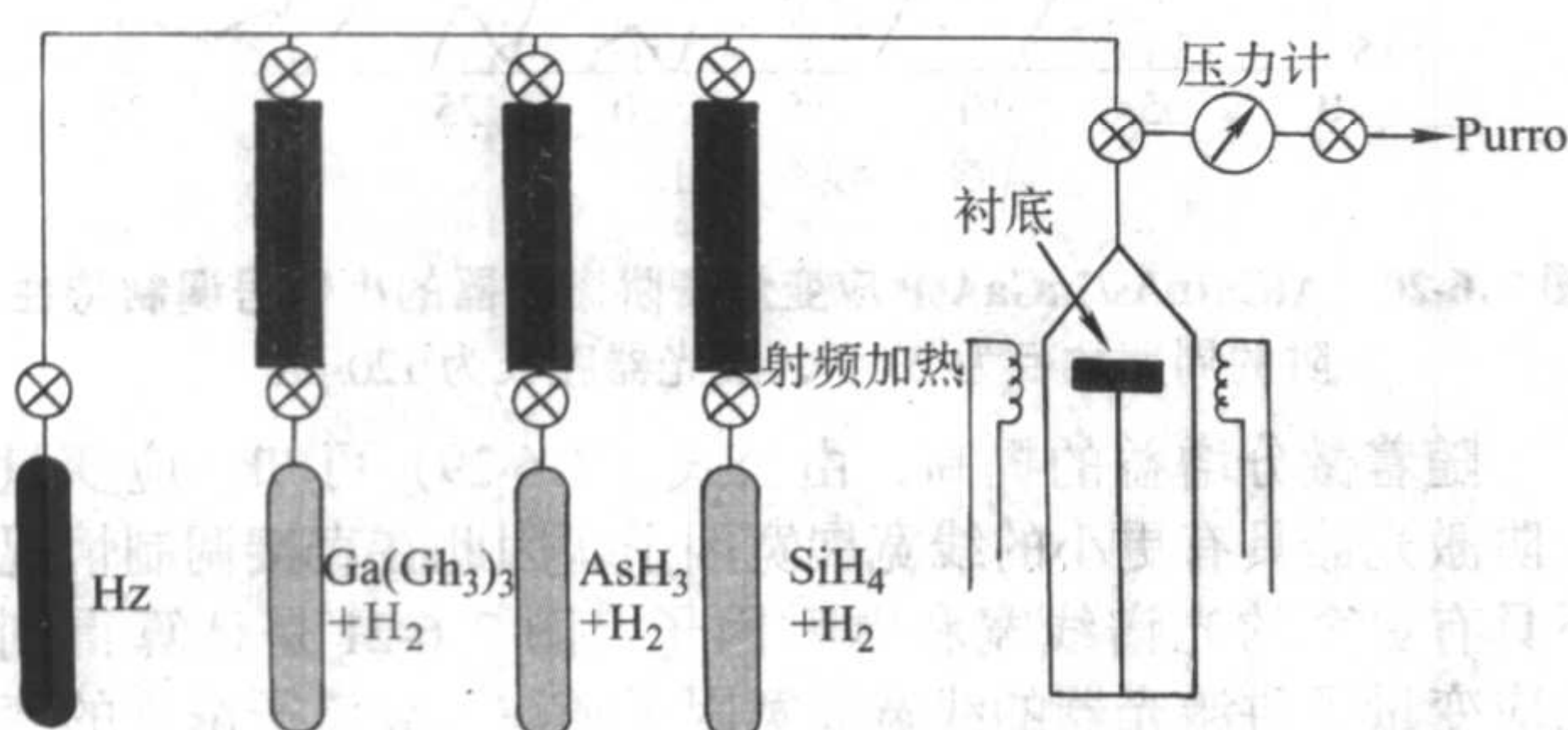


图 7.6-22 MOCVD 外延生长设备

MOCVD 中包括一系列复杂的过程，如图 7.6-23 所示。这些过程可以简单的分为以下几类。

1) 热力学过程 它是外延生长的驱动力，决定了最大生长速率；另外对反应物和生成物的质量对比关系、杂质的掺入、合金中的固体组分、表面再构也有影响。

2) 质量与热输运过程 包括流体力学过程，对边界层、环流、死区的形成有影响；另外也包括被加热的衬底附近的温度分布、扩散与对流和壁效应等。

3) 表面物理过程 包括表面扩散和表面再构，对表面台阶的尺寸和间距、扭折的形成有影响；也会对表面是二维成核还是三维成核有影响，决定了表面的平整度。

4) 化学反应过程 包括同相和异相反应。同相反应包括键合物的形成、反应源和键合物的热解、复杂的基键反应；异相反应包括源分子和中间产物的吸附和脱附、热解和产物的脱附，另外对表面再构、台阶、扭折与其他缺陷的密度和性质也有影响。

5) 表面下过程 包括向体内的扩散。这种扩散仅在表面下几个原子层之内有较明显作用。

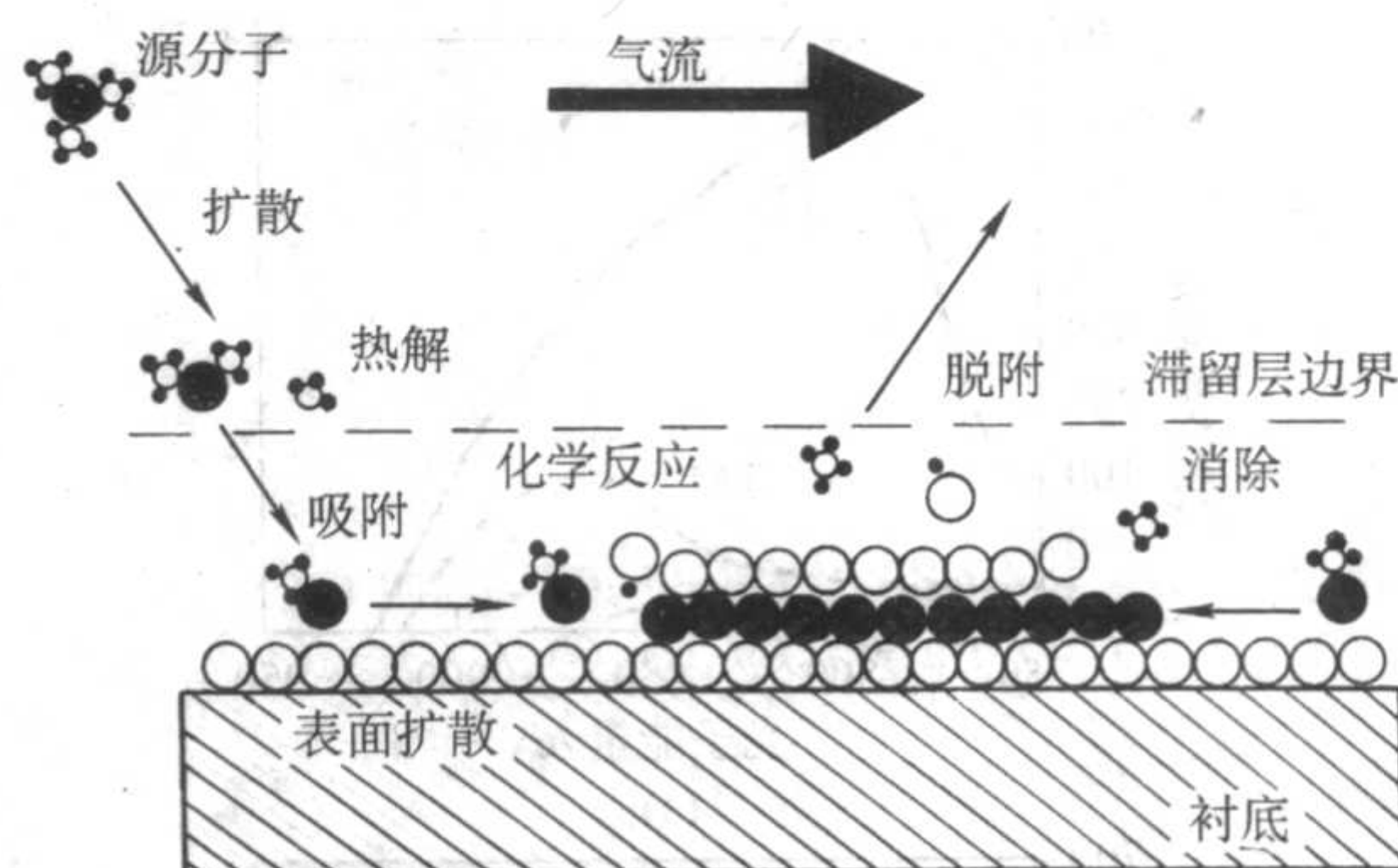


图 7.6-23 MOCVD 生长过程简图

图 7.6-24 给出了 MOCVD 外延生长速率随温度变化的关系。限制生长速率的过程分为三种主要机制：热力学、动力学和质量输运。热力学决定了整个生长过程的驱动力，动力学决定了各个步骤的速率，而质量输运决定了材料输运到固-气界面的速率。在较高的生长温度下，所有的表面过程、化学反应过程、质量和热输运过程都有足够高的速率，此时生长速率由热力学过程决定。因为 MOCVD 的生长是一种放热反应，所以在较高温度状态下随着温度的上升生长速率下降。而在温度降低时，其中的任何一种过程的速率较慢，都会对生长速率形成限制。通常来讲，在比热力学限制的温度范围稍低的较大的一段温度范围内，各种动力学过程发生的速率较快，限制整个生长的是质量输运过程，即主要是由气相扩散决定的。而由于气相扩散的速率基本与温度无关，因此，在此范围内生长速率也基本上与温度无关。在更低的生长温度下，各种动力学过程发生速率显著降低，成为决定外延生长的主要因素。这些动力学过程包括反应物的吸附和脱附、表面扩散、在台阶处的反应、生成物的脱附等，其中任意一个都可能会对生长形成限制，由于这些过程的反应速率均随温度的升高而升高，因此，生长速率也随温度的升高而升高。

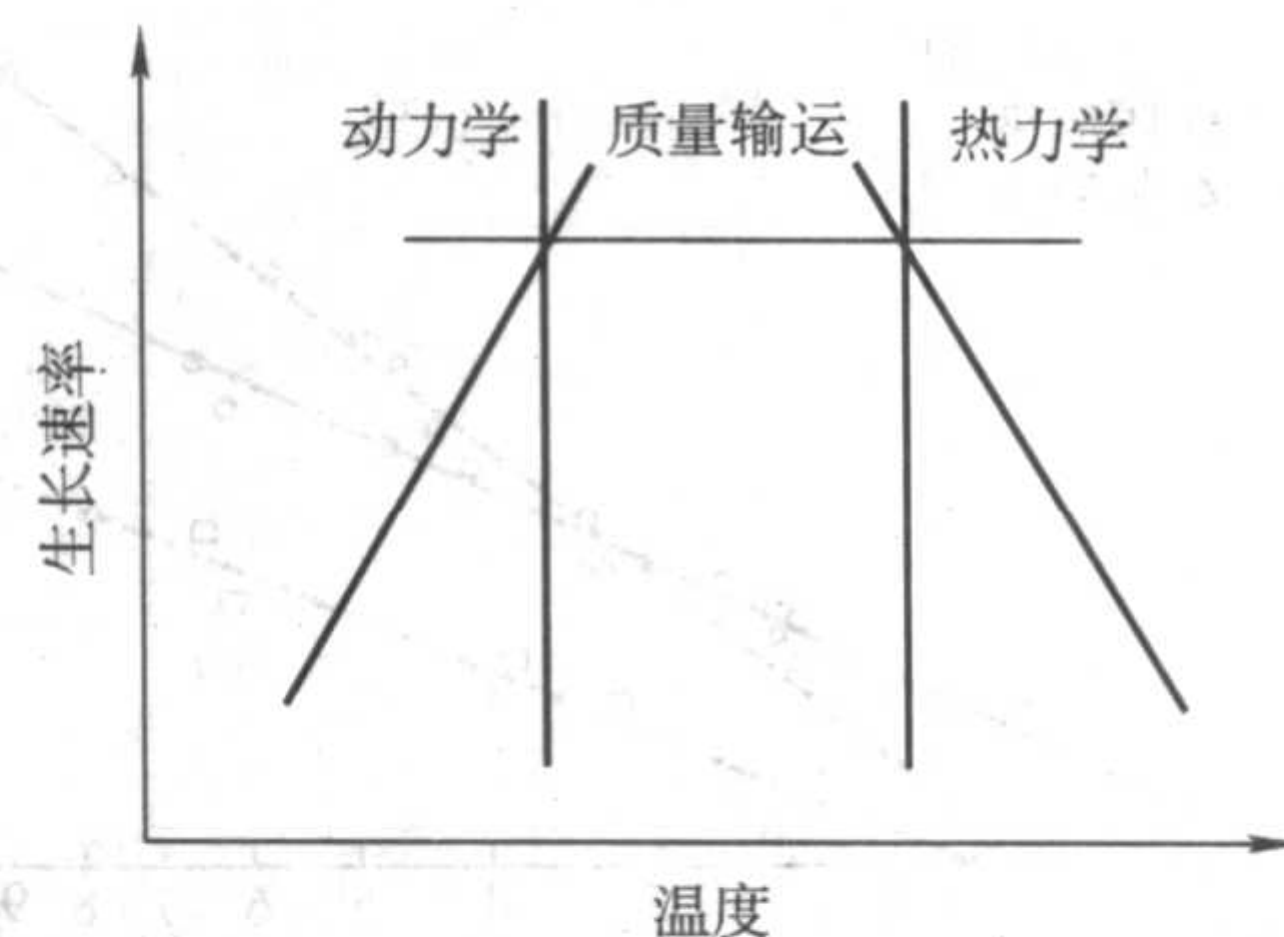


图 7.6-24 MOCVD 外延中不同温度下生长速率变化规律及其相应限制机制

### 5.2 MBE

从本质上来说，MBE 是一种真空蒸发技术。MBE 外延在超高真空条件下（低于  $10^{-11} \text{ Pa}$ ）进行，构成晶体的各个组分元素源材料装入不同的喷射炉中，通过加热喷射炉，元素分子或者原子以一定的热运动速度、按一定的比例喷射到加热的衬底表面上，沿表面移动并且进行晶体外延生长。生长过程主要是由一种或多种热的原子束或分子束在晶体表面的反应动力学过程来控制。各源炉前面的挡板用来改变外延膜的组分和掺杂。根据设定的程序开关挡板、改变源温和控制生长时间，则可生长出不同厚度、不同组分的化合物材料及其异质结构。图 7.6-25 是 MBE 反应室的结构示意图。



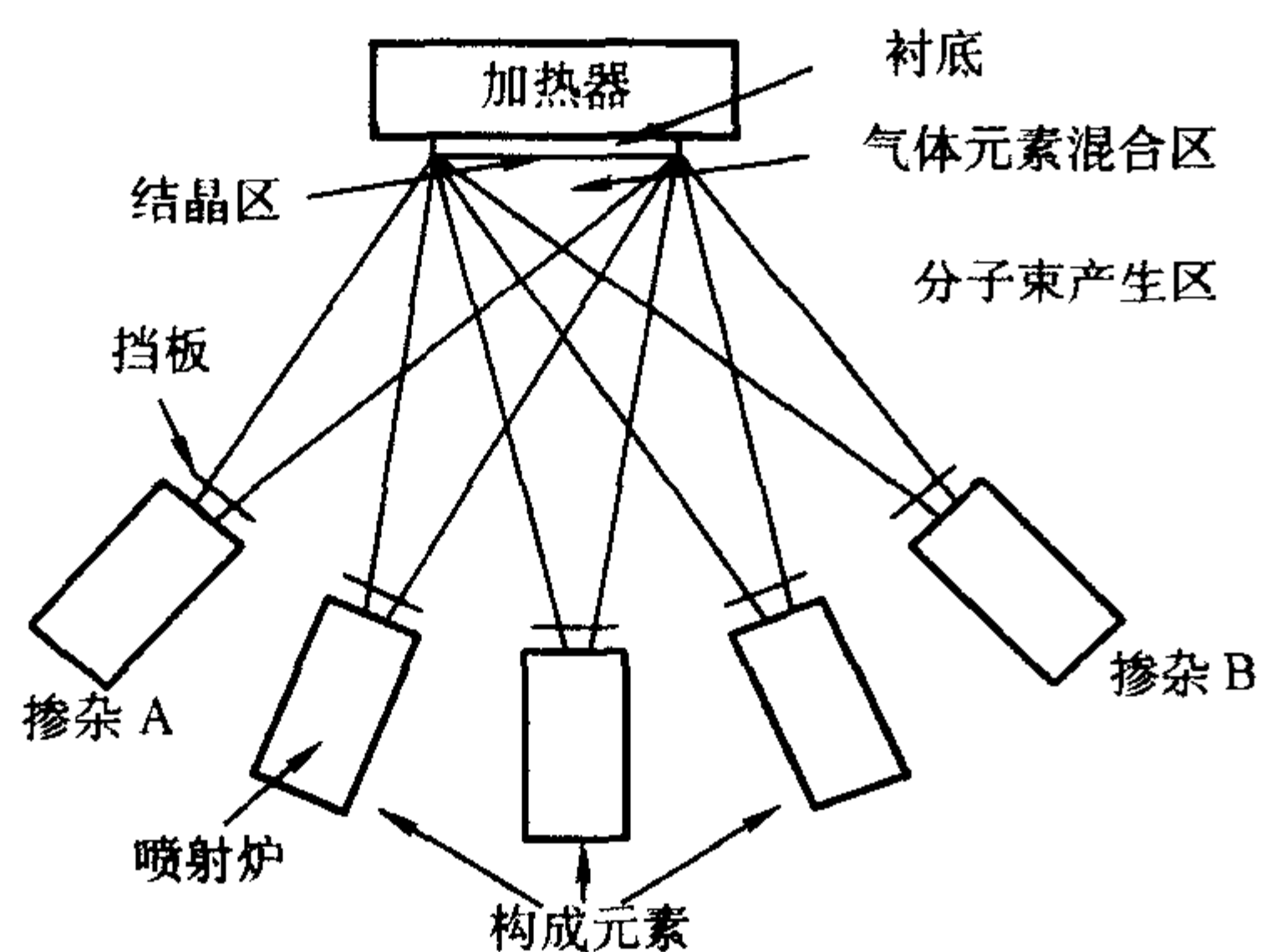


图 7.6-25 MBE 反应室结构示意图

分子束外延的生长机理主要是受表面化学、表面反应控制的动力学过程，而不是热平衡过程。它涉及入射分子（原子）在表面的吸附、分解、迁移、结合、脱附等复杂过程，如图 7.6-26 所示。入射束与表面的相互作用可用一个黏附系数  $S$  来描述，其定义是单位时间内吸附到单位生长表面上的原子数目与入射流密度（单位时间到达单位生长表面的原子数）之比。 $S$  和入射束与表面的相互作用性质、衬底温度等有密切关系。如果某种原子入射束的等效压强高于生长温度下它的蒸气压，则其黏附系数通常约为 1。合适的生长温度可使黏附的原子有充分的能量在表面上迁移到合适的平衡位置，过高的温度会使吸附的原子再蒸发，而过低的温度则可能形成多晶或非晶态。Ⅲ-V 族化合物的生长过程主要受 V 族元素的吸附、反应所控制，而外延生长速率则取决于Ⅲ族元素的束流大小。

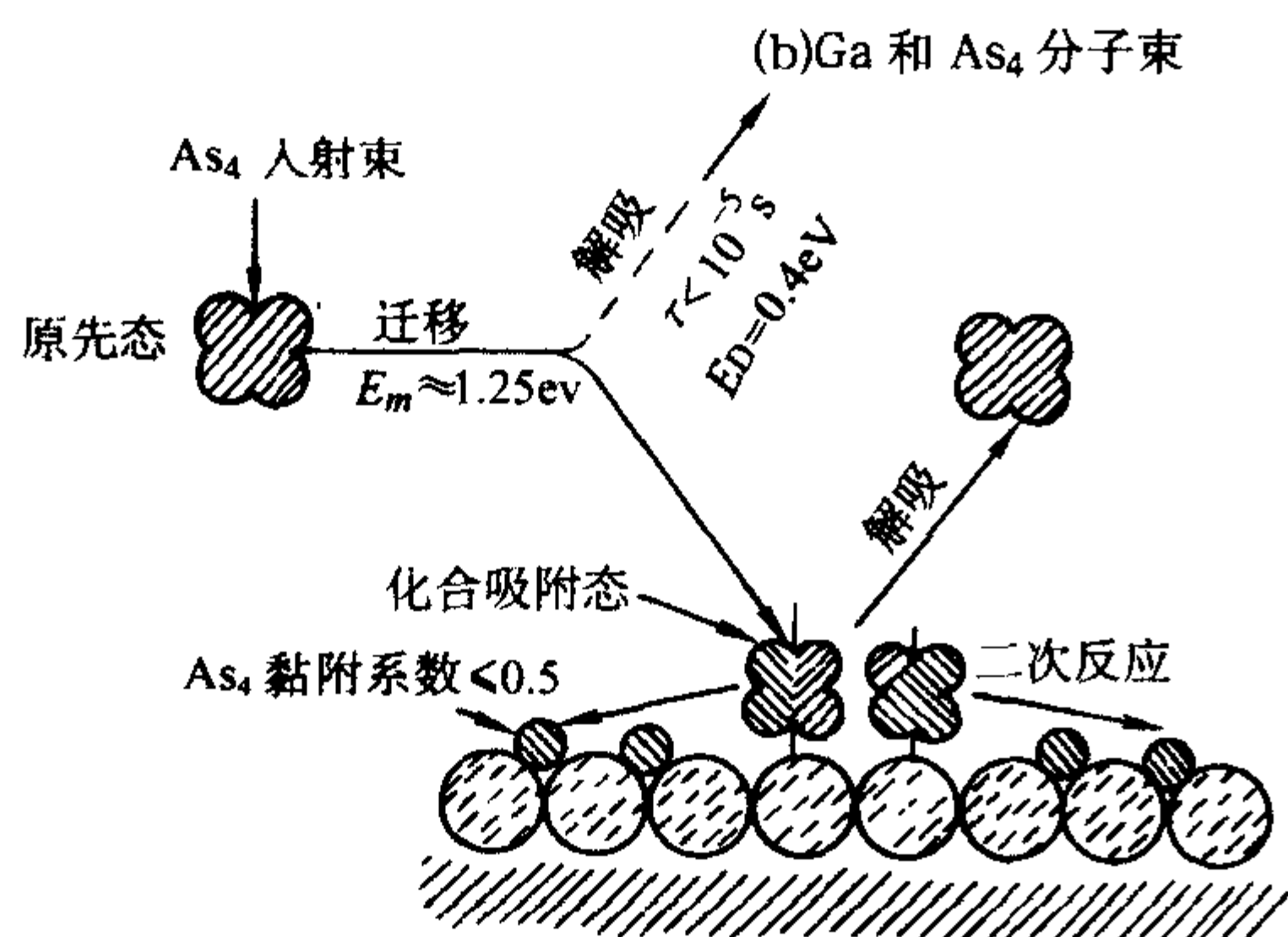


图 7.6-26 MBE 外延过程

由于生长室具备了超高真空条件，因此 MBE 设备可以配置多种原位分析仪器。目前 MBE 常用的几种原位分析仪器包括反射式高能电子衍射仪（RHEED），四极质谱仪（QMS）和红外测温计（IR Pyrometer）等。利用 RHEED 进行在位监测，可以得到很多有用的信息，例如：判断材料生长模式的变化、利用衍射条纹监控材料生长的质量以及生长速率等等。四极质谱仪可以监测真空室内各种残余气体的相对含量。红外测温计可以实时监测衬底的表面温度。

## 6 半导体量子阱激光器的应用

半导体激光器具有许多优越的性能，例如体积小、光电转换效率高、可直接调制、可靠性高、适于大规模生产等等，采用不同组分和结构的半导体材料，半导体激光器可以覆盖从紫外（约 290 nm）到中红外（约 10 μm）的光谱范围，自从 1969 年半导体激光器发明以来，它在很多领域获得了广泛应用。随着先进的半导体材料制备技术（MOCVD 以及 MBE）的发展，量子阱以及应变量子阱激光器成为主要的半

导体激光器。以下介绍量子阱半导体激光器的几个最典型的应用。

### 6.1 光纤通信

光纤通信网络是信息化社会的支柱，而目前的光纤通信系统都采用半导体激光器作为光源，常用的半导体激光器结构有 F-P 腔激光器、分布反馈式（DFB）激光器、垂直腔面发射激光器（VCSEL）。

F-P 腔激光器使用解理腔面构成谐振腔，通常工作在多纵模状态下，在高速调制下光谱会发生展宽。使用 F-P 激光器作为光源，信号在具有色散的光纤中传输时，脉冲波形会迅速展宽导致信号质量恶化，从而限制了传输距离。F-P 激光器通常应用在短距离、低速率光纤通讯中，例如局域网或者接入网。

DFB 激光器使用全息曝光技术或者电子束曝光技术在激光器内部建立一个布拉格光栅，利用光栅的反馈作用实现单纵模选择。相对于 F-P 激光器而言，DFB 激光器具有良好的工作性能：窄线宽、动态单模、低啁啾，因此 DFB 激光器被广泛使用在长距离、大容量光纤通讯中。使用量子阱或者应变量子阱结构，优化光栅耦合效率或者采用增益耦合光栅结构，可以进一步减小 DFB 激光器的谱线宽度，提高其工作性能。由于 DFB 激光器的光栅制作在增益区上，在直接调制过程中，注入载流子浓度的变化会导致有效折射率发生变化，改变了布拉格光栅决定的波长，因此 DFB 激光器在直接调制时仍然存在一定的啁啾。使用 DFB 激光器与电吸收调制器单片集成的光子器件可以进一步减小啁啾，增加传输距离。另一种解决方法是使用外腔结构，使布拉格光栅与增益区分离以减小啁啾。采用上述两种方法，都已经实现 10 Gb/s 的信号在标准单模光纤中传播 80 km 后色散代价小于 2 dB。

VCSEL 激光器也具有动态单模的工作性能。VCSEL 激光器使用交替生长的多层布拉格反射器形成谐振腔，出光垂直于外延生长方向，腔长在微米量级，纵模间距很大（通常是数百纳米），因此很容易实现单模工作。VCSEL 的优点在于：低阈值；光束为圆斑，发散角小，易于与光纤耦合；无需解理可以实现发光特性测试，有利于降低成本；易于形成高密度阵列。VCSEL 在并行光通信和二维图像处理技术中有着广泛的应用，是计算机背板光互连以及集成电路芯片光互连领域关键的器件。

### 6.2 光存储

光学数据存储技术是大容量、高存储密度、快速读取、高可靠性、高耐久性、价格低廉的信息存储手段，具有广泛的应用价值和发展前途。光学数据存储技术使用半导体激光器产生的光束来实现数据信息的写入与读取，是目前半导体激光器用量最大的领域。

光学存储系统有三种类型：只读式、一次性可写入式以及可重复擦除式。在读出数据和写入数据的不同操作情况下，光学存储系统对半导体激光器性能的要求有所不同：通常读出数据需要的半导体激光器功率在几个毫瓦，而写入数据需要的半导体激光器功率在数十毫瓦。光学存储系统对于半导体激光器的其他性能要求包括良好的空间相干性、基横模工作、可直接调制以及低噪声，量子阱以及应变量子阱激光器可以很好地满足上述性能需求。目前使用的半导体激光器仍然是多纵模工作的，随温度和电流变化存在模式跳变，从光学存储系统的发展趋势来看，随着衍射透镜的小型化发展，未来可能需要采用单模稳定工作的半导体激光器。

光盘的存储密度与使用的激光器工作波长有关：激光器工作波长减小一半，聚焦光斑尺寸也相应减小一半，因此存



储密度提高 4 倍。为了提高存储密度,光学存储系统用半导体激光器的发展趋势是采用更短的工作波长:从最早采用 830 nm 的 AlGaAs/GaAs 激光器,发展到目前采用 650 nm 的 AlGaInP/GaAs 激光器。下一代的蓝光光盘将采用 410 nm 的 InGaN/GaN 量子阱激光器。

6.3 激光二极管泵浦固体激光器 (DPSS)

大功率固体激光器在材料微细加工、生物医学、卫星激光通讯、激光大屏幕显示等方面有着广泛的应用。它的原理是利用高功率泵浦光源去照射固体工作介质,工作介质吸收泵浦光实现粒子数反转,发光粒子在能级之间的辐射复合跃迁提供了激光增益。早期的固体激光器使用气体放电灯作为泵浦源,由于气体放电灯发射光谱宽而固体激光工作介质吸收谱带很窄,因此光电转换效率低,制约了固体激光器的发展。随着半导体激光技术的进步,高功率、高效率、窄线宽、长寿命的激光二极管及其阵列被开发并广泛应用于固体激光器的泵浦源。高性能的量子阱以及应变量子阱激光器的采用,使泵浦的光电转化效率大幅度提高,输出功率提高了数十倍,固体激光器的研究和应用进入了一个高速发展的阶段。

激光二极管泵浦固体激光器具有以下优点。

1) 转换效率高 半导体激光的发射波长可以准确调整到固体激光工作介质的吸收峰,并且泵浦光模式可以很好地与激光振荡模式相匹配,因此光光转换效率很高,可达 50% 以上,这比使用气体放电灯的转换效率高一个数量级。

2) 高可靠性、长寿命 激光二极管通常具有十万小时以上的寿命,而气体放电灯寿命通常仅为数百小时。

3) 频率稳定性好,谱线窄 激光二极管输出功率稳定,减小了泵浦功率波动导致的谱线展宽,目前激光二极管泵浦固体激光器的频谱漂移可小于 10 kHz。

4) 光束质量好 半导体泵浦激光的高转换效率,减少了激光工作介质的热透镜效应,改善了激光器的输出光束质量,激光光束质量已接近衍射极限。

5) 体积小,重量轻,易于实现小型化。

激光二极管泵浦固体激光器使用的增益晶体材料主要分为两类:一类以稀土离子作为激活离子;另一类以过渡金属离子作为激活离子。第一类晶体以 Nd:YAG 为代表,它使用 809 nm 的 AlGaAs/GaAs 激光器作为泵浦源,发射波长在 1.064  $\mu\text{m}$ ,广泛应用于工业加工中,另外使用 980 nm 的 InGaAs/GaAs 激光器作为泵浦源的掺 Er 光纤可以制作光纤激光器以及光纤放大器,在光纤通信和光纤传感中有重要应用;第二类晶体主要是可调谐激光器晶体,例如掺 Ti 蓝宝石 ( $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ ),它的发射波长可以在 660 ~ 1 200 nm 之间调谐。

激光二极管泵浦固体激光器另一种实现方法是使用非线性频率转换技术,常用的方法包括二次谐波产生(倍频)、腔内和频等,主要用来制作固体蓝绿光激光器。

6.4 气体探测

激光气体探测是气体监测和大气遥感领域的一个新兴分支。激光具有良好的方向性、单色性、相干性以及高强度,是光学探测大气方法中的理想光源。激光在空气中传播时,与空气中的气体分子、粒子、水滴等相互作用,发生能量的吸收和散射,通过光电探测器测量后向散射光或者前向透射光的强度和光谱,可以分析气体中特定分子或者粒子的含量。气体探测中可以使用激光二极管泵浦固体激光器,也可以使用某些特定波长的半导体激光器。气体探测要求激光器有很窄的光谱宽度(约为 10 MHz),有一定波长可调谐能力以实现在气体吸收峰附近的光谱扫描。半导体分布反馈布拉格激光器可以满足上述要求。

气体中的大多数污染气体吸收峰位于中红外区(1.6 ~ 20  $\mu\text{m}$ ),在这个波长范围内可以使用的半导体激光器材料体系包括 InGaAs/InP、InGaAsSb/AlGaAsSb 压应变量子阱以及量子级联激光器。

激光气体探测技术可以应用于某些恶劣的环境中实时监测危险气体含量并提供报警,例如在矿井中或者火山口附近监控  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 、CO 等的含量,将为人们安全生产提供更高的保障。

量子阱半导体激光器应用范围非常广泛,除了上述领域以外,还包括激光雷达、激光制导、激光打印、光学传感、生物医学、原子俘获等等,半导体激光器必将在人们的生产、生活中发挥越来越大的作用。表 7.6-2 列出了量子阱半导体激光器的材料体系、制备方法及其典型应用。

表 7.6-2 量子阱半导体激光器的材料体系、制备方法及其应用

| 外延材料              | 衬底          | 生长方法          | 应用范围   |
|-------------------|-------------|---------------|--|
| InGaN/AlGaIn      | GaN/<br>蓝宝石 | MOCVD         | 波长为 390 ~ 430 nm 的蓝、紫光激光器,用于下一代高密度光盘存储等信息处理    |
| GaInP/AlGaInP     | GaAs        | MOCVD         | 波长为 630 ~ 690 nm 的红光激光器,用于 DVD 光存储、激光指示和其他信息处理 |
| AlGaAs            | GaAs        | MOCVD/<br>MBE | 波长为 760 ~ 850 nm 的激光器,用于固体激光泵浦与 CD 光存储         |
| InGaAsP/InGaP     | GaAs        | MOCVD         | 波长为 790 ~ 840 nm,用于固体激光泵浦                      |
| InGaAs/AlGaAs     | GaAs        | MOCVD/MBE     | 波长为 850 ~ 1 000 nm,用于固体激光泵浦及 EDFA 泵浦           |
| GaInNAs/GaAs      | GaAs        | MOCVD/MBE     | 波长为 1 310 ~ 1 550 nm,用于光纤通信光源                  |
| InGaAsP/InP       | InP         | MOCVD         | 波长为 1 310 ~ 1 550 nm,用于光纤通信光源                  |
| InGaAlAs/InGaAs   | InP         | MOCVD         | 波长为 1 310 ~ 1 550 nm,用于光纤通信光源                  |
| InGaAs/InGaAsP    | InP         | MOCVD         | 波长在 2 $\mu\text{m}$ 附近,用于气体探测                  |
| InGaAsSb/AlGaAsSb | CaSb        | MBE/ MOCVD    | 波长为 2 ~ 3 $\mu\text{m}$ ,用于气体探测                |



### 6.5 低维量子限制激光器

在前面讨论的量子阱中, 电子只受到一维量子尺寸限制, 在平行于阱/垒平面内, 电子仍然保持二维自由运动。此时电子的量子态用  $z$  方向的量子数  $q_1$  和  $(x, y)$  平面内的准连续波矢  $(K_x, K_y)$  来表征。如果对二维自由运动的电子再进一步地予以一维和二维的量子尺寸限制, 就可以得到如图 7.6-27 所示的一维量子线和零维量子点超晶格。对于一维量子线超晶格中运动的电子需要用到两个量子数  $q_1, q_2$  来描述, 而对于零维量子点超晶格中运动的电子则需要三个量子数  $q_1, q_2, q_3$  来表征其量子态。随着电子自由运动维数的减少, 其态密度分布也更加集中: 从三维体材料的  $\rho(E) \propto E^{1/2}$  的抛物线分布变到二维量子阱的  $\rho(E) = \sum_{q_1} \frac{q_1 m_c H_{q_1}(E - E_{q_1})}{\pi \hbar^2 L_z}$  的阶梯状分布, 再变到一维量子线的  $\rho(E) = \sum_{q_1, q_2} \frac{\sqrt{2m_c}}{\pi \hbar} (E - E_{q_1} - E_{q_2})^{1/2}$  的锯齿状分布, 最后变到零维量子点的  $\rho(E) = \sum_{q_1, q_2, q_3} \delta(E - E_{q_1} - E_{q_2} - E_{q_3})$  的  $\delta$  函数分布。

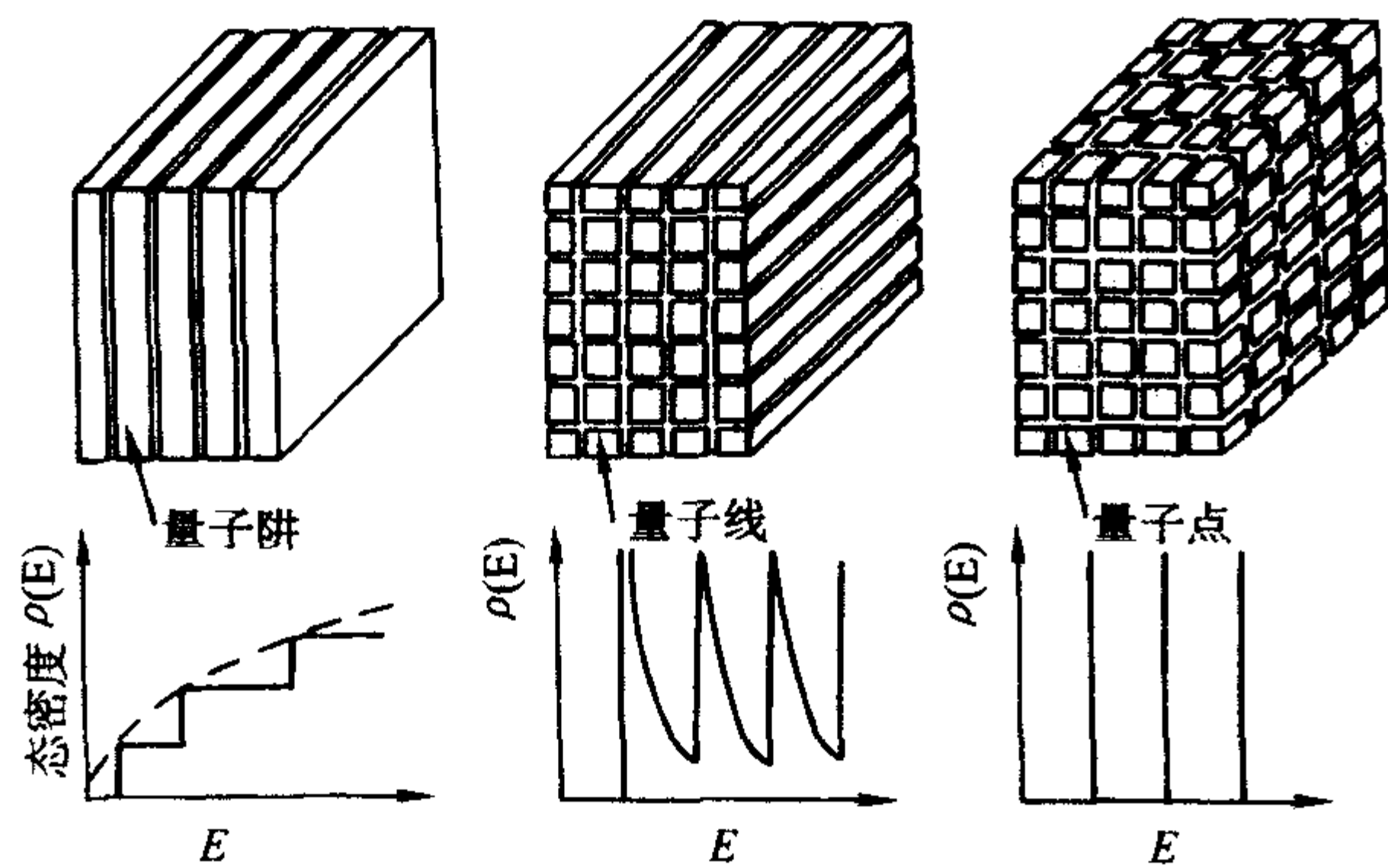


图 7.6-27 量子阱、量子线、量子点结构的态密度分布

在低维超晶格结构中, 电子具有更加尖锐陡峭的态密度分布, 这对于提高半导体激光器性能非常有利。低维超晶格具有更加尖锐的模式增益谱, 注入载流子弥散更小, 对于增益的贡献将得到增强, 微分增益系数增大, 如图 7.6-28 所示。使用低维超晶格, 可以在量子阱材料基础上进一步优化半导体激光器的性能, 预计可以获得亚微安级阈值电流激光器, 并有效改善激光器的谱线宽度以及线宽展宽因子, 获得更高调制速率, 提高温度稳定性。

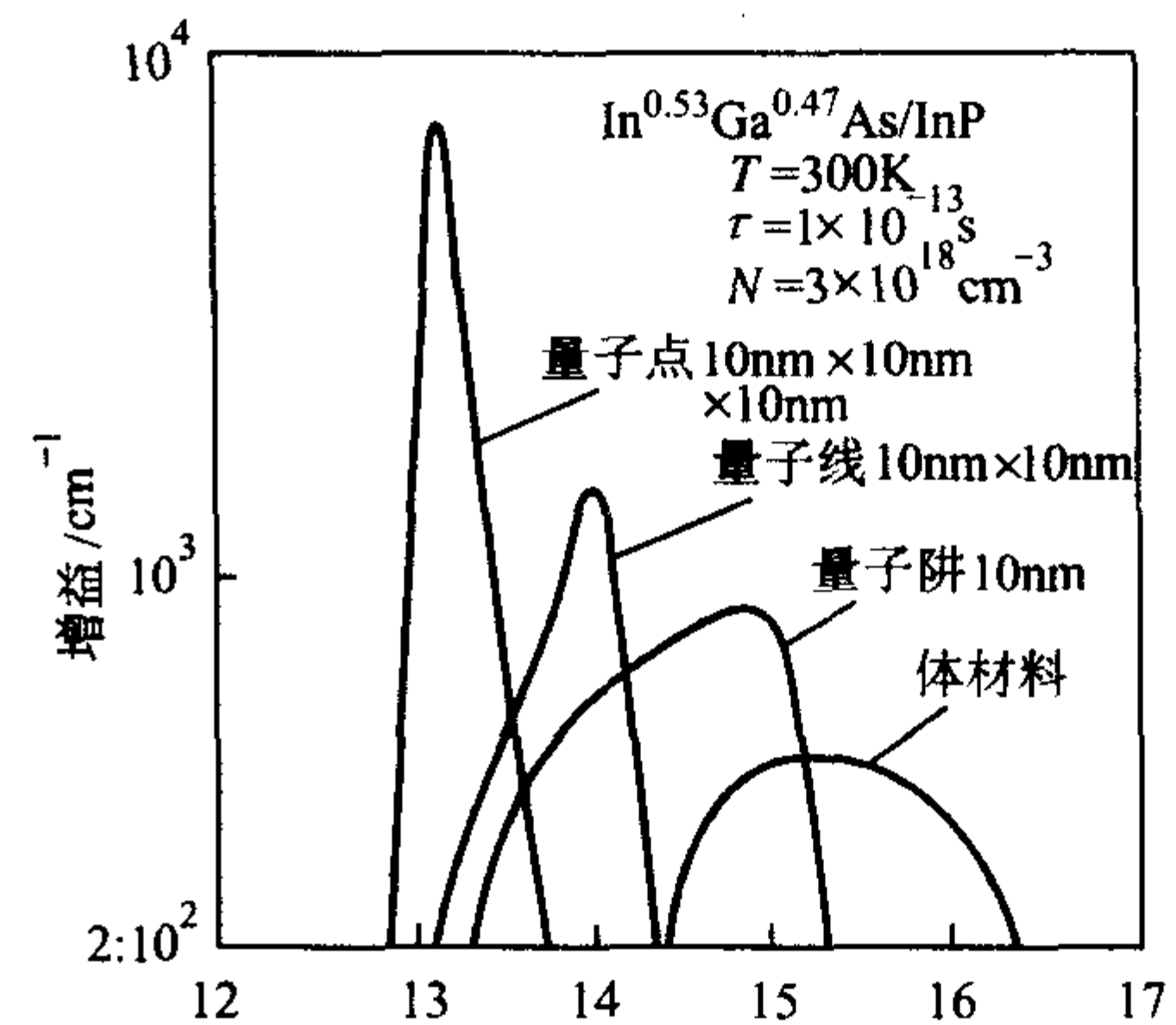


图 7.6-28 InGaAs/InP 量子阱、量子线和量子点增益谱与体材料的比较

低维超晶格结构的制作方法可分为超微细加工和晶体生长两类。前者利用先进的电子束曝光以及干法/湿法结合的刻蚀技术、聚焦离子束注入技术等物理和化学方法, 对二维量子阱结构进行立体量子尺寸限制加工以形成低维量子线和量子点。而后者是直接外延方法, 具有多种实现途径, 例如: 1) 利用特殊取向晶面 [如 (111)、(211)、(311) 等] 表面存在的线状或者点状微结构特性进行外延生长; 2) 在非平面衬底上生长低维结构; 3) 采用 Stranski-Krastanow 生长模式的自组装生长。低维超晶格的制备方法与现代微细加工工艺的发展密切相关, 虽然已经取得了一些进步, 但仍然处于发展的初级阶段。相信随着量子尺寸亚微米制备技术和测量分析技术的进一步发展, 低维超晶格结构将会在各种光电器件中获得广泛的应用。

编写: 张 靖 (中国科学院半导体研究所)  
王 圩 (中国科学院半导体研究所)



## 第7章 新型半导体量子器件

除了 HEMT、HBT 和激光器方面的成功应用, 半导体低维结构材料和器件仍在不断地发展过程中, 新器件层出不穷。在这一章中重点介绍一些比较成熟并且具有重要应用前景的新型半导体量子器件。

### 1 量子阱红外探测器

红外探测器是一种把红外辐射转变为电信号或者其他信号的探测器, 广泛应用于目标探测、遥感、医疗、数据接收、化学分析、温度测量等方面, 是半导体应用中很重要的一个方向。目前商用红外探测器主要采用 HgCdTe 材料, 它们利用了带间吸收, 因而具有非常好的探测率和响应率。但是这种材料也有种种不足, HgCdTe 晶片的均匀性很差, 对红外成像很不利; 材料也不易于加工, 重复性也不好; 生产中使用了毒性物质 Hg, 易造成环境污染等, 因此人们一直在寻找替代材料。

自从超晶格和量子阱概念和 MBE 技术提出以后, 半导体量子阱光电子器件得到了飞速发展, 其中就包括了基于量子阱子带跃迁的量子阱红外探测器。1983 年 Smith 等人最先提出利用量子阱的子带吸收来探测红外线。1987 年第一只量子阱红外探测器 (QWIP) 研制成功, 其工作波长为  $10\ \mu\text{m}$ 。自此以后量子阱红外探测器发展迅猛。这种红外探测器的突出特点是可以利用化学稳定的半导体材料, 例如 GaAs/AlGaAs、InGaAs/InAlAs、InSb/InAsSb 和 SiGe/Si 等, 通过带内吸收来实现红外探测。分子束外延材料的大面积均匀性对于研制大面积量子阱红外探测器面阵非常有利。另外, 还可以通过调节组分来剪裁量子阱红外探测器的光谱响应波段。

在各种量子阱红外探测器中, GaAs/AlGaAs 多量子阱探测器是最成熟的, 探测率已经非常高,  $640 \times 480$  的量子阱红外焦平面探测器已经可以媲美甚至超过 HgCdTe 的, 已经成

为一种主流的红外探测技术。相对于 HgCdTe 探测器, GaAs/AlGaAs 量子阱器件具有一系列优势, 包括成熟的 GaAs 外延生长和加工标准技术,  $152.4\ \text{mm}$  (6 in) 衬底上 MBE 生长的高均匀性和可控性, 成品率高 (成本低), 更好的热稳定性和抗辐照特性。这类量子阱探测器也有缺点, 光吸收截面有限; 量子阱子带间的寿命很短 ( $10^{-11}\ \text{s}$ ), 导致相对较低的量子效率以及  $> 40\ \text{K}$  时器件性能较差。在较高温度下, 热激发载流子超过光激发的载流子, 使得信噪比变低。当然, 对于大多数成像应用, 量子阱红外探测器的信噪比已经足够。

#### 1.1 工作原理

量子阱红外探测器都是基于量子阱子带间吸收。沿生长方向上的量子限制效应使得量子阱中原本连续分布的能带变成了分开的子能带, 如图 7.7-1 中标记的  $E_1$  和  $E_2$  子能带。两个子能带间的能量间距取决于量子阱的宽度和深度。当光子能量等于子能带间距 ( $E_2 - E_1$ ), 并且光子具有垂直于量子阱平面的电场分量 (偏振选择定则) 时, 可使得低能子带上的电子跃迁到高能子带上。

吸收光子后跃迁到子能带  $E_2$  的电子通过隧穿或者热激发进到导带中, 在外加偏压的作用下, 形成光电流信号。根据该光电流信号的强弱就可以知道入射红外光的强弱。除了束缚态,  $E_2$  能级还可能是能量位于势垒上的连续态、准连续态和超晶格微带。图 7.7-2 显示了束缚态至连续态、束缚态至微带的两种跃迁类型的量子阱红外探测器。这两种探测器的主要优点是光电子无需隧穿或者热激活就能够逃逸出量子阱。因此收集光电子的电压可大大降低, 减小了暗电流。因为无需隧穿势垒, 势垒层可以做得厚些而不至于减小光电子的收集效率。

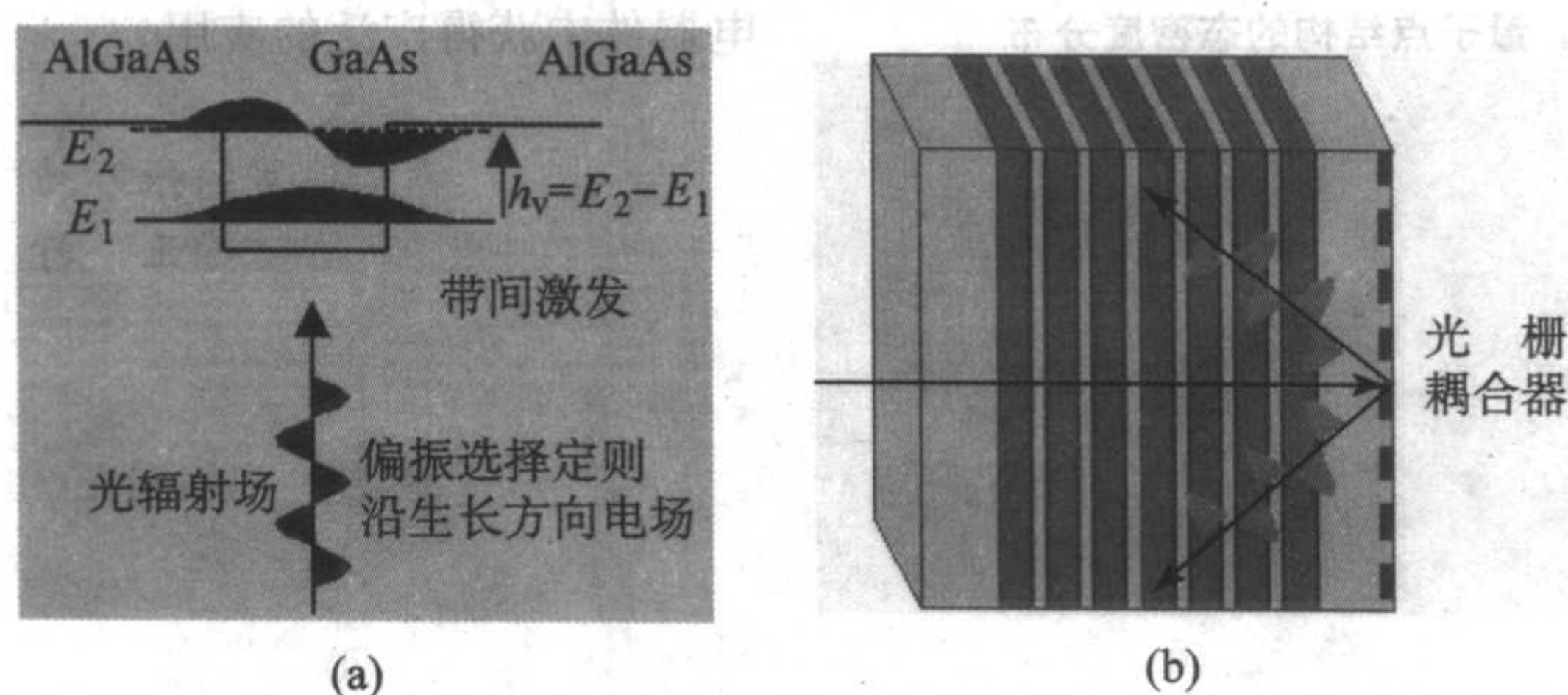


图 7.7-1 量子阱子带吸收示意图 (辐射场的电矢量垂直于光传播方向) (a) 和背面光照情况下耦合光栅改变入射光的传播方向以满足子带吸收要求的偏振选择定则 (b)

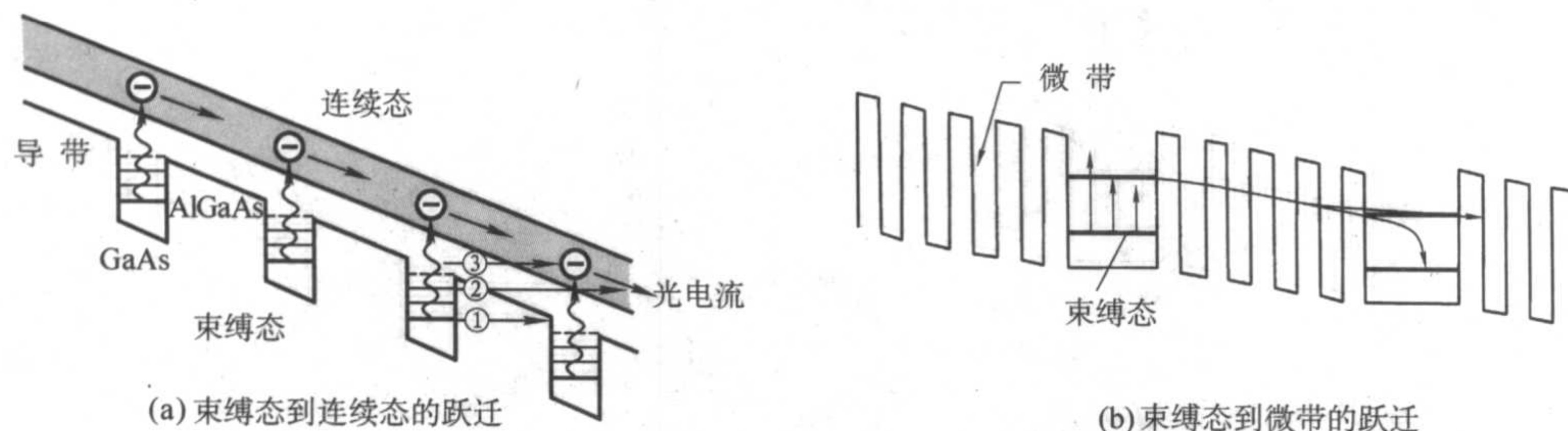


图 7.7-2 量子阱红外探测器的能带结构示意图

①基态隧穿; ②热辅助隧穿; ③热发射



最常见的量子阱红外探测器是 GaAs/AlGaAs 量子阱红外探测器, 多采用分子束外延技术生长在半绝缘 GaAs 衬底上。采用 MOCVD 外延技术也可以得到性能良好的超晶格结构。这种量子阱结构由周期排列的硅掺杂 ( $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) GaAs 层和不掺杂 AlGaAs 层构成。重掺杂保证在低温下 GaAs 量子阱中有足够的电子吸收红外辐射。对于  $7.7 \sim 11 \mu\text{m}$  波段, 通常 GaAs 量子阱宽度为  $4 \sim 5 \text{ nm}$ , AlGaAs 势垒宽度为  $40 \sim 50 \text{ nm}$ , Al 组分在  $0.25 \sim 0.3$  之间, 要生长  $20 \sim 50$  个周期。要获得更长波段的子带间吸收, Al 组分要减小到  $0.15$ , 并且量子阱宽度要增加到  $5 \sim 6 \text{ nm}$  以维持强的光吸收和光谱截止陡度。当第一激发态从连续态降到量子阱顶部 (准连续态), 束缚态到准连续态跃迁的量子阱红外探测器的暗电流可显著减小, 同时又没有牺牲响应度 (图 7.7-3)。量子阱有源区夹在两层约  $1 \mu\text{m}$  厚的 n 型重掺杂 ( $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) GaAs 之间。刻蚀超晶格区获得台面, 在 n+GaAs 接触层上蒸镀上欧姆电极就得到了光电导探测器。为了获得最佳的器件性能, 通常要求子带间跃迁振子强度大, 光激发载流子逃逸出量子阱的速度快, 光电导大, 暗电流 (噪声) 低。这可以通过优化量子阱的宽度、势垒层宽度的组分等参数来达到要求。特别要保证势垒层足够厚, 以免载流子可以在量子阱之间隧穿, 形成大的暗电流, 影响信噪比。

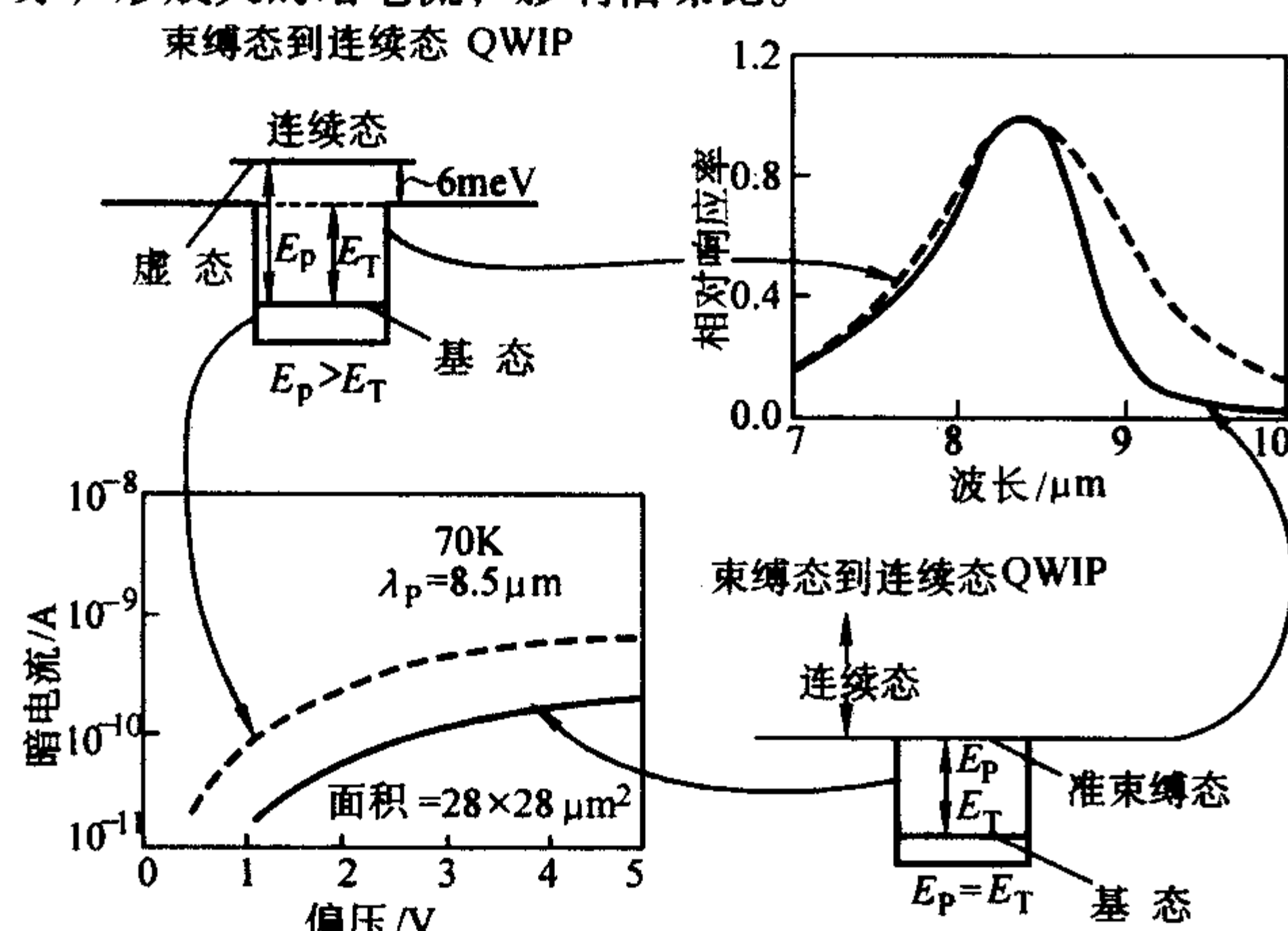


图 7.7-3 束缚态到准束缚态和束缚态到连续态量子阱红外探测器在 77 K 下的典型响应曲线

当第一激发态从连续态掉到阱顶端时, 暗电流显著减小, 而响应不降低

## 1.2 GaAs/AlGaAs 量子阱红外探测器性能

通常采用传统光电导理论来描述量子阱红外探测器, 此时 QWIP 的电流响应可表示为

$$R_i = \frac{q}{h\nu} \eta g \quad (7.7-1)$$

式中,  $g = \tau_L / \tau_T = L / l = \mu \tau_L V_b / l^2$  是光电导增益;  $\eta$  是量子效率;  $\tau_L$  是热电子寿命;  $\tau_T$  是电子在两电极间的渡越时间;  $L$  是热电子的平均自由层;  $l$  是电极间距 (超晶格长度);  $\mu$  是电子迁移率;  $V_b$  是电极间电压。由于载流子在量子阱平面是可以自由运动的, 量子阱束缚态和垒中扩展态之间其实不存在带隙。因此扩展态上的电子总是可以通过发射声子迅速弛豫到阱中的束缚态, 激发载流子寿命通常在  $10 \text{ ps}$  量级。由于热电子寿命非常短, 通常只有在短周期超晶格情况下才有  $g > 1$ 。在低电压下, 光电导响应正比于偏置电压。当偏置电压增加到一定程度时, 光电导响应会饱和。

考虑到量子阱中的量子化能级的作用, 人们还发展了模型来计算光电导增益。发现当热电子穿过量子阱时被俘获的概率很小时 ( $p \ll 1$ , 事实也满足这个条件), 传统的光电

导增益公式  $g = \tau_L / \tau_T$  是成立的。光电导增益可以改写为

$$g = \frac{1}{Np(1+p)} \quad (7.7-2)$$

反比于量子阱的数目。而量子阱探测器的效率取决于光吸收量子效率 (量子阱子带跃迁的吸收概率)  $\eta_a$  和光激发电子逃逸出量子阱的概率  $p_e$ :

$$\eta = \eta_a p_e \quad (7.7-3)$$

考虑到光吸收量子效率  $\eta_a$  正比于量子阱数目, 可知探测器的电流响应变得与量子阱数目无关。

对于束缚态到连续态跃迁,  $p_e$  在低偏压下从 34% 变化到 52%, 在高偏压下会逐渐增加到 1。此时, 光生载流子位于势垒上方, 可以在被量子阱重新俘获以前迅即逃逸出量子阱, 而这正是所希望的。逃逸概率可表示为

$$p_e = (1 + \tau_e / \tau_r)^{-1} \quad (7.7-4)$$

式中,  $\tau_e$  是粒子逃离原量子阱所需要的时间;  $\tau_r$  是离子被原量子阱重新俘获所需要的时间。即使是位于连续态中的光激发态, 仍旧存在一个吸引势和由此而产生的非零逃逸势垒。由于这个有限高的逃逸势垒,  $\tau_e$  与电场有一个指数依赖关系, 因此可在几个量级范围内发生变化 (例如,  $10^{-2} \sim 10^2 \text{ ps}$ )。相比之下, 再俘获时间  $\tau_r$  则与电场无关, 约为  $1 \text{ ps}$  量级。作为对比, 热电子输运再俘获时间 (光生热电子被量子阱再俘获所需要的时间)  $\tau_L = L / v$  约为  $40 \text{ ps}$ , 远长于  $\tau_r$ 。

探测率由下式定义

$$D^* = R_i \frac{\sqrt{A \Delta f}}{I_n} \quad (7.7-5)$$

式中,  $A$  是探测器面积;  $\Delta f$  是噪声带宽;  $I_n$  是电流散粒噪声, 由下式给出

$$I_n = \sqrt{4qI_d \Delta f \left(1 - \frac{P_c}{2}\right)} \quad (7.7-6)$$

这里  $I_d$  是暗电流,  $P_c$  是量子阱俘获概率。由于  $I_d \propto \exp[-(E_c - E_f) / kT]$ , 可以得到探测率与探测截止波长  $\lambda_c$  满足以下公式,

$$D^* = D_0 \exp\left(\frac{E_c - E_f}{2kT}\right) = D_0 \exp\left(\frac{hc}{2kT\lambda_c}\right) \quad (7.7-7)$$

图 7.7-4 给出了不同温度下 GaAs/AlGaAs QWIP 的探测率

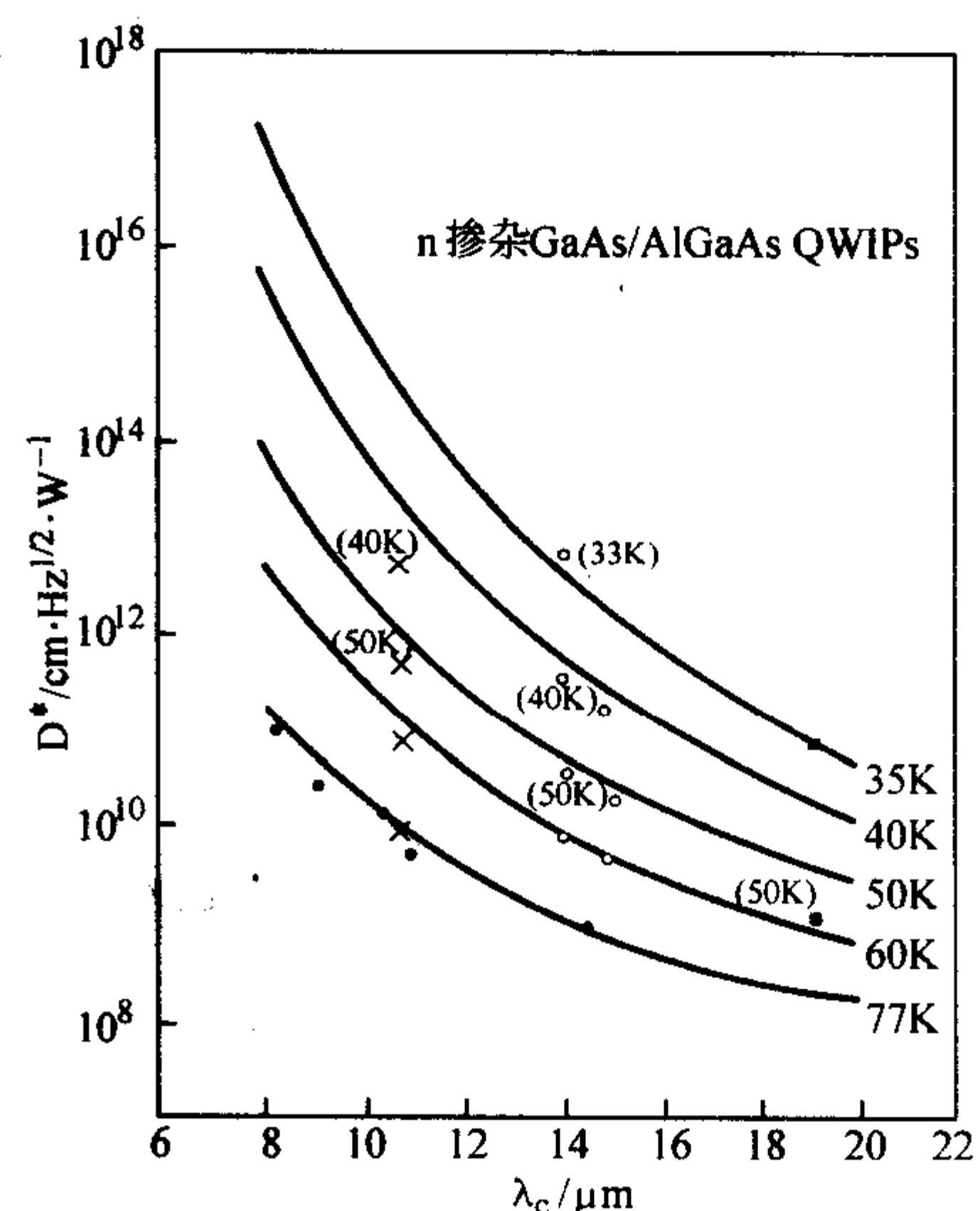


图 7.7-4 n 型 GaAs/AlGaAs QWIP 在低于 77 K 时探测率随截止波长的变化

实线是理论计算结果, 实验结果来自于不同文章



随截止波长的变化。在很宽的截止波长范围  $8\ \mu\text{m} \leq \lambda_c \leq 19\ \mu\text{m}$  和温度范围  $35\ \text{K} \leq T \leq 77\ \text{K}$  内, 理论计算结果和实验结果吻合得很好。所有截止波长约为  $9\ \mu\text{m}$  的 QWIP 在  $77\ \text{K}$  工作温度下其探测率处于  $10^{10} \sim 10^{11}\ \text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} / \text{W}$ , 这个数据要比 HgCdTe 光二极管好。

暗电流(漏电流)是探测器噪声的主要来源, 对器件性能有着决定性的影响。QWIP 的暗电流要好于 HgCdTe 光二极管。图 7.7-5 给出了 QWIP 的几种电流产生机制。低温下 ( $T < 40\ \text{K}$ ,  $\lambda_c = 10\ \mu\text{m}$ ) 暗电流主要来自于与缺陷有关的直接隧穿。在  $40 \sim 70\ \text{K}$  之间的中间温度 ( $\lambda_c = 10\ \mu\text{m}$ ), 热辅助隧穿占主导地位。在这种情况下, 电子热激发而后通过缺陷隧穿越过势垒或者高偏压下的三角势垒。当温度高于  $70\ \text{K}$  时 ( $\lambda_c = 10\ \mu\text{m}$ ), 热激发电子其实是热离化的发射电子, 从势垒上方通过, 形成热发射电流。由于热发射电流和光电流的输运机制是一样的, 很难阻拦这种暗电流而不减小光电流。减小热发射暗电流从而提高探测器工作温度是 QWIP 实用化的关键, 可以通过采用不同的器件结构、掺杂浓度和偏置电压来调节暗电流的大小。

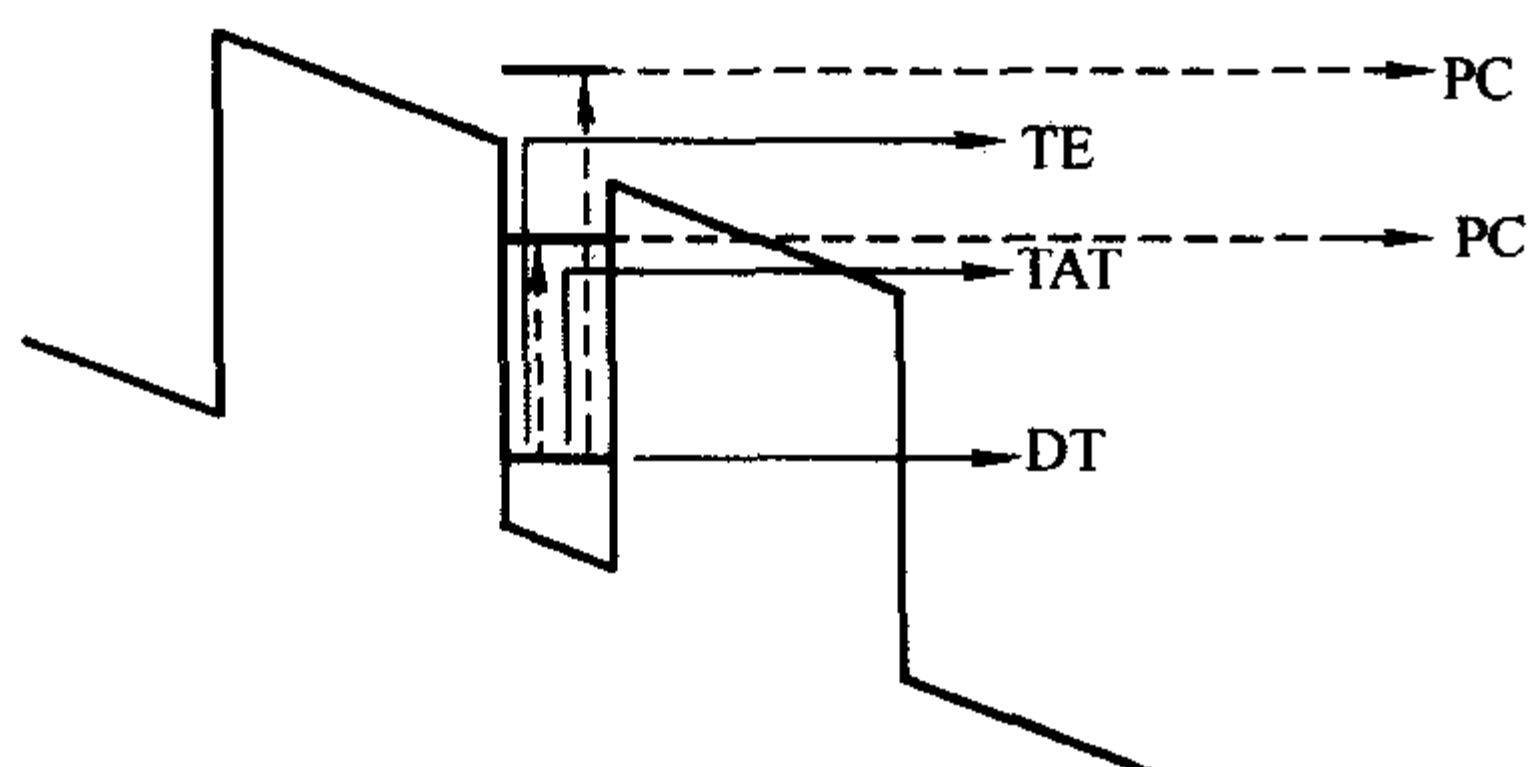


图 7.7-5 QWIP 的暗电流产生机制  
DT 是直接隧穿电流, TAT 是热辅助隧穿电流,  
TE 是热发射电流。虚线给出了光电流

### 1.3 热电子晶体管探测器

由于较高温度下有很大的暗电流, QWIP 通常需要工作在  $77\ \text{K}$  温度以下。为了提高工作温度, Choi 等提出了一种新器件结构可以有效地减小暗电流, 称为热电子晶体管探测器。这种器件增加了一个能量过滤器, 可将直接隧穿电流和热辅助隧穿电流等漏电流截流, 从而减小了附在光电流上的暗电流, 提高了器件的工作温度, 如图 7.7-6 所示。通常热电子晶体管探测器的暗电流要比普通的 QWIP 的暗电流小 2~4 个量级。这对于微弱红外光 ( $3 \sim 18\ \mu\text{m}$ ) 和超长波长红外光的探测是非常重要的。虽然这种结构可以显著地提高器件的信噪比, 然而三端结构的采用使得它很难应用于焦平面阵列。

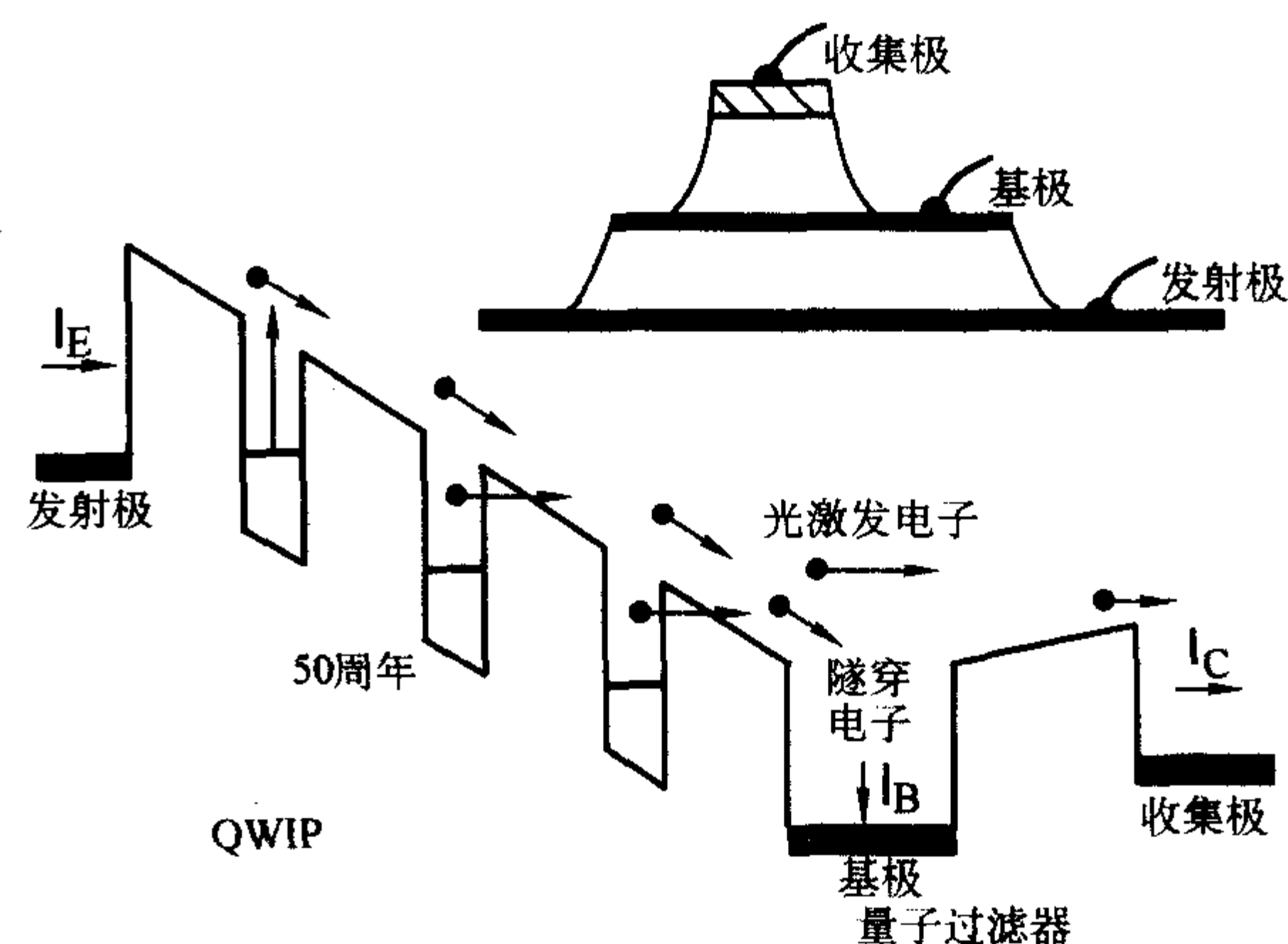
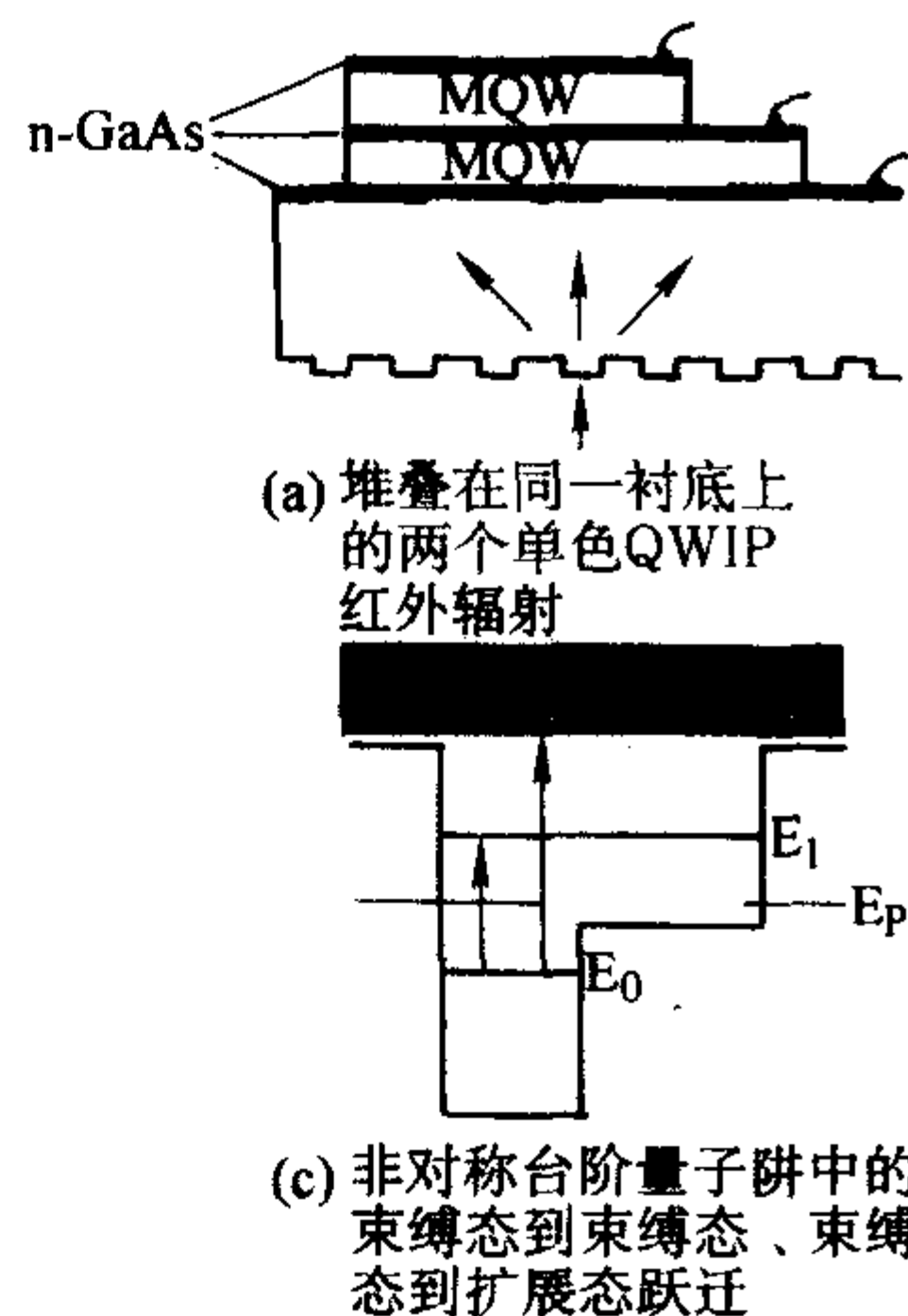


图 7.7-6 热电子晶体管探测器的导带结构示意图

插图是器件结构示意图。直接隧穿电流和部分热辅助隧穿电流被基极收集形成基极电流, 而光电流和热发射电流构成了集电极电流

### 1.4 多色量子阱红外探测器

采用量子阱结构制作探测器的一个独特的优势在于可以制备多色探测器, 这是未来高性能红外系统所急需的。已经提出了几种方法来实现多色探测。第一只双色 GaAs/AlGaAs QWIP 是通过在同一 GaAs 衬底上串接两个探测波长不同的 QWIP 来实现的, 如图 7.7-7a 所示。这种方法需要在 QWIP 之间的隔离导电层上引出电极。因此当波长更大时, 电极制作变得非常困难。

第二种结构是把传统的单色 QWIP 串接在同一衬底上, 每个有源区之间用重掺杂薄层(约  $100\ \text{nm}$ ) 隔开, 利用器件暗电流与电压之间的高的非线性和指数特性来实现对波长的调制。加上偏置电压时, 根据 QWIP 的直流电阻来决定电压分配。当电压从零开始增加时, 绝大部分加到电阻值最高的单色 QWIP 上。随着电压的进一步增加, 电压中增加的部分加在电阻值第二高的单色 QWIP 上, 如此类推下去。图 7.7-8b) 是这样一个三色 QWIP 在高电压情况下的能带示意图。在这种原型三色探测器中, 三个单色 QWIP 都含有 32 周期的 GaAs 量子阱, GaAs 量子阱阱宽分别为  $5.5\ \text{nm}$ 、 $6.1\ \text{nm}$  和  $6.6\ \text{nm}$ 。Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As 势垒宽度均为  $46.8\ \text{nm}$ , Al 组分分别为 0.26、0.22 和 0.19。单色量子阱之间的 GaAs 掺杂隔离层厚度为  $93.4\ \text{nm}$ , 掺杂浓度为  $1.5 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ 。在不同偏压下, 可在  $7.0\ \mu\text{m}$ 、 $8.5\ \mu\text{m}$  和  $9.8\ \mu\text{m}$  处清楚观察到三个峰。在非偏振辐射和  $45^\circ$  台面入射情况下,  $8.5\ \mu\text{m}$  处峰值探测率在  $-3\ \text{V}$  偏压下为  $5 \times 10^{-9}\ \text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} / \text{W}$ 。在偏振入射以及 100% 吸收情况下, 预计探测率可达到  $3 \times 10^{10}\ \text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} / \text{W}$ 。

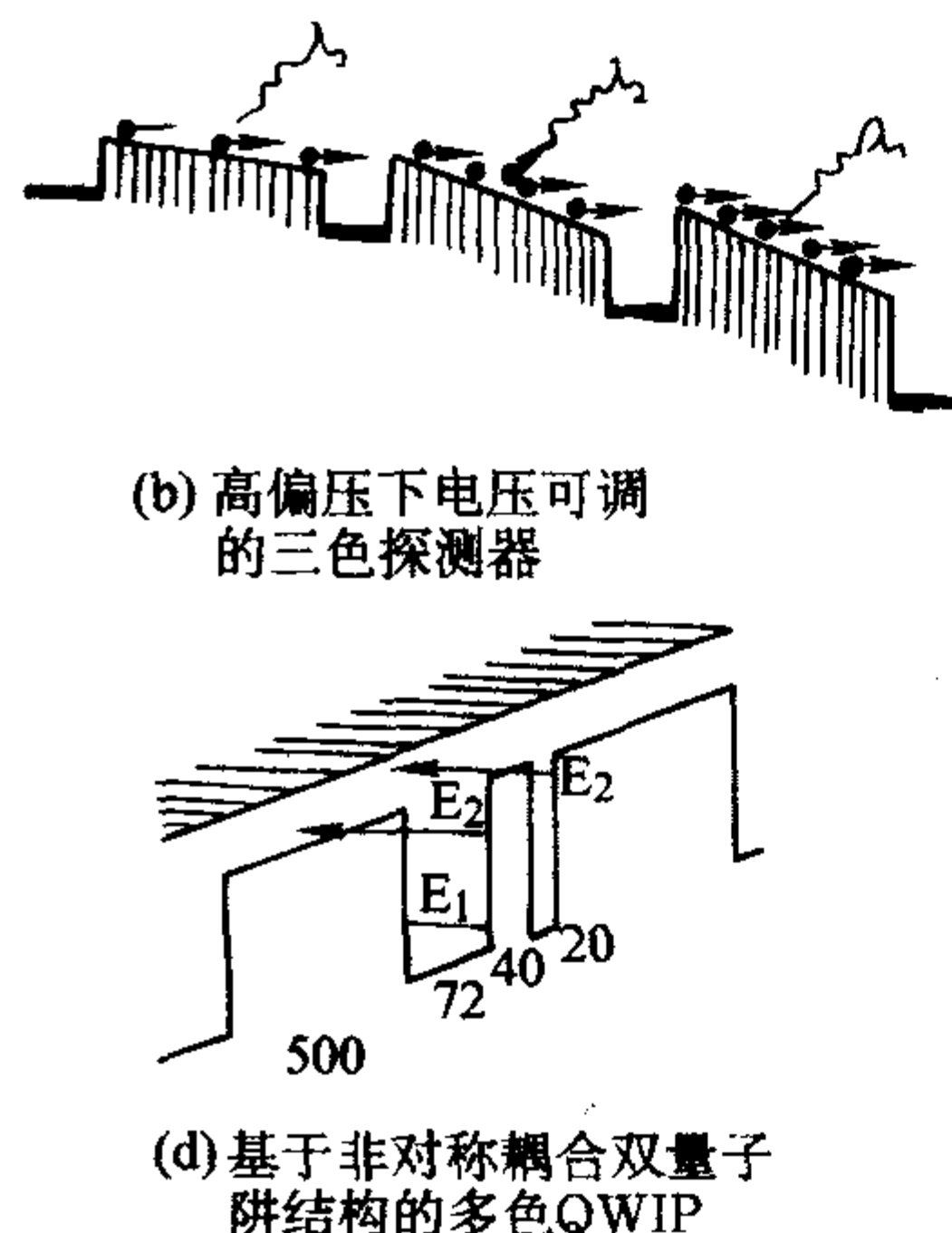


图 7.7-7 几种多色 QWIP 的结构示意图



第三种多色 QWIP 涉及对量子阱量子限制形状的设计。图 7.7-7c 给出了一个双色探测器例子，其中利用了非对称台阶多量子阱的束缚态到束缚态、束缚态到扩展态跃迁，它们具有相当的振子强度。外加电场  $\pm 40 \text{ kV/cm}$  的变化就足以将探测器响应波长从  $8.5 \mu\text{m}$  移到  $13.5 \mu\text{m}$ 。

采用非对称耦合双阱来代替台阶量子阱也可以实现多波长探测，并可以利用偏压对探测波长进行选择，如图 7.7-7d 所示。在这种非对称耦合双阱中，设计宽阱具有  $E_1$  和  $E_2$  两个子带，窄阱具有  $E_2^*$  一个子带。宽阱被掺杂时，宽阱中的电子可以吸收光子从  $E_1$  子带跃迁到  $E_2$  和  $E_2^*$  子带。之所以可以跃迁到  $E_2^*$  子带，是由于非对称耦合双阱中宇称对称性已经被打破，可以观察到多个波长的吸收。如图 7.7-8 所示是该种探测器的峰值探测率随温度的变化。在半绝缘 GaAs 衬底上生长了 30 周期非对称 GaAs/AlGaAs 耦合量子阱，宽阱阱宽  $7.2 \text{ nm}$ ，窄阱阱宽  $2 \text{ nm}$ ，两阱间  $\text{Al}_{0.31}\text{Ga}_{0.69}\text{As}$  势垒宽度为  $4 \text{ nm}$ ，耦合量子阱单元之间的势垒宽度为  $50 \text{ nm}$ 。底部是掺杂 GaAs 电极层，厚  $1000 \text{ nm}$ ，顶部是  $50 \text{ nm}$  厚的  $\text{In}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{As}$  电极层，电极层掺杂浓度均为  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。宽阱掺杂而窄阱未掺杂。在  $60 \text{ K}$  下  $9.6 \mu\text{m}$  和  $10.3 \mu\text{m}$  处的探测率约为  $1 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} / \text{W}$ 。  $8.4 \mu\text{m}$  处的响应比较小， $60 \text{ K}$  时的探测率只有  $4 \times 10^9 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} / \text{W}$ 。通过改变调节电压可以在三个波长中选定探测波长。三个峰位处的探测器性能均满足  $60 \text{ K}$  工作的红外探测器的要求。进一步优化结构参数以及采用耦合光栅可以提高该三色探测器的工作温度。采用对称量子阱或者双模（光伏和光电导）工作模式也可以获得高性能的双色探测器，这里不再做进一步说明。

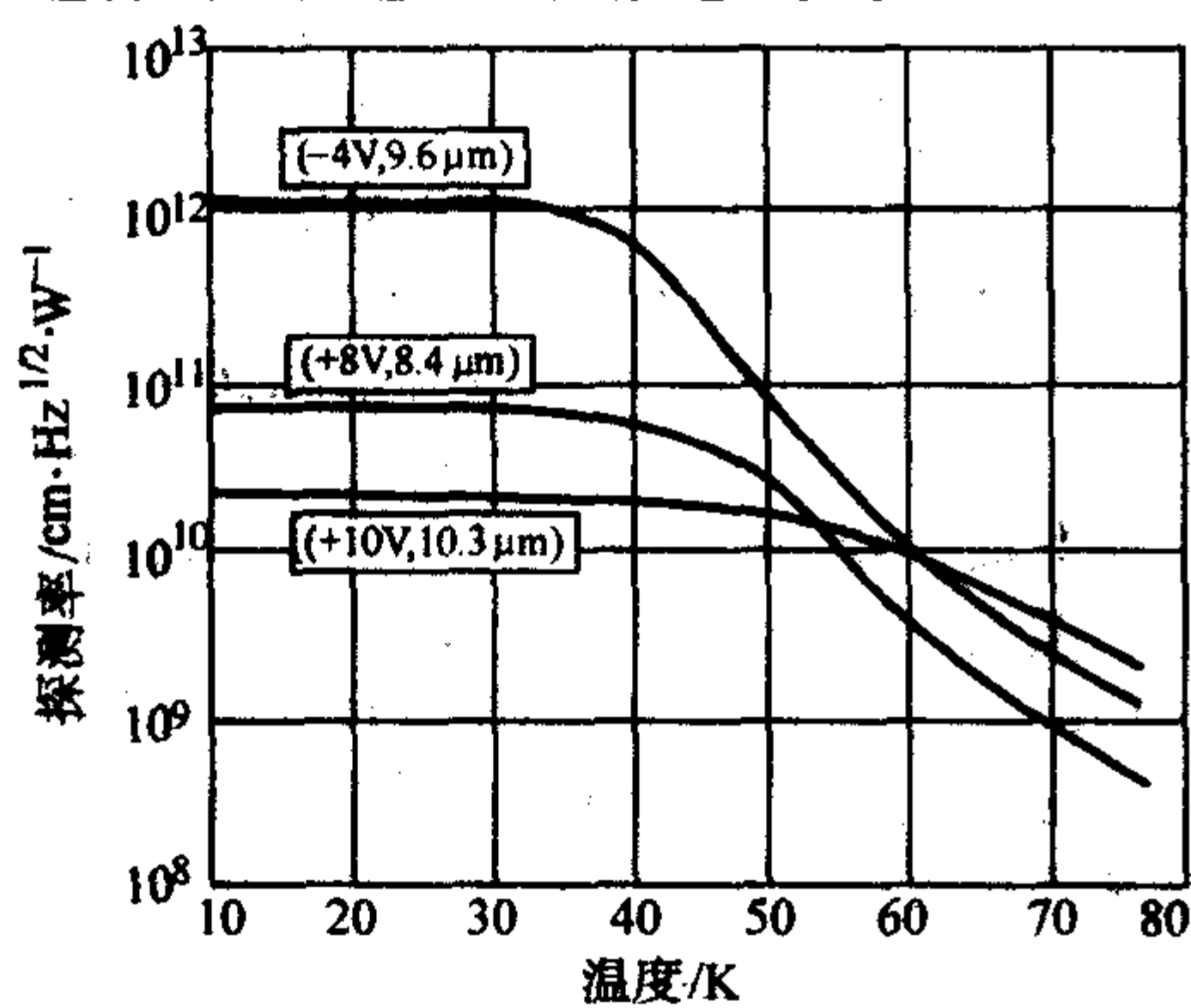


图 7.7-8 GaAs/AlGaAs 三色探测器在  $8.4 \mu\text{m}$ 、 $9.6 \mu\text{m}$  和  $10.3 \mu\text{m}$  处的峰值探测率随温度的变化  
偏置电压分别是  $+6 \text{ V}$ 、 $-4 \text{ V}$  和  $+10 \text{ V}$

### 1.5 量子点红外探测器

对于量子阱来说，载流子只是在生长方向上受到了限制，在量子阱平面内载流子还是可以自由运动的。而对于量子点来说，由于载流子在三维方向上都受到了限制，其电子能级变成量子化的孤立能级，因此具有与量子阱不同的奇特光电性质。将量子阱红外探测器中的量子阱有源区替换成量子点有源区就可以得到量子点红外探测器。与量子阱红外探测器相比，量子点红外探测器具有很多优点，主要体现在以下三条：1) 正入射下的子带间吸收是允许的。这样就免除了量子阱红外探测器所必需的斜入射或者耦合光栅加工工艺，降低了成本，在实际制作和生产中具有很大的优势。2) 由于声子瓶颈效应，激发态上的电子无法通过吸收 LO 声子回到基态，除非能级间距正好等于 LO 声子能量。这样光生载流子具有更长的寿命和退相干时间，预期量子点红外探测器具有比量子阱红外探测器更高的信噪比。3) 量子点探测器的暗电流比 HgCdTe 和量子阱探测器的都要小。因此，量子点红外探测器极有可能成为可与 HgCdTe 和量子阱探测器相媲美的新型红外探测器。1997 年报道了第一个量子点红外探测器器件的实验结果，证实了正入射子带吸收的光电流响应，由此引发了量子点红外探测器研发热潮。量子点红外探测器的主要缺点来自于应变自组装量子点的尺寸不均匀，造成吸收系数减小（吸收系数反比于量子点光谱线宽）。垂直耦合的多层量子点结构可以改善量子点的均匀性，但可能增加器件的暗电流。

量子点红外探测器主要有两种结构（图 7.7-9）：传统的光探测器结构（垂直结构）和横向结构。所谓垂直的量子点红外探测器是指在生长方向上收集光电流。对量子点直接进行掺杂以提供光激发所需的基态载流子，在垂直结构中采用一层 AlGaAs 层可以减低暗电流。横向红外探测器通过一个高迁移率沟道收集光电流，其工作方式非常类似场效应晶体管。同样，这里也用了 AlGaAs 层，但不是为了减小暗电流，而是为了调制掺杂量子点以及形成高迁移率沟道。

Lee 等利用 GaAs/AlGaAs 异质结的高迁移率沟道来收集量子点的光生载流子，研制了一种新型的调制掺杂量子点红外探测器，器件结构如图 7.7-10 所示。在正入射条件下探测器观察到了能量范围为  $100 \sim 300 \text{ meV}$  的光电流峰，它来源于 InAs 量子点束缚态到连续态的跃迁。由于光生载流子进到沟道后具有很高的迁移率和很长的载流子寿命，该探测器的光响应度高达  $4.7 \text{ A/W}$ 。光电流信号一直保持到  $190 \text{ K}$ 。同样由于光生载流子与量子点在空间上的分离，非平衡载流子回到量子点所需要的时间就很长，因此这种结构的光响应时间通常比较慢。与纵向量子点探测器相比，由于暗电流主要来自于量子点之间的横向隧穿（比纵向隧穿慢）和跳跃电导，横向量子点红外探测器具有较低的暗电流和较高的工作温度。可是这种器件很难制成可以键合到硅衬底上的探测器面阵。由于这个原因，目前人们主要致力于提高纵向量子点探测器的性能。

量子点红外探测器主要有两种结构（图 7.7-9）：传统的光探测器结构（垂直结构）和横向结构。所谓垂直的量子点红外探测器是指在生长方向上收集光电流。对量子点直接进行掺杂以提供光激发所需的基态载流子，在垂直结构中采用一层 AlGaAs 层可以减低暗电流。横向红外探测器通过一个高迁移率沟道收集光电流，其工作方式非常类似场效应晶体管。同样，这里也用了 AlGaAs 层，但不是为了减小暗电流，而是为了调制掺杂量子点以及形成高迁移率沟道。

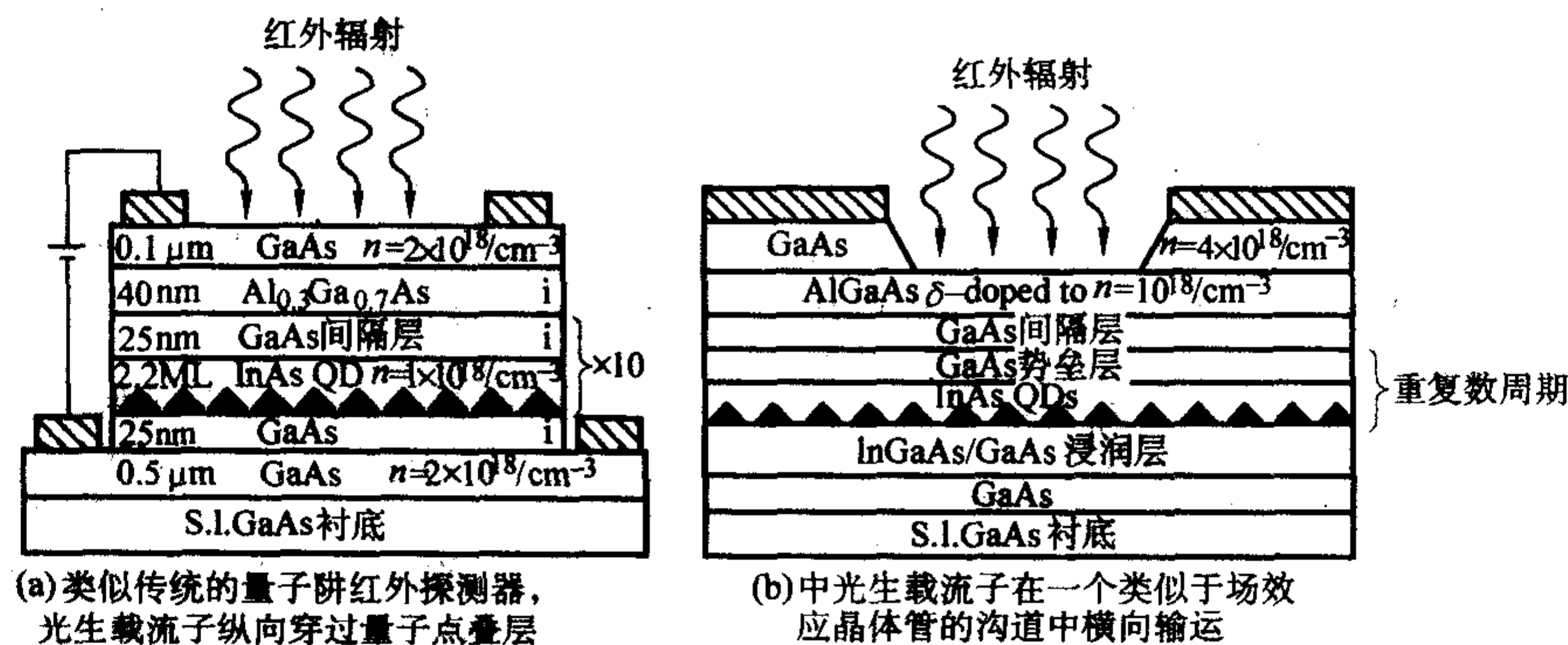


图 7.7-9 量子点红外探测器的两种基本结构示意图



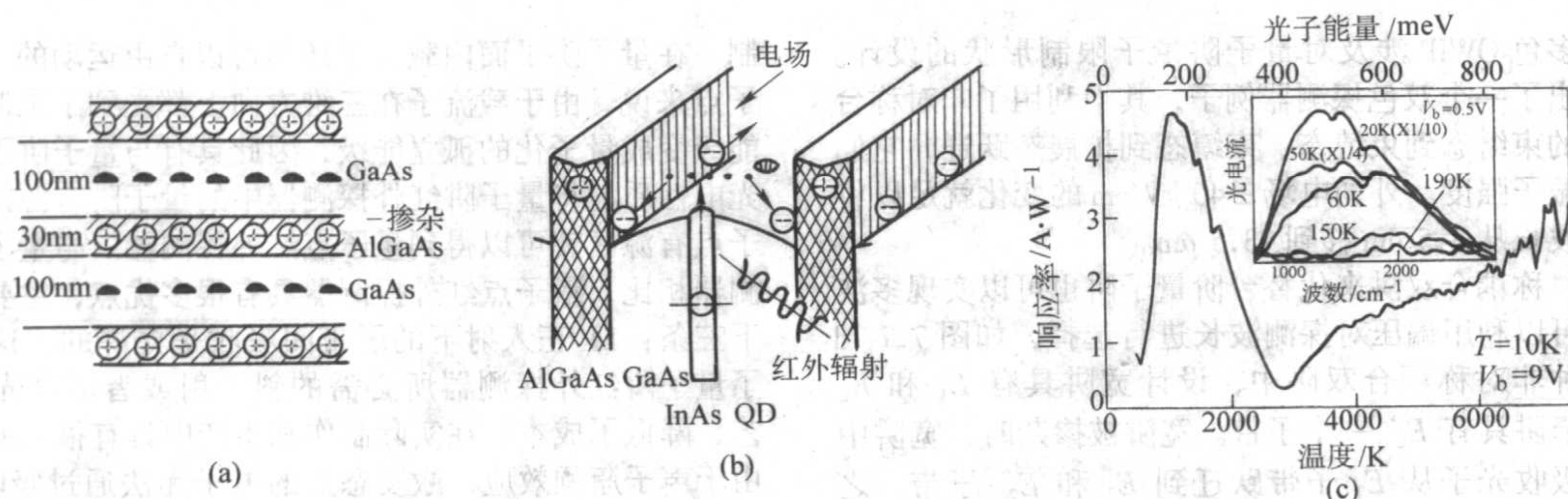


图 7.7-10 调制掺杂量子点红外探测器的截面结构 (a) 和能带结构 (b) 示意图及正入射条件下光电流光谱 (c)

## 1.6 焦平面阵列 (FPA)

在较高温度下 QWIP 单元器件的性能要比 HgCdTe 光二极管差。有人利用参数  $\alpha/G$  ( $\alpha$  是吸收系数,  $G$  是热激发速率) 仔细比较了 QWIP 与 HgCdTe 光二极管的性能, 结论是: 作为单元器件来说, 长波长 QWIP 比不过 HgCdTe 光二极管, 特别是在较高的工作温度 ( $> 70\text{ K}$ ) 下尤其如此。在低于  $50\text{ K}$  温度时, HgCdTe 光二极管的优势就不明显了, 主要是由于 p 型掺杂、SR 复合、陷阱辅助隧穿、表面和界面不稳定等 HgCdTe 材料本身的问题。由于 QWIP 具有高阻抗、快速响应、长积分时间、低功耗等特性, 非常适合于研制大面积 FPA。特别由于成熟的和均匀的 MBE 外延和加工技术, QWIP FPA 在阵列尺寸、均匀性、成品率和系统造价等方面都要好于 HgCdTe 的 FPA。更重要的是, QWIP 技术还可以实现多波长探测 FPA。

FPA 阵列芯片由 GaAs 量子阱红外探测器阵列和一个硅基读出电路组成。采用倒装焊技术把 GaAs/AlGaAs 芯片和硅多路读出电路键合在一起, 然后去掉 GaAs 衬底, 这样就可以采用背面光照并且防止探测器单元间的干扰, 如图 7.7-11 所示。

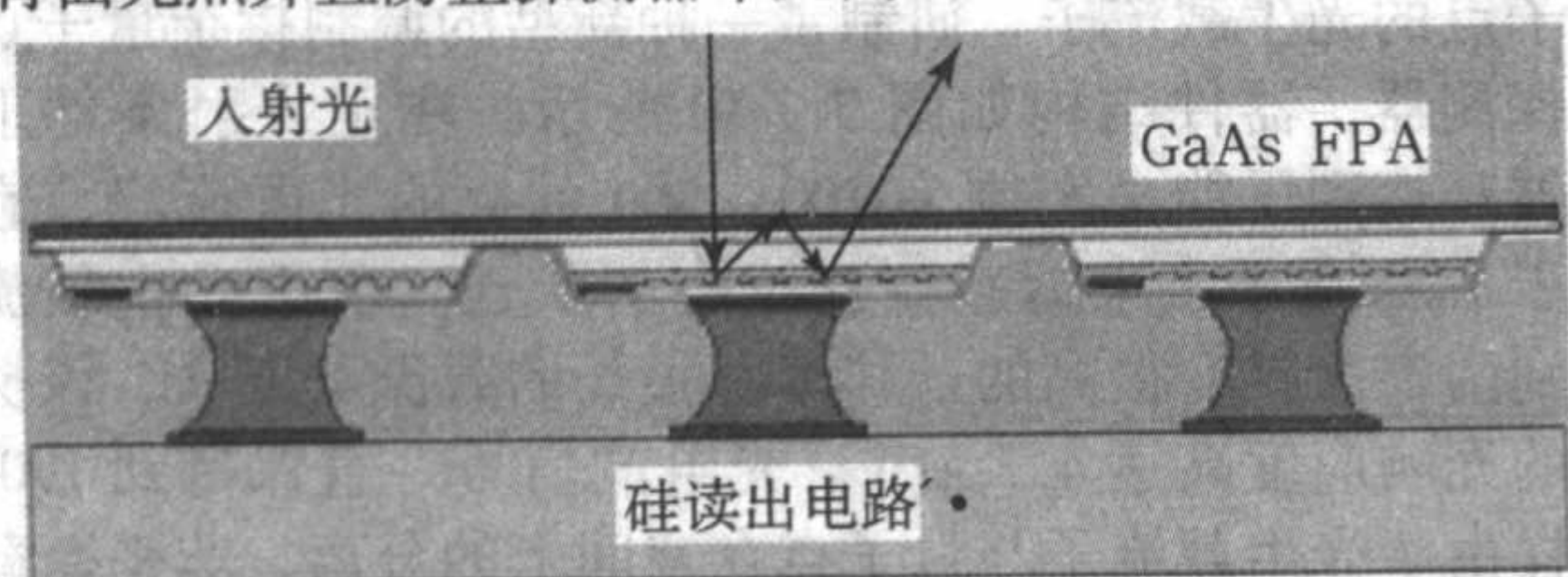


图 7.7-11 采用倒装焊技术键合 GaAs/AlGaAs FPA QWIP 阵列和硅读出电路

采用衍射光栅来满足子带跃迁要求的偏振选择定则

### 1.6.1 均匀性

对于探测器阵列来说, 有关的品质因子为等效噪声温差 (NETD), 它决定于每个像素的瞬时噪声和空间不均匀带来的固定式样噪声 (空间噪声)。在空间噪声占据主导地位的情况下, NETD 可简化为

$$NETD = \frac{u\lambda T_B^2}{1.44} \quad (7.7-8)$$

式中,  $u$  是电子修正以后的剩余非均匀因子;  $\lambda$  是工作波长 (以  $\text{cm}$  为单位);  $T_B$  是黑体温度,  $\text{K}$ 。这样, 在空间噪声极限工作模式下, NETD 正比于  $u$ , 高均匀性意味着高成像性能。例如, 取  $T_B = 300\text{ K}$ ,  $\lambda = 10\text{ }\mu\text{m}$ ,  $u = 0.1\%$ , 得到  $NETD = 63\text{ mK}$ 。当均匀性提高一个量级 ( $u = 0.01\%$ ) 时, 则有  $NETD = 6.3\text{ mK}$ 。特别要注意, 当  $D^* \geq 10^{10}\text{ cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}/\text{W}$  时, FPA 性能是空间噪声限制的, 因而实际上与探测率再无关系。

对于长波长红外波段,  $1\text{ K}$  的温差可以产生  $2\%$  的图形对比度 (探测器响应对比度)。这样, 为了分辨  $20\text{ mK}$  的温差,

像素的响应不均匀性必须小于  $0.04\%$ 。如果不对 FPA 进行纠正, 显然是无法达到这个要求的。通常采用两点校准法来修正 FPA 的响应。通常 QWIP 的 FPA 在纠正前的响应不均匀性在  $1\% \sim 3\%$ , 可工作像素比例 (可工作像素在所有像素中的比例) 超过  $99.5\%$ 。修正后的均匀性不但取决于可工作像素比例, 还取决于 FPA 在两个校准温度间的响应线性度。

### 1.6.2 光耦合

量子阱的子带间跃迁必须要满足偏振选择定则, 也就是入射光在量子阱生长方向要有分量。这意味着垂直量子阱入射的光不会被量子阱的子带吸收。采用  $45^\circ$  入射可以满足选择定则, 但是这种方法适合于制备单元器件和线阵, 不适合制备探测器面阵, 无法用于红外成像。采用耦合光栅可以在正入射的条件下改变结构内光的传播方向, 从而也能够满足偏振选择定则。对于成像, 为了使得入射光均匀耦合到二维探测器阵列, 可在探测器的一侧制备衍射光栅或其他简单结构来改变入射光的传播方向。光耦合方案对量子阱红外探测器性能是非常关键的。图 7.7-12 显示了几种光耦合方案。二维阵列的像素减薄到约  $5\text{ }\mu\text{m}$  厚。减薄可增加衍射光在像素中的折返次数, 从而增大响应度并消除交叉干扰。

多数 QWIP 阵列采用二维光栅。这种光栅对波长很敏感, 当探测器尺寸变小时衍射效率会降低。随机光栅的量子效率也会随像素尺寸减小而降低。随机光栅的特征尺寸与探测器的峰值波长成正比, 因此当像素尺寸减小时随机光栅的特征尺寸也必须减小, 这就使得光栅的制备变得困难。由于衍射光栅和随机光栅这种波长依赖关系, 每个光栅只适用于一个特定的波长。因此, 又发展出了光栅尺寸与波长无关的耦合方案, 称为波纹 QWIP, 它也可以耦合正入射光, 如图 7.7-12d 所示。这种结构利用了三角形台面的全内反射来产生红外吸收所需要的光学偏振。

### 1.6.3 FPA 性能

目前  $9\text{ }\mu\text{m}$  的 QWIP FPA 可以做到  $640 \times 480$ , 而  $15\text{ }\mu\text{m}$  波长的 QWIP FPA 可以做到  $128 \times 128$ 。表 7.7-1 给出了 JPL (Jet Propulsion Laboratory) 的 FPA 性能。

与 HgCdTe 阵列相比, QWIP 阵列更有优势的地方是多波长探测。经过科研人员的努力, 在 QWIP 的多色 FPA 研制方面已经取得了显著的进展, 同时或者相继探测中波长和长波长红外光的探测器已经被成功演示。表 7.7-2 给出了一个  $640 \times 486$  双色 QWIP 阵列的性能参数。

## 1.7 FPA 应用

QWIP 技术已经成为高性能和大面积长波长红外探测的商业标准。  $6 \sim 18\text{ }\mu\text{m}$  波长范围的大面积 QWIP 成像仪预计可应用于科研、医药、国防和工业等诸多方面。可能的应用包括医学成像、救火、火山活动检测、红外天文学、国防和战术导弹、区域热发射监控、超光谱成像以及定期检修。下面是 QWIP FPA 在医学、天文等方面应用的几个例子。



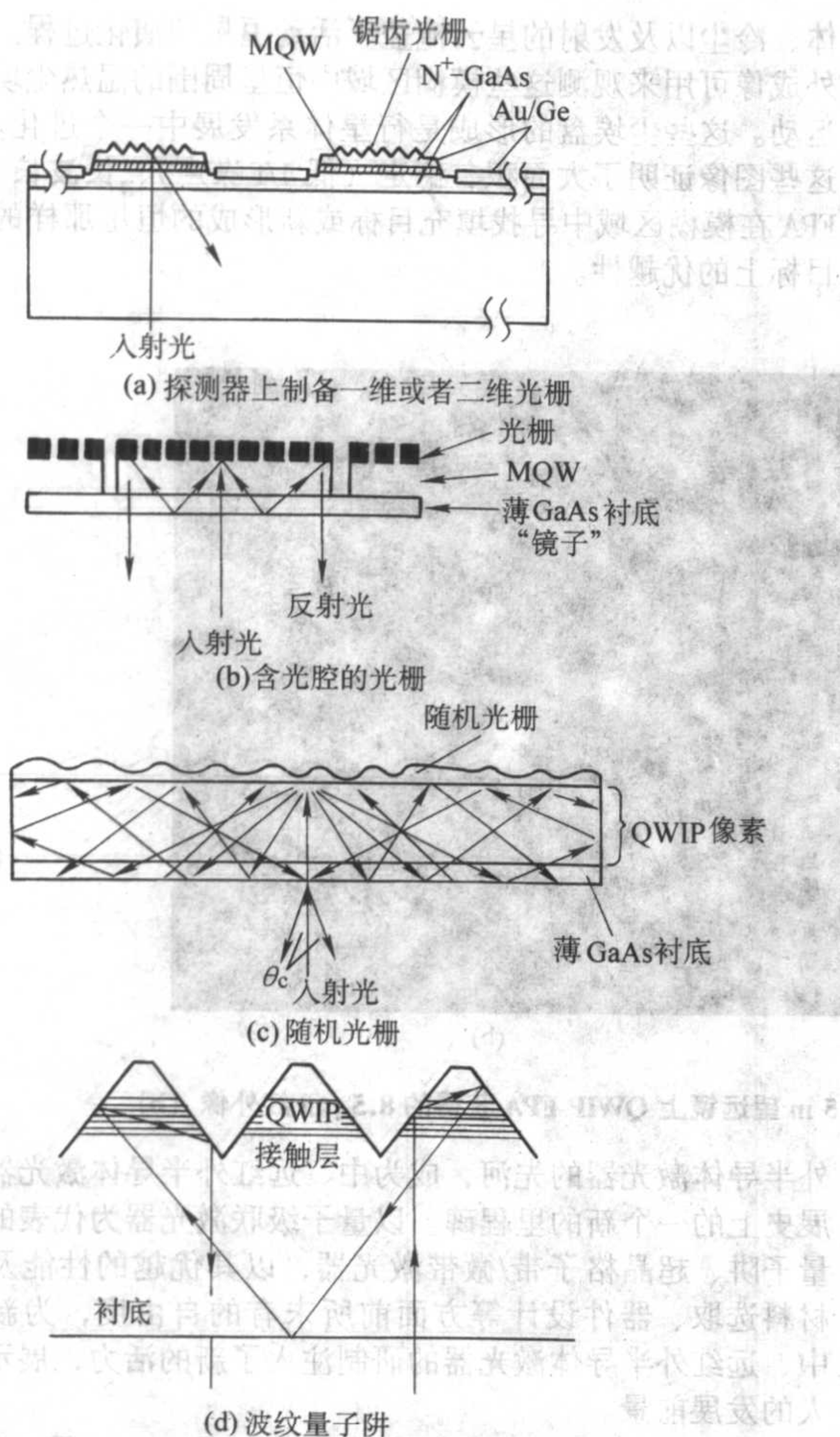
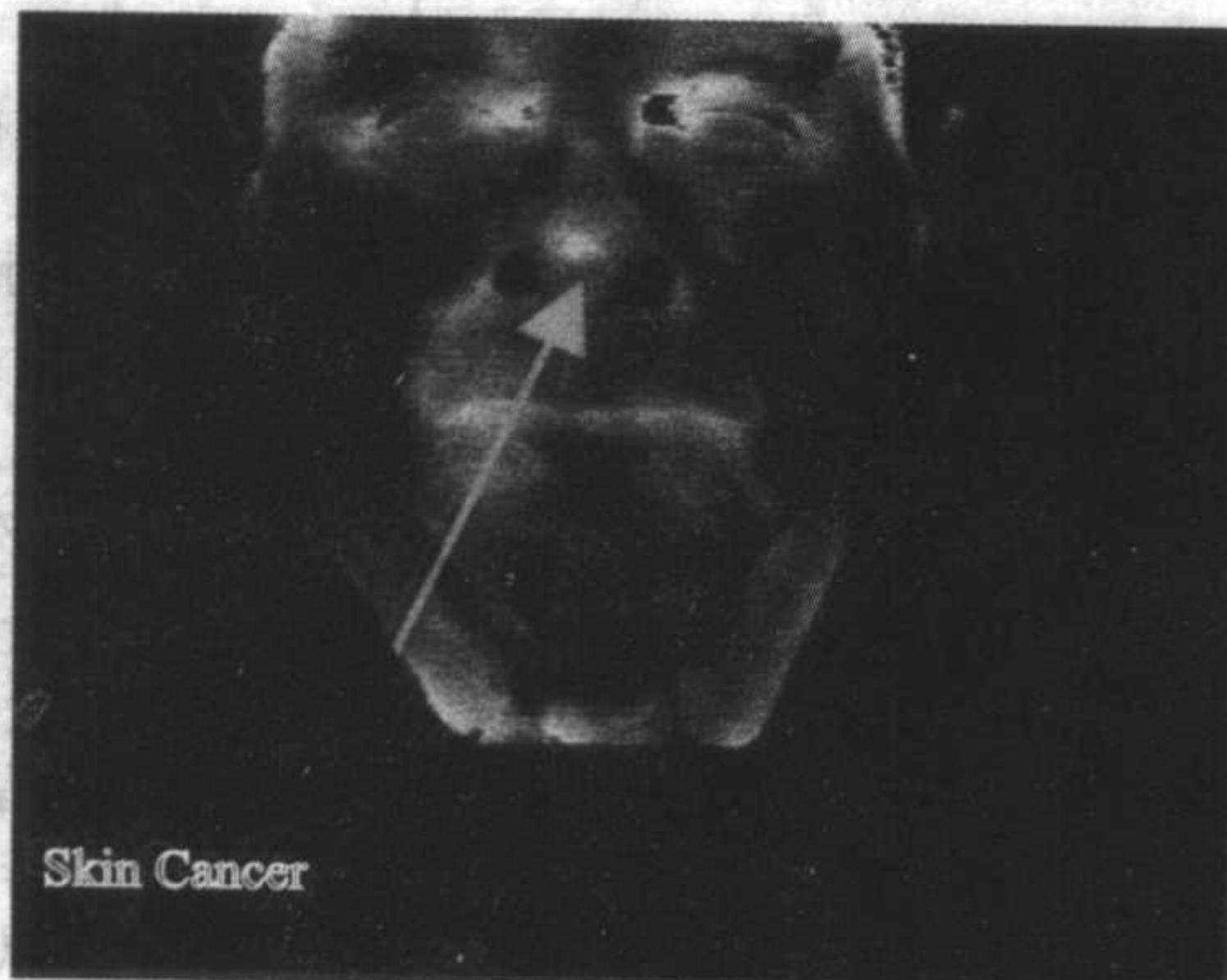


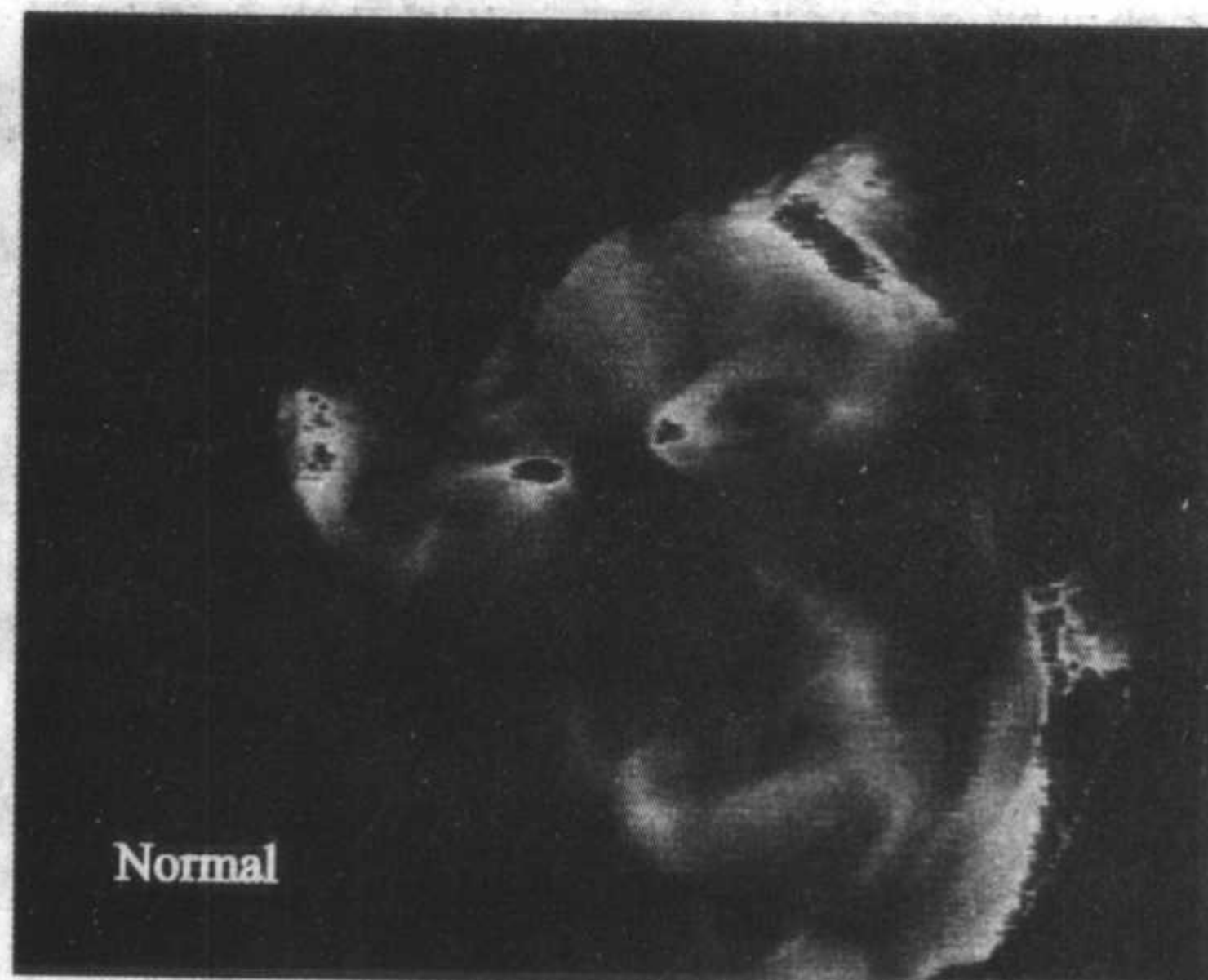
图 7.7-12 量子阱红外探测器中采用的光栅光耦合机制

表 7.7-1 JPL 9  $\mu\text{m}$  和 15  $\mu\text{m}$  QWIP FPA 的性能

| 参数                        | $\lambda_c = 9 \mu\text{m}$ | $\lambda_c = 15 \mu\text{m}$ |
|---------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| 阵列大小                      | 640 × 486                   | 128 × 128                    |
| 像素尺寸/ $\mu\text{m}$       | 18 × 18                     | 38 × 38                      |
| 光耦合                       | 二维周期光栅                      | 二维周期光栅                       |
| 峰值波长/ $\mu\text{m}$       | 8.3                         | 14.2                         |
| 截止波长, 50% / $\mu\text{m}$ | 8.8                         | 14.9                         |
| Operability /%            | 99.9                        | > 99.9                       |
| 修正前非均匀性/%                 | 5.6                         | 2.4                          |



(a) 皮肤癌新陈代谢加快导致鼻尖温度比周围组织高



(b) 正常人脸的热成像照片(突出在体外的鼻子和耳朵的温度通常会低于人脸其他部位)

图 7.7-13 热成像仪诊断恶性皮肤癌

续表 7.7-1

| 参数  | $\lambda_c = 9 \mu\text{m}$ | $\lambda_c = 15 \mu\text{m}$ |
|---|-----------------------------|------------------------------|
| 修正后非均匀性, 17~27℃/%                                     | 0.04                        | 0.05                         |
| 量子效率/%  | 2.3                         | 3                            |
| $D^*/\text{cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}\cdot\text{W}^{-1}$ | $2.0 \times 10^{11}$ (70 K) | $1.6 \times 10^{10}$ (55 K)  |
| NEDT( $f/2$ 聚焦)/mK                                    | 36 (70 K)                   | 30 (45 K)                    |

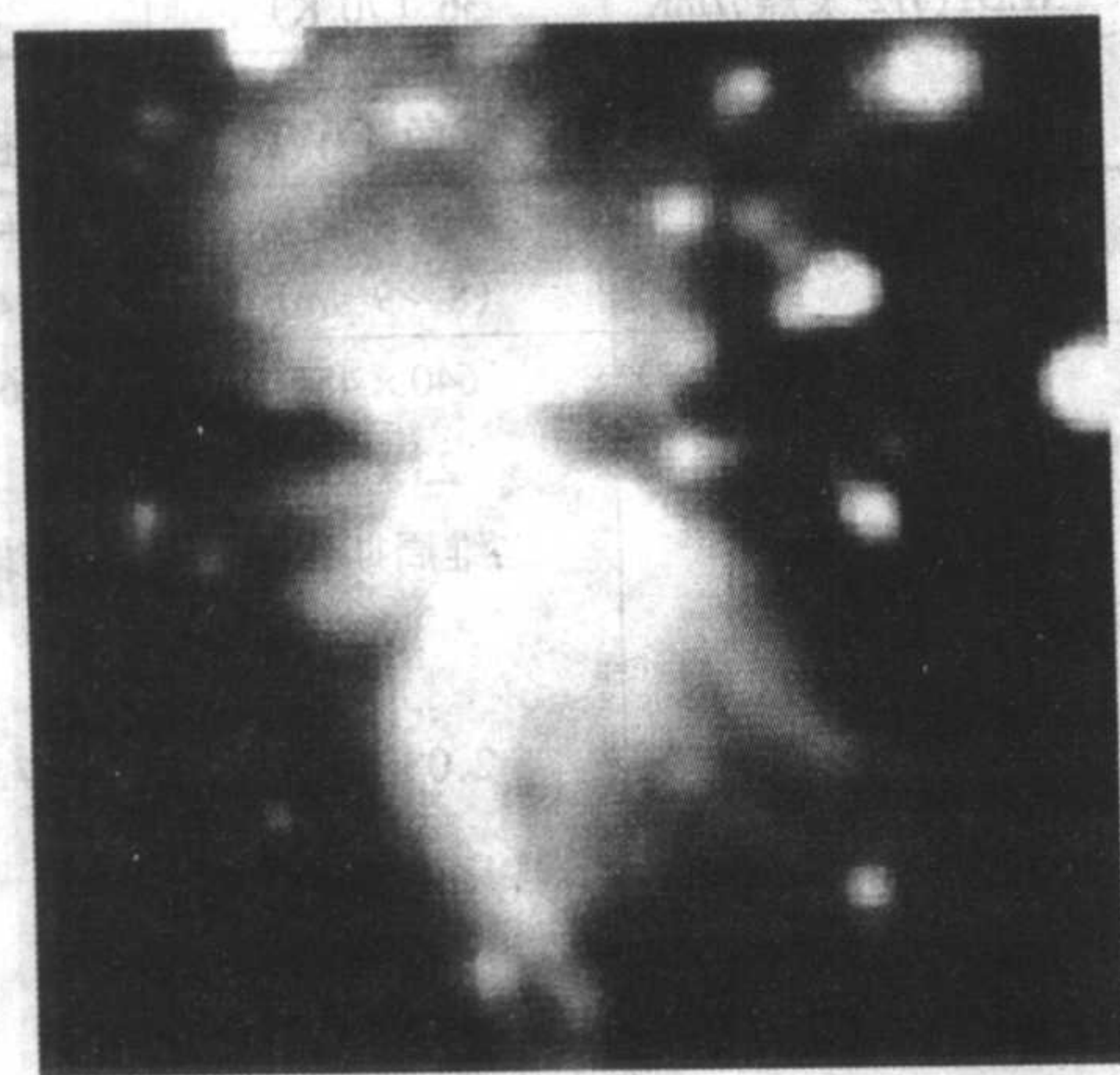
表 7.7-2 640 × 486 双色 QWIP 阵列的性能参数

| 参数  | 长波长像素 (8~9 $\mu\text{m}$ ) | 超长波长像素 (14~15 $\mu\text{m}$ ) |
|---|----------------------------|-------------------------------|
| 阵列大小  | 640 × 486                  | 640 × 486                     |
| 像素尺寸/ $\mu\text{m}$                                   | 23 × 23                    | 22 × 23                       |
| 光耦合   | 二维周期光栅                     | 二维周期光栅                        |
| 工作温度/K  | 40                         | 40                            |
| 微分电阻 ( $f/2\text{FOV}$ ) / $\Omega$                   | $2.0 \times 10^{12}$       | $7.0 \times 10^{11}$          |
| 峰值波长/ $\mu\text{m}$                                   | 8.4                        | 14.4                          |
| -2 V 电压下的峰值响应/ $\text{mA}\cdot\text{W}^{-1}$          | 509                        | 382                           |
| 截止波长, 50% / $\mu\text{m}$                             | 9.1                        | 15.0                          |
| Operability/%   | 99.7                       | 98.0                          |
| 修正前非均匀性/%   | 5.4                        |                               |
| 修正后非均匀性, 17~27℃/%                                     | 0.03                       |                               |
| 量子效率/%  | 12.9                       | 8.9                           |
| $D^*/\text{cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}\cdot\text{W}^{-1}$ | $2.9 \times 10^{10}$       | $1.1 \times 10^{10}$          |
| NEDT( $f/2$ 聚焦)/mK                                    | 29                         | 74                            |

高的热分辨率是医学成像的核心要求, 通常要求成像仪在 20 ms 积分时间下的灵敏度达到 15 mK (50 mm  $f/2$  棱镜)。QWIP 是唯一满足此要求的大面积探测器。类似 HgCdTe 阵列的价格至少要比 QWIP 的高 10 倍, 成像仪总价格更是要增加两个量级。现在已经用 QWIP 研制出了 Bioscan 系统, 可测量皮肤温度的变化和分布。该系统可用于胸部肿瘤探测、皮肤癌探测、麻风病治疗。其主要依据是, 癌细胞具有较高的新陈代谢率, 需要更多的血液供应 (恶性肿瘤的典型特征), 因此癌症组织的温度比周围健康组织的稍微高一些。灵敏的热成像仪可以轻而易举地诊断恶性皮肤癌, 如图 7.7-13 所示。



由于其极窄的光谱响应范围,截止波长  $10\ \mu\text{m}$  的 QWIP 可工作在  $25\sim 30\ \text{K}$ , 能够满足对暗电流的苛刻要求, 可用于下一代空间望远镜。QWIP 的重要特性, 包括极低的  $1/f$  噪声, 与现有 CMOS 多路器兼容, 都使得 QWIP 适合于空间观测。Gunapala 等首先用  $8\sim 9\ \mu\text{m}$   $256\times 256$  QWIP FPA 进行了天文观测。图 7.7-14 比较了 2MASS 获得的近红外合成像与 QWIP FPA 获得的  $8.5\ \mu\text{m}$  红外像。在近红外像中, 厚分子气



(a)



(b)

图 7.7-14 2MASS 获得的近红外合成像 (a) 与 Palomer 5 m 望远镜上 QWIP FPA 获得的  $8.5\ \mu\text{m}$  红外像 (b)

## 2 量子级联激光器

社会需求是推动科技进步的原动力,  $2\sim 20\ \mu\text{m}$  的小型可集成的光源在远距离探测、大气污染监控、医学诊断等方面具有急迫的应用背景, 人们寻求高性能长波长半导体激光器的足迹一直在延续。基于 III-V 族材料的激光器的发射波长都不超过  $4\ \mu\text{m}$ , 再长的波长只能采用 IV-IV 族的铅盐系及 II-VI 族的汞硫系等所谓窄带隙材料了。但窄带隙材料制备技术还欠成熟, 难以制备无缺陷的材料。而窄带隙材料本身的种种不足, 如过大的俄歇复合损耗以及过大的自由载流子吸收损耗等, 又为高性能激光器的研制增加了新的难度。尽管在材料生长和器件制备方面一直进行着不懈的努力, 但窄带隙 pn 结半导体激光器的研制至今未取得重大进展; 为此, 人们不得不另辟蹊径, 寻找基于新原理的激光光源, 其中利用量子阱子带间的光学跃迁现象研制成功的新型红外激光光源—量子级联激光器就是一个成功的例子。

1971 年, Kazarinov 和 Suris 在一个研讨会的论文中, 首次阐述了在半导体单一能带内的量子化能态之间的跃迁, 即子带跃迁有可能实现光放大的思想, 这就是后来所谓的“斜跃迁”或者“光子辅助隧穿跃迁”。然而, 当涉及到多级级联以及电子的粒子数反转时, 这种结构因空间电荷注入难而难以实现均匀电场或稳态电流。人们对电子隧穿和弛豫速率的认识还处于萌芽状态, 发射光学声子的超快散射过程在一个皮秒量级, 当子带间距大于光学声子能量时, 这似乎不太可能实现激射。因自发辐射时间为纳秒量级, 比非辐射散射时间慢几个量级, 这辅助证明上述的看法, 即子带间光发射是一个低效率的光学系统。

显然, 人们当时忽略了受激光发射时间可以达到皮秒量级而与快速非辐射散射时间相当这一隐含条件。Faist 等人首先认识到快速非辐射纵光学声子 (LO) 发射速率并不是子带间激射的障碍, 而是在激射过程中可以利用的, 他们于 1994 年将能带工程与分子束外延技术相结合, 设计、研制成功了波长为  $4.3\ \mu\text{m}$  基于子带间跃迁的激光器, 并将这种新型的激光器命名为“量子级联激光器” (简称 QC 激光器)。量子级联激光器的出现开创了利用宽带隙材料研制中、远红

外、冷尘以及发射的星云掩盖了活动恒星的演化过程。热红外成像可用来观测这些模糊区域中恒星周围的温热尘埃盘的运动。这些尘埃盘的形成是行星体系发展中一个进化步骤。这些图像证明了大面积、稳定 (低  $1/f$  噪声)、长波长 QWIP FPA 在模糊区域中寻找填充目标或新形成的恒星那样的发红目标上的优越性。

外半导体激光器的先河, 成为中、远红外半导体激光器的发展史上的一个新的里程碑。以量子级联激光器为代表的新型量子阱、超晶格子带/微带激光器, 以其优越的性能及其在材料选取、器件设计等方面前所未有的自由度, 为新一代中、远红外半导体激光器的研制注入了新的活力, 展示了诱人的发展前景。

QC 激光器的研究进展十分迅速, 图 7.7-15 是 QC 激光器发展的时序表, QC 激光器的快速进展得益于 Capasso 等人对能带工程的深入理解和分子束外延技术的发展, 能带工程可成功地应用于控制电子流动以及提高粒子数反转效率和模式的净增益等, 这些因素最终决定激光器的阈值。

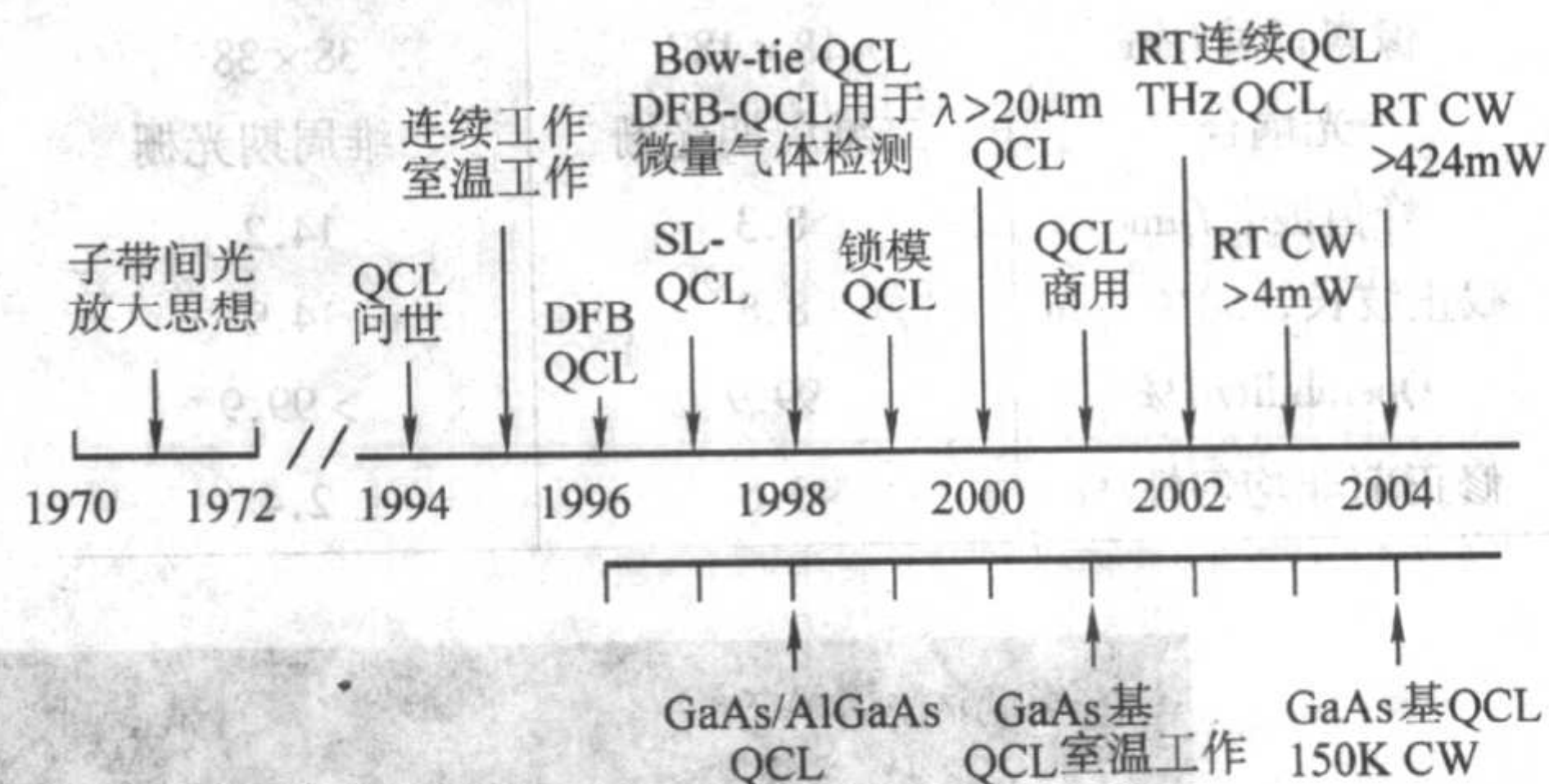


图 7.7-15 量子级联激光器发展的重要时序图

QC 激光器可通过控制耦合量子阱的层厚来改变波长, 在中红外波段相继研制出 QC 激光器之后, 人们的注意力逐渐集中到优化波导设计。连续可调谐单模激光输出的分布反馈 (DFB) 激光器于 1996 年研制成功; 寻求大功率和长波长激光器的努力导致 1997 年超晶格有源区的发明, 不同于通过严格的设计实现子带间的粒子数反转, 超晶格有源区的微带具有本征粒子数反转特点并允许大电流工作, 这特别适合于需要大电流工作的大的光功率输出的情形以及长波长区大的损耗而需要有源区大阈值电流来维持的情况; 1998 年微盘和微柱型量子级联激光器的研究导致了方向性显著改善、光功率大幅度提高的“蝴蝶结”激光器问世 (外形为弓形交



叉, 类似于畸变的足球场形状); 同时 DFB-QC 激光器也首次应用于对痕量气体的检测。上述的量子级联激光器都是以 InP 为衬底的, 1998 年 Sirtori 和他的合作者研制出了第一个基于 GaAs 材料体系的 GaAs/AlGaAs 量子级联激光器, 紧接着国际上多个研究组也相继在 GaAs 衬底上研制成功这种激光器, 到目前为止, 国际上大致有 20 个左右小组从事这方面的研究。高速量子级联激光器(包括锁模技术)的探索研究开始于 1999 年, 并于 2000 年底研制成功第一个波长的为  $21.5 \sim 24 \mu\text{m}$  的远红外 QC 激光器。

目前, QC 激光器的主要研发目标是提高其连续工作模式下的工作温度, 使之能够在热电制冷器到室温范围内工作, 以满足痕量气体传感方面的迫切需求。瑞士 Faist 领导的小组于 2002 年初研制成功可在室温连续激射的量子级联激光器; 美国西北大学在实现了单管脉冲峰值功率 3.5 W 之后, 又实现了室温连续输出大于 424 mW 的 QC 激光器; 另外, 波长大于  $50 \mu\text{m}$  的特拉赫兹 (THz) QC 激光器, 适合光纤通信用的  $1.55 \mu\text{m}$  的 GaN/AlGaN 材料体系 QC 激光器, 用量子点有源区取代量子阱有源区的量子点级联激光器, 光子晶体量子级联激光器和 Si/GeSi 材料体系 QC 激光器等, 也都是目前人们感兴趣的研究方向。

受 QCL 的启发, 杨瑞青 (Rui Q. Yang) 等人于 1997 年提出并研制成功基于带间跃迁的所谓 II 型级联激光器, 这种激光器依靠阱间的斜跃迁, 电子进入价带与一个空穴复合并放射光子。受到外加电场的加速, 电子在 II 型带对准的半导体有源材料中从价带转移回到导带, 导致电子再隧穿至导带的效率非常高, 使电子能够重复利用, 这是 II 型带间级联激光器的最主要的特征。这类激光器在中红外波段, 特别是在  $4 \sim 5 \mu\text{m}$  波段具有很好的性能。

随着 QCL 性能的不断提高, 将其用于污染监控的痕量气体传感、环境检测、燃料诊断、医疗诊断(呼吸分析)、电子对抗和探索两个大气窗口的自由空间光通信等方面的研究也得到迅速发展。

## 2.1 量子级联激光器的工作原理

QC 激光器是一个量子工程用于设计新型激光材料和相应光源的典范, 它是一种基于子带间电子跃迁的中远红外波段单极光源, 其工作原理与通常的半导体激光器是截然不同的。量子级联激光器的激射方案是利用垂直于纳米级厚度的半导体异质结薄层内由量子限制效应引起的分离电子态, 在这些激发态之间产生粒子数反转。QC 激光器的有源区由多级耦合量子阱串接组成, 从而实现电子注入的倍增光子输出, 每一级由注入区、耦合阱激光跃迁区(有源区)和弛豫区三部分构成, 而每一级的弛豫区又是下一级的注入区。图 7.7-16 是典型的  $\text{In}_{0.33}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$  量子级联激光器有源区在正向偏压下导带能级示意图, 注入/弛豫区设计成梯度带隙超晶格结构。示意图显示两个注入区和一个耦合量子阱激光跃迁区, 匹配于 InP 衬底的  $\text{In}_{0.33}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  量子阱和  $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$  势垒在低温下的导带带阶为 520 meV。外加电场使导带结构发生线性倾斜, 通过解薛定格方程可求出各个能级和波函数模平方, 图中仅给出我们最感兴趣的每个有源区的前三个量子态。注入区的波函数和能级簇(微带)仅通过阴影多边形来表示。通过掺杂 Si 提供注入区的电子, 每个周期内有源区和注入区的掺杂面密度大致在  $(1 \sim 5) \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ , 相当于  $(3 \sim 5) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  的体掺杂水平。在图 7.7-17 的特例中, 我们选定耦合量子阱的厚度为 6.0 nm 和 4.7 nm, 中间势垒的厚度为 1.6 nm。这导致能级 3 和能级 2 之间的能量间隔为 207 meV (对应  $6.0 \mu\text{m}$  的波长), 能级 2 和 1 的间隔特意选择为接近 InGaAs/AlInAs/有源区材料 LO 声子模式的能量, 即是 36 meV。图中所加电场 62 kV/cm, 相当

于每一级有源区和注入区的偏压为 0.29 V。电子从注入区隧穿进入有源区的能级 3 (产生激光跃迁的上能态), 电子可从这个能级快速地发射 LO 声子而散射到两个低能级 2 和 1。利用 Froehlich 相互作用模型, 可计算出散射时间  $\tau_{32} = 2.2 \text{ ps}$ ,  $\tau_{31} = 2.1 \text{ ps}$ , 高能态的寿命  $\tau_3 = 1/(1/\tau_{32} + 1/\tau_{31}) = 1.1 \text{ ps}$ ; 类似地, 可计算出  $\tau_{21} \approx \tau_2 = 0.3 \text{ ps}$ , 由于能级 2 和 1 的间距为 LO 声子能量, 其共振弛豫特征使散射时间  $\tau_{21}$  超短。由于  $\tau_{32} \gg \tau_2$ , 这就提供了能级 3 和 2 之间的粒子数反转条件, 从而可能产生激光。梯度带隙超晶格结构弛豫/注入区的作用相当于  $n=3$  态电子波的 Bragg 反射器而具有抑制电子从耦合阱的  $n=3$  激发态的逃逸和促使电子从耦合阱的低能态 ( $n=1$ ) 顺序隧穿抽运的双重作用。从前一级注入区隧穿进入能级 3 的电子应足够快, 通过发射一个光子  $h\nu = E_3 - E_2$  跃迁至能级 2, 从能级 2 和 1 高速率隧穿抽运至下一级注入区。在注入区内电子因外加电场而再次增加能量并注入到下一级有源区。注入电子在每一个耦合阱激光跃迁区产生一个光子, 这种注入区、耦合阱激光跃迁区的多级(通常为 20 ~ 30 级, 有的可达 100 级)串接之后就可实现电子注入的倍增光子输出。

由于 QC 激光器的有源区每层层厚在 0.5 ~ 10 nm 范围, 须依次生长 500 ~ 1 000 层, 具有原位监控的 MBE 技术比较适用于这种结构的生长。下面将对 QC 激光器的载流子输运、器件的增益与损耗和有源区的设计进行简单的介绍。

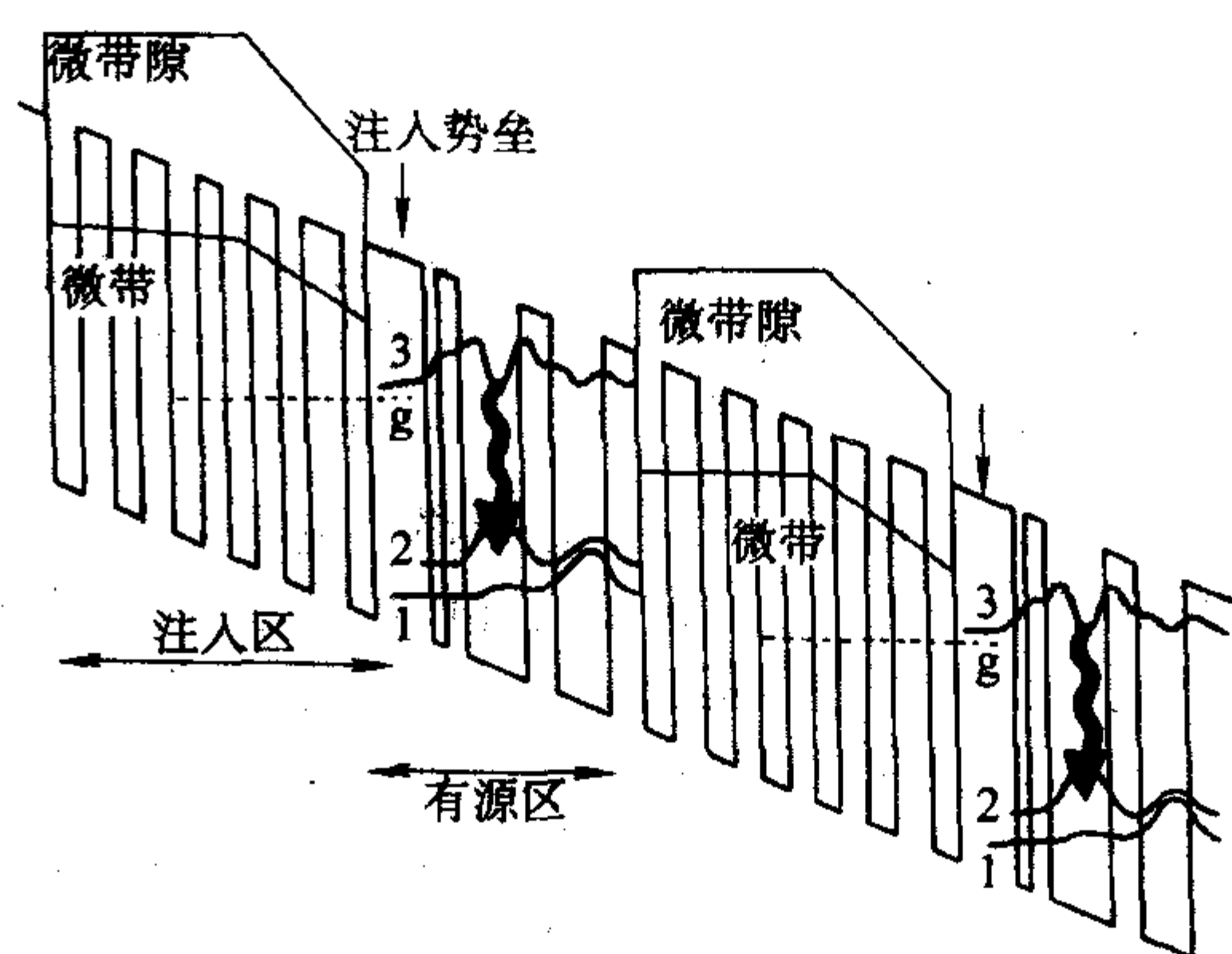


图 7.7-16 正向偏压下 InGaAs/InAlAs 量子级联激光器有源区导带能级示意图

为了减小因注入而产生的空间电荷效应, 弛豫/注入区为部分 N 型掺杂。虚线是梯度带隙超晶格结构弛豫/注入区的有效导带底  $g$ , 标有“微带”的区域表示一簇间距很近的能态的能量范围, 这种超晶格又设计成一个“微带隙”阻止电子从  $n=3$  能态的逃逸, 波浪线代表激光跃迁, 图中显示两个有源区和两个注入区

### 2.1.1 量子级联激光器的载流子输运

对于图 7.7-17 中的结构, 电子通过注入势垒从注入区基态  $g$  借助共振隧穿被注入到能级 3。通过设计注入势垒的厚度, 使能态 3 和基态  $g$  完全反交叠而处于共振状态, 能态 3 和  $g$  被分裂为能量间距  $\Delta E = 4 \sim 6 \text{ meV}$  的二能级。在严格共振和强耦合情况下, 隧穿时间和隧穿电流密度分别为:

$$\tau_{\text{tunnel}} \approx \frac{h}{2\Delta E} \quad (7.7-9a)$$

$$J = \frac{en_g}{2\tau_3} \quad (7.7-9b)$$

式中,  $n_g$  表示注入区基态中的载流子面密度。典型的隧穿时间是亚皮秒, 而电流密度由掺杂水平确定。在保证维持所需的最大电流的条件下, 掺杂浓度应尽可能地低以便有效降低波导损耗。为了使电子以快速的亚皮秒时间隧穿出有源



区, 逃逸势垒的设计和注入势垒的设计方案类似。

如果所加偏压太低, 没有电流流动; 同样, 如果偏压太高, 共振注入将停止, 激光作用将常常突然停止。式 (7.7-9) 只是描述完全共振条件下的情形, 实际上在一定的电场范围内, 只要隧穿电流足以使增益补偿损耗, 就可以产生激光。

理想的载流子输运路径为: 电子遵循路径  $g \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$  进入下一级注入区, 通过热化, 或者借助 LO 声子弛豫到下一级注入区的能级  $g$ 。实际上, 可以想象电子的其他散射路径将作为漏电流而增大阈值电流。图 7.7-17 给出 QC 激光器有源区不同过程的示意图, 包括了这些不利的电流路径, 在 QC 激光器的优化设计时, 应使这些不利的电流途径的效应最小。

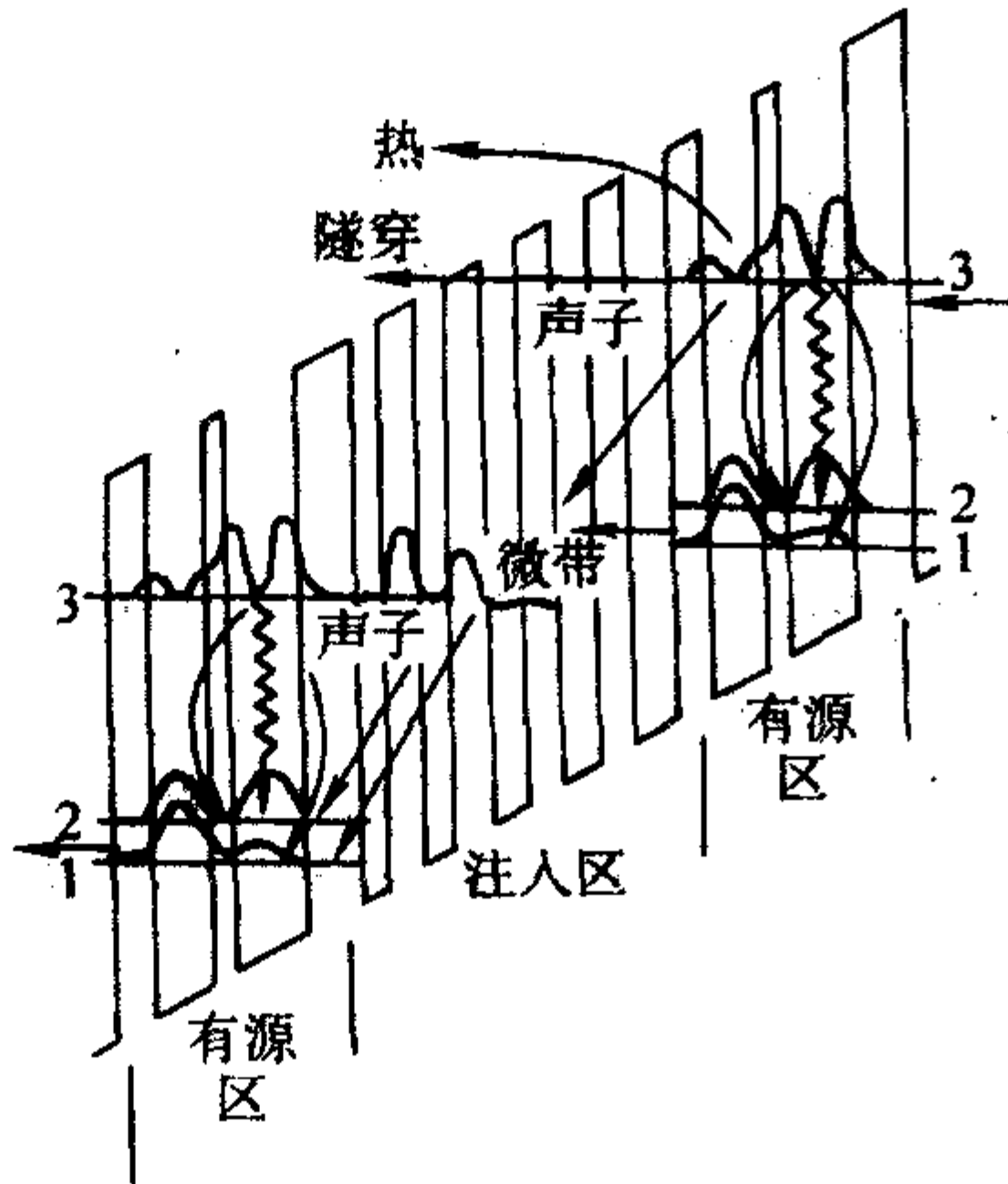


图 7.7-17 QC 激光器导带结构设计相关的各种过程  
用附加箭头表示激光跃迁以外的不同电子散射机理,  
图中还给出了注入区基态波函数的模平方分布

首先, 作为激光跃迁  $3 \rightarrow 2$  的旁路, 电子自注入区基态直接散射到低能态 2 和 1, 这可以看作与真正产生激光的电流并联的电流, 常用注入能态 3 的注入效率  $\eta$  来表述。类似地, 电子可以直接从能态 3 散射进入注入区的低能态, 这将减小上激光能态的寿命  $\tau_3$  而降低增益系数。因此将注入区设计成高能态电子的布喇格反射器同时又是低能态电子的增透膜, 这种设计有效地抑制了电子从高能态 3 的共振隧穿逃逸。

其次, 在短波长激光器中, 上激光能态 3 在能量上是定域在能带的高处, 并接近势垒以上的准连续态, 电子可以经过热激发从限制态进入连续态。

### 2.1.2 量子级联激光器的增益和损耗

利用散射时间并计算出光学偶极矩阵元  $Z_{32}$ , 按照常规半导体量子阱激光器增益的计算方法, 可以计算出 QC 激光器的增益  $g$ ,

$$g = \tau_3 \left( 1 - \frac{\tau_2}{\tau_{32}} \right) \frac{4\pi e^2 Z_{32}^2}{\lambda_0 \epsilon_0 n_{\text{eff}} L_p} \times \frac{1}{2\gamma_{32}} \quad (7.7-10)$$

式中,  $g$  是增益系数;  $\lambda_0$  是真空波长;  $\epsilon_0$  是真空介电常数;  $e$  是电子电荷;  $n_{\text{eff}}$  是模式的有效折射率;  $L_p$  是一个周期的有源区和注入区的长度 (厚度);  $2\gamma_{32}$  是发光光谱的半高宽。有一点需要说明的是, 尽管光学跃迁只是发生在这个有源区域的一小部分, 这里有源区的长度是一个全周期长度, 是包括一个有源区和注入区的总长度。这等同于定义一个等效分布增益系数, 可以认为模式的光限制在有源区和注入区内的分布方式是相同的。

光在波导中传播所经历的损耗主要有三方面。第一, 激光器谐振腔的腔面或输出耦合损耗, 散射损耗和腔面的非完整性导致的粗糙散射可作为一个附加项包含在输出耦合损耗

中, 但量化这些损耗是很困难的; 第二, 掺杂区域和金属接触层中的自由载流子吸收, 尽管金属层的影响可以被抑制, 但自由载流子吸收相关的波导损耗  $\alpha_w$  是不可避免的, QC 激光器的波导损耗近似地随波长的平方增加, 图 7.7-18 是测得的波导损耗与波长的关系, 遵循德鲁特模型; 第三个可能的吸收损耗来源是共振子带间跃迁, 由于大量微带间跃迁的光学偶极子矩阵元, 如果光学跃迁与当前的激光波长共振, 注入区的非本征电子可以引起相当大的吸收, 因此在设计 QC 激光器的有源区和注入区时应避免这种子带间或微带间跃迁引起的共振吸收。基于已建立的损耗机制, 阈值电流密度  $J_{\text{th}}$  可由下面的方程给出:

$$J_{\text{th}} = \frac{\alpha_w + \alpha_m}{g\Gamma} \quad (7.7-11)$$

式中,  $\alpha_w$  和  $\alpha_m$  分别为波导损耗和腔面损耗;  $\Gamma$  是限制因子, 即导波模与多级有源区和注入区的交叠, 级联的级数通过  $\Gamma$  值体现到阈值电流密度中。

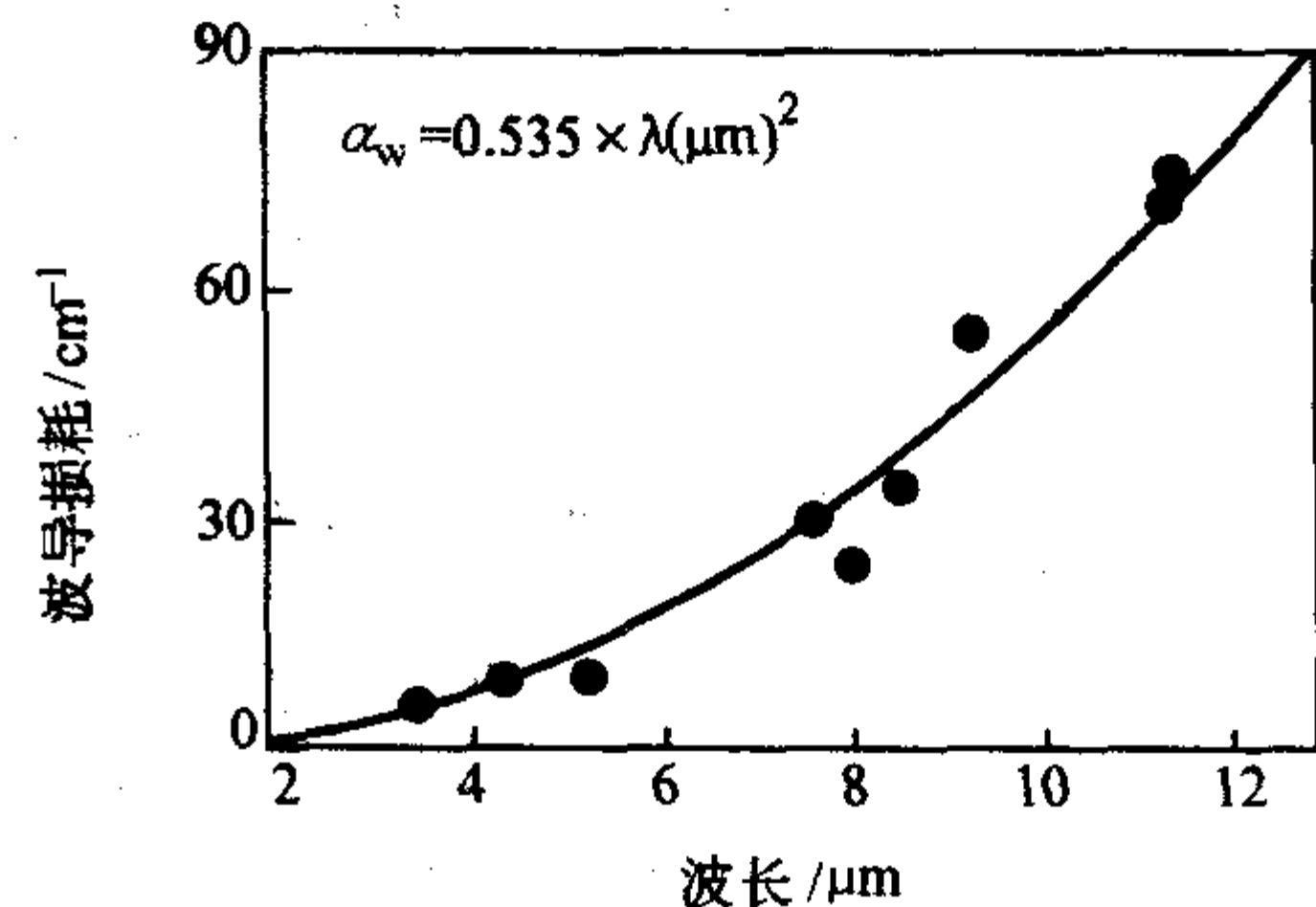


图 7.7-18 几个 QC 激光器测量的波导损耗与中红外波长的关系 (黑圆点) (实线是拟合结果)

考虑到温度的影响, 修正后的阈值电流密度为:

$$J_{\text{th}} = \frac{1}{\tau_3(T) \left( 1 - \frac{\tau_2(T)}{\tau_{32}(T)} \right)} \times \left[ \frac{\epsilon_0 n_{\text{eff}} L_p \lambda_0 (2\gamma_{32}(T))}{4\pi e Z_{32}^2} \times \frac{\alpha_w + \alpha_m}{\Gamma} + n_g \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right) \right] \quad (7.7-12a)$$

其中

$$\tau_i(T) = \tau_{i0} \frac{1}{1 + \frac{2}{\exp\left(\frac{E_{\text{LO}}}{kT}\right) - 1}} \quad i = 1, 2, 3 \quad (7.7-12b)$$

式中,  $\tau_{i0}$  是低温散射时间;  $E_{\text{LO}}$  是 LO 声子能量;  $\kappa$  是玻耳兹曼常数;  $T$  是温度;  $n_g$  是注入区基态载流子面密度;  $\Delta$  是注入区基态和前一级有源区 2 能级之间的能量间隔。

QC 激光器的斜效率, 即单位电流的光功率 (每个输出耦合端面) 的增加为

$$\frac{\partial P}{\partial I} = \frac{1}{2} \times \frac{h\nu}{e} N_p \frac{\alpha_m}{\alpha_m + \alpha_w} \left( 1 - \frac{\tau_2}{\tau_{32}} \right) \quad (7.7-13)$$

式中,  $h\nu$  是光子能量;  $N_p$  是有源区和注入区的级数, 多级串接将导致大的斜效率和大的光输出功率。

### 2.1.3 量子级联激光器的有源区设计

目前有许多种 QC 激光器有源区的设计形式, 基本上可按有源区中量子阱数目 (一般是 1~8 个量子阱) 和有源区中波函数的空间范围来分类。主要有所谓的“三阱垂直”跃迁有源区、超晶格有源区和斜跃迁有源区三种结构。

#### (1) “三阱垂直”跃迁有源区

它是由薄 AlInAs 势垒紧密耦合的三个 InGaAs 量子阱组成, 相应的注入区由梯度带隙超晶格构成, 注入区中的“微



带”(间距很近的平行能级簇)完成连续的有源区之间的共振载流子输运,在注入区内没有显著的载流子弛豫,前一个有源区的能级1与下一个有源区的能级3共振。这个设计的优点是它避免了由于偏压过大共振隧穿抑制而造成的激光器过早的“停止”,电流较宽的动态范围,在阈值电压之上,即使能级1和3之间的共振被破坏,仍然存在从注入区基态向有源区的有效注入。有源区的级联级数  $N_p$  变化对 QC 性能有很重要的影响。

对每个 QC 激光器,在 10~300 K 温度范围,阈值电流密度可由经验函数给出

$$J_{th}(T; N_p) = J_0(N_p) \exp(T/T_0) + J_1(N_p) \quad (7.7-14)$$

低温下每级的能量下降通过  $E_{32} + E_{21} = E_{\text{Photon}} + E_{\text{LO-Phonon}} = 193 \text{ meV}$  给出,整个  $N_p$  级有源区上的电压降由

$$V_s(N_p) = \frac{(E_{32} + E_{21})}{e} N_p \propto N_p \quad (7.7-15)$$

给出。

QC 激光器的开启电压为  $V_{to}(N_p) = V_s(N_p) + V_{\text{offset}} = e^{-1}(E_{32} + E_{21})(N_p) + V_{\text{offset}}$ , 其中  $V_{\text{offset}}$  是三阱耦合激光跃迁区之外的剩余电压降。

利用开启电压  $V_{to}(N_p)$ , 微分串联电阻和阈值电流密度  $J_{th}(N_p)$ , 可计算激光器的阈值电压  $V_{th}(N_p)$  为

$$V_{th}(N_p) = \frac{(E_{32} + E_{21})}{e} N_p + V_{\text{offset}} + \frac{\partial V}{\partial J}(N_p) J_{th}(N_p) \quad (7.7-16)$$

最后一项  $\partial V / \partial J(N_p) J_{th}(N_p)$  代表  $V_{to}$  以上为了补偿损耗而产生增益所需的偏压。

阈值处的电功率耗散是非常重要的一个参数,有效降低电功率耗散可提高器件性能。在低于激光器阈值,因为自发发射的辐射效率可忽略,电子通过发射声子将能量转化为热能,因此可以直接计算阈值处每单位面积的耗散功率密度为

$$P_{th}(N_p) = V_{th}(N_p) J_{th}(N_p) = \frac{(E_{32} + E_{21})}{e} \times N_p J_{th}(N_p) + V_{\text{offset}} J_{th}(N_p) + \frac{\partial V}{\partial J}(N_p) J_{th}(N_p)^2 \quad (7.7-17)$$

### (2) 超晶格 (SL) 有源区

它是由多个强耦合的量子阱组成,激光跃迁发生在微带之间,由于在有源区和注入区的微带输运,超晶格量子级联激光器具有大的电流承载能力及相伴的高功率输出。其他的优点包括本征的粒子数反转(这与大的微带间/微带内弛豫时间比有关)以及在布里渊区边界处激光跃迁的高振子强度。这种振子强度要比通常双阱耦合量子级联激光器的子带间的振子强度大得多,特别是在长波长 ( $\geq 10 \mu\text{m}$ ) 时更是这样。图 7.7-19 是超晶格量子级联激光器的概念示意图。超晶格低掺杂 ( $\leq 10^{17} / \text{cm}^3$ ) 或不掺,这保证电子的费米能级远在第一微带顶之下 ( $E_{F_n} \leq 10 \text{ meV}$ ), 因此,直到室温,第一微带的顶部是空的。电子是从靠近第二微带的底部注入,电子从第二微带底部产生光学跃迁至第一微带的顶部(波浪线所示)。在 K 空间,这种跃迁发生在微布里渊区边界。电子从第二微带的底部通过在平行于薄层内的光学声子发射(具有大的动量转移,散射时间  $\tau_{\text{int}}$  约为 10 ps) 和一系列微带内的散射而弛豫到第一微带的顶部。电子在微带内只包含小波矢的光学声子发射,因此微带内的弛豫非常快(约为 0.1 ps),微带间、微带内这种大弛豫时间比保证了微带隙的内禀粒子数反转。

目前,有两种设计方案避免有源区掺杂并且不导致电压诱导的超晶格态的局域化:①调制掺杂产生一个空间电场正好补偿没掺杂的超晶格有源区的电压降;②超晶格有源区设计成厚度变化的量子阱,在外场下,局域量子阱态相互交

叠,形成微带。这两种措施可以大大降低阈值电流密度、增加功率输出及提高工作温度。超晶格有源区 QC 激光器的优点在于高增益、大载流能力、更弱的温度灵敏性。

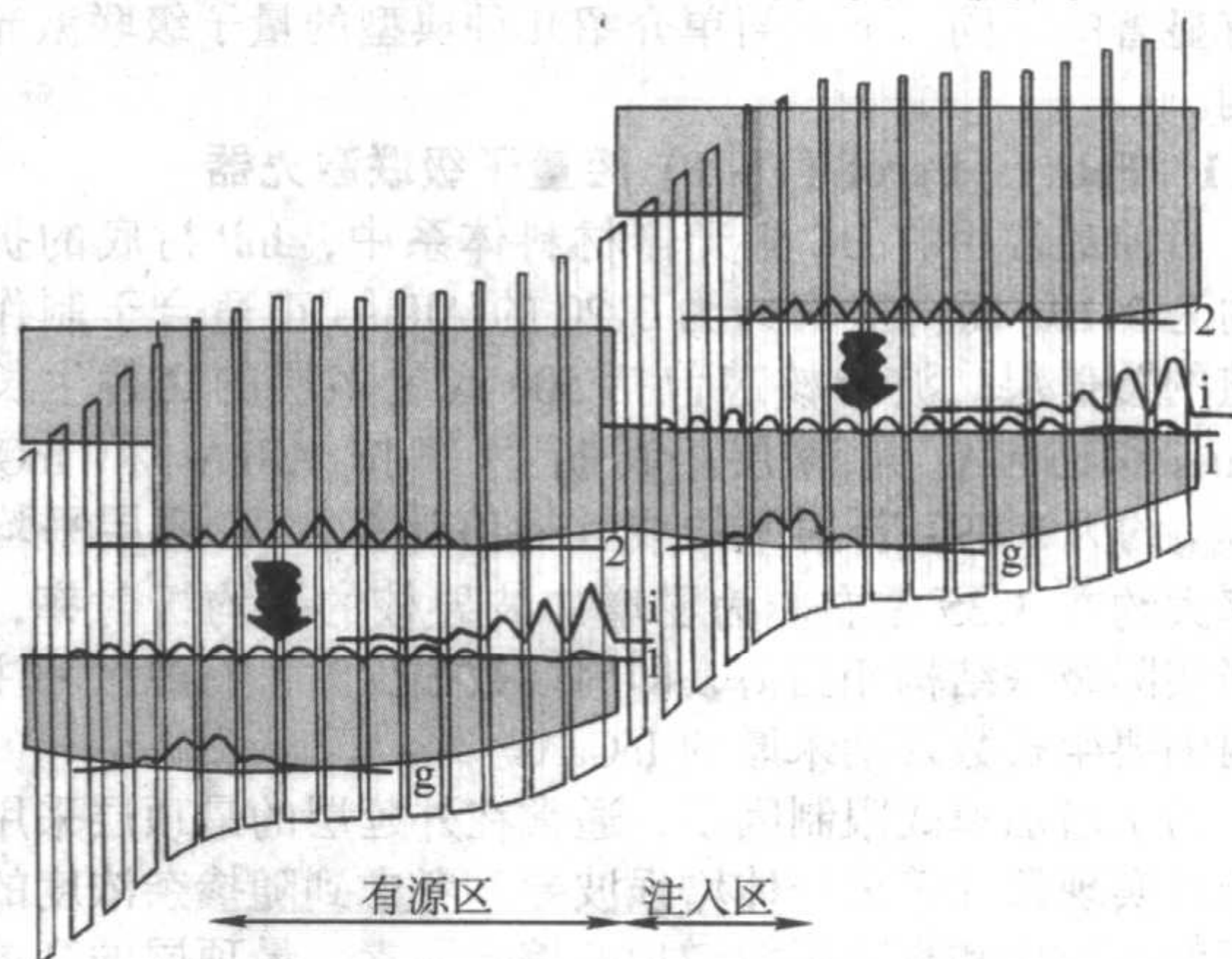


图 7.7-19 超晶格有源区 QC 激光器导带结构示意图  
阴影区表示微带,用波浪线箭头表示发生在第一个微带带隙 2-1 之间的激光跃迁过程

### (3) 斜跃迁有源区

上面提到的耦合量子阱有源区和超晶格有源区量子级联激光器,其激光行为中的波函数(高、低激光态)实际上在实空间的同一区域,因此称为“垂直”跃迁。两个波函数的配置具有几个特征的效果。首先,从能级的观点看,两个能级间距在很大偏压范围内不依赖于外加电场,外加电场可以在所设计的电场附近很大范围内波动。这种垂直跃迁激光器很明显的特点是波长随偏压及温度变化的相对稳定(通常,当热沉温度上升时,激光器阈值电压先降后升,前者是因温度诱导导带带阶的变化,后者是由于电流密度的增加以及微分电阻)。

斜跃迁有源区采用上、下能态波函数局域在空间上不同区域的方式,因偏压导致的 Stark 效应使这种有源区的量子级联激光器的波长表现出对外加电场强烈的依赖性。图 7.7-20 是简单斜跃迁有源区 QC 激光器的导带结构示意图,在适当的偏压下,激光发生在能级  $G^+$  到能级 1 之间,因为两态之间的交叠减少,所以经过单光子辅助隧穿或斜跃迁(图中的波浪线)来完成。1 能级是有源区量子阱的基态,而  $G^+$  在超晶格注入区中是微带的基态。微带的设计思想是在适当的外加电场下将  $G^+$  限制在注入势垒附近。对于给定的有源区量子阱,所发射的光子能量由注入势垒近邻的注入层厚度和外加电场来控制。

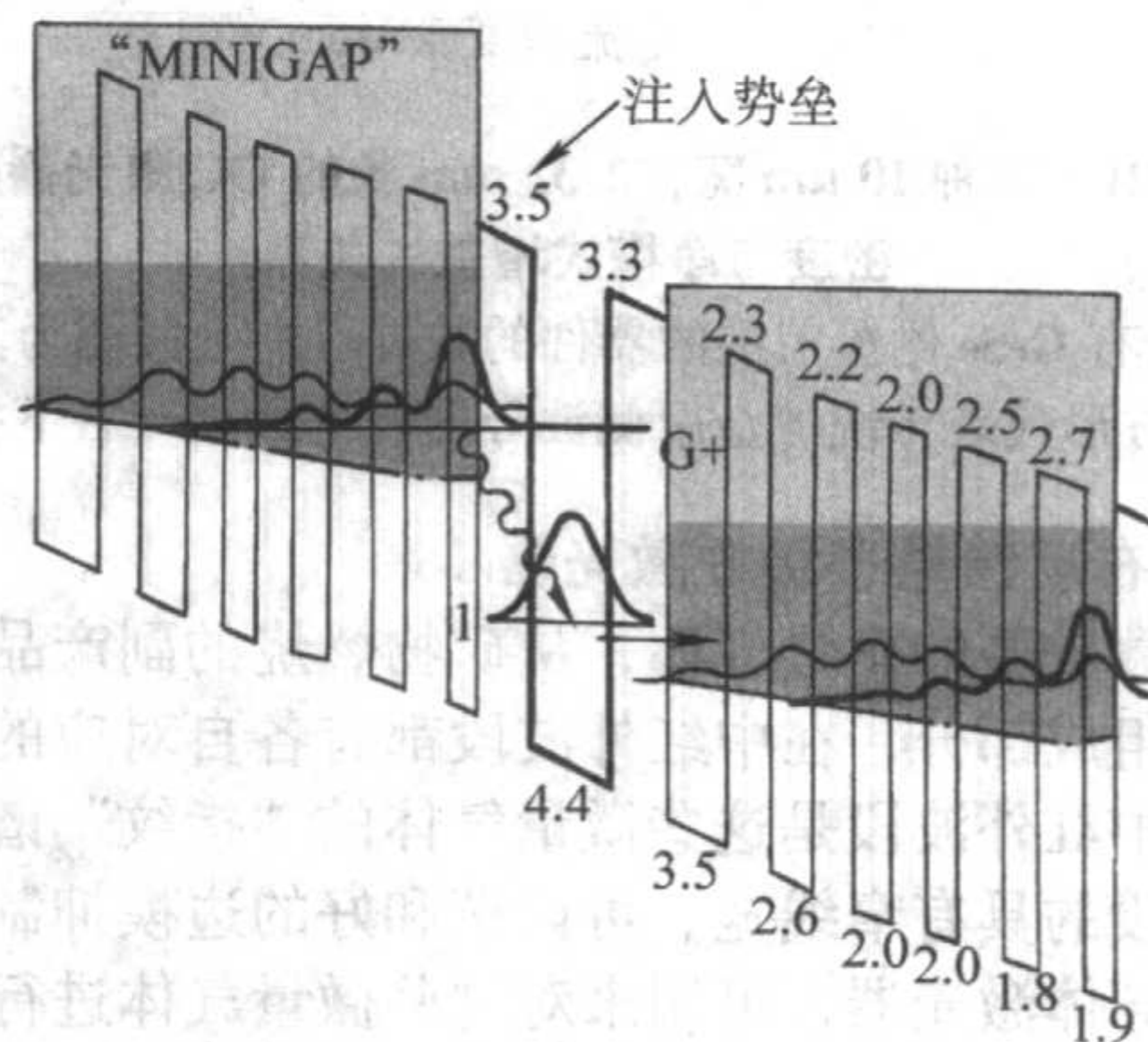


图 7.7-20 正外加电场 90 kV/cm (约相当于激光器阈值) 下,两个注入区和一个有源区的导带图  
波浪线箭头表示  $G^+ \rightarrow 1$  的激光跃迁



## 2.2 量子级联激光器的结构与特性

不同的波导和谐振腔形式, 对应的量子级联激光器的特性有显著的不同。下面简单介绍几种典型的量子级联激光器结构。

### 2.2.1 Fabry-Perot (F-P) 腔量子级联激光器

目前最常用的 QC 激光器材料体系中, InP 衬底的折射率约为 3.10, 而折射率约为 3.20 的 AlInAs 正适合于制作波导核的覆盖层。波导核芯包括 500 或更多层的交替生长的 InGaAs 和 InAlAs 超薄层。其折射率按 AlInAs 和 InGaAs ( $n_{\text{InGaAs}}$  约为 3.49) 折射率的线性插值计算, QC 叠层平均折射率大约在 3.35 左右。为了增加波导核的平均折射率, 通常当实际级联结构相当薄, 即周期数很少时, 有源区和注入区两侧要生长数百纳米厚的 InGaAs。

为了增加模式限制因子, 通常在外延层的最顶层采用高掺杂以实现最佳等离子体增强波导。考虑到随掺杂浓度的增加折射率减少和衰减系数增加的综合因素, 最顶层的高掺杂材料的选择是: 波长大于约  $5\ \mu\text{m}$  使用 InGaAs, 而更短波长使用 AlInAs。因为 InP 的折射率较低而且热导性很好, 故最好采用 InP 作为上覆盖层。F-P 腔激光器工作时, 因其腔模的出现而呈现多模谱。

为了实现对电流和光的有效限制, 通常将量子级联激光器的波导腐蚀成各种不同深度, 条宽根据实际应用的需要可以从几到几十微米。最好性能的 QC 激光器是制成窄条、深腐蚀脊形, 因其较大的表面-体积比, 电流限制强, 散热性好。用薄层 (几百纳米) 的 SiN, SiO 或 ZnSe 钝化窄条, 接着覆盖一层金属。采用掩埋异质结或侧向湿法氧化方法可明显改善器件的性能, 但这是以牺牲横向导波模的光限制为代价的。图 7.7-21 是相应器件结果的比较, 插图是一个优化器件及常规器件波导的截面示意图, 中间两条直线为两种器件净增益与电流密度的关系。

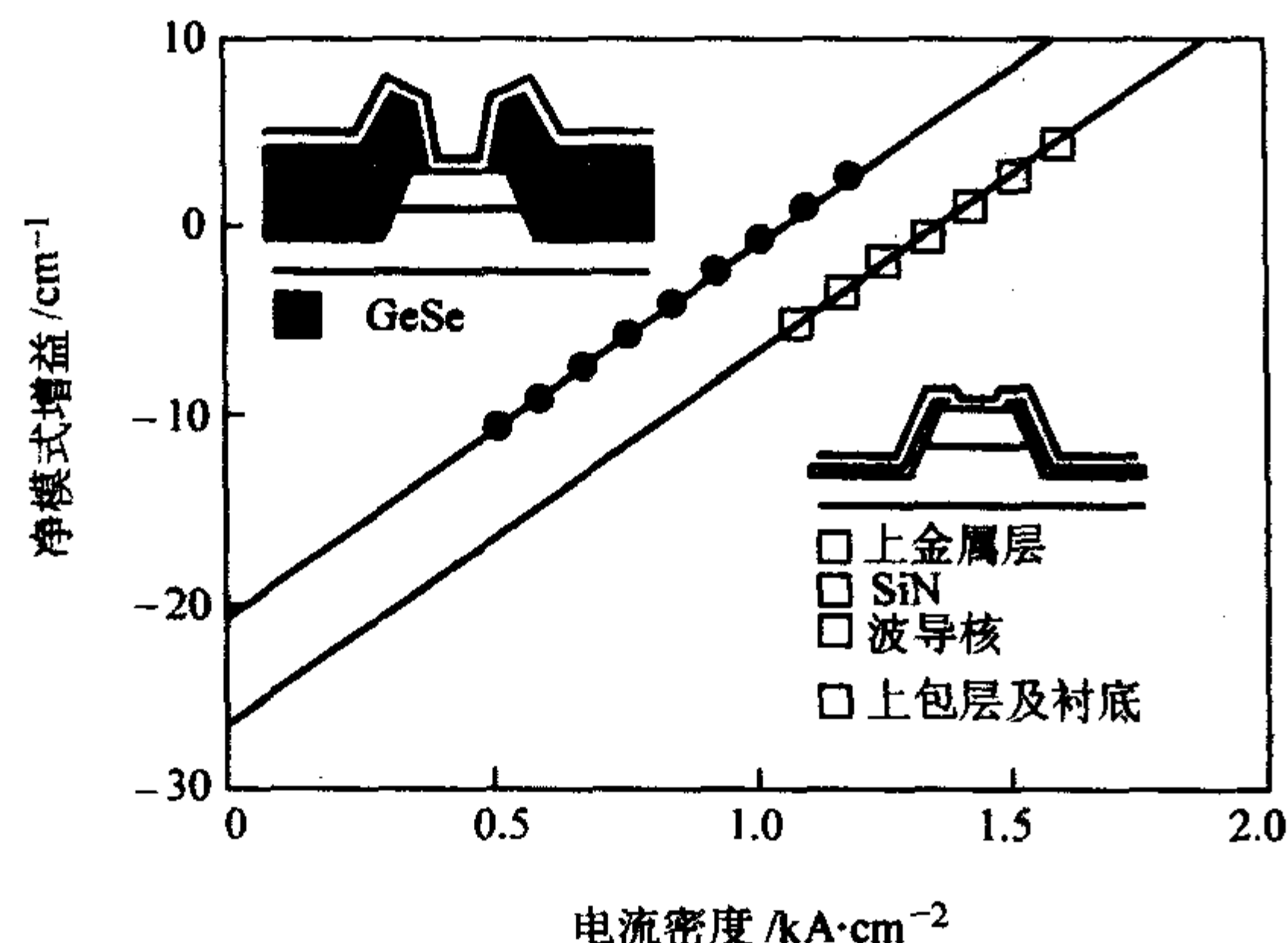


图 7.7-21 两种  $10\ \mu\text{m}$  宽,  $2.32\ \text{mm}$  长的 QC 激光器的电流密度与净模式增益的关系

实心圆代表有 GeSe 侧覆盖层的器件的数据 (左上插图为其截面图), 空心方形代表传统侧波导器件的数据 (右下插图)

### 2.2.2 分布反馈量子级联激光器

大多数重要的微量气体, 从矿物燃烧的副产品到人类呼吸的主要组成部分, 在中红外波段都有各自对应的特征吸收峰, 因而中红外波段是这些微量气体的“指纹”谱区。工作在这个波段的具有窄线宽、可调谐和好的边模抑制比的单模输出的半导体激光器, 可用来对这些微量气体进行定性或者定量的测量。

分布反馈量子级联激光器 (QC-DFB) 可满足上述的要求。QC-DFB 激光器中的反馈是通过波导中周期性变化的增益或折射率来提供干涉的反馈信号, 由植入波导中的布拉格

光栅的重复反射来确定单一波长 (布拉格波长), 决定单模激光波长的不是激光器的增益谱, 而是光栅周期。根据光栅制作方式的不同, 目前主要有三种不同类型的 QC-DFB 器件。

#### (1) 具有顶部光栅的 QC-DFB 激光器

这类器件中的光栅被腐蚀到波导表面, 将外延结构最顶层的等离子增强限制高掺杂波导层腐蚀成布喇格光栅槽, 然后直接用金属覆盖。光栅制作通常采用接触式曝光光刻和湿化学刻蚀工艺 ( $\text{HBr}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:1:10$ ), 光栅的占空比为 1, 光栅“强度”可由耦合常数  $\kappa = \pi \cdot \Delta n_{\text{eff}} / (2\lambda_0) + i \cdot (\Delta\alpha_w + \Delta\Gamma \cdot g_{\text{th}}) / 4$  估算。 $\lambda_0$  表示激光波长;  $g_{\text{th}}$  为激光器阈值增益常数;  $\Delta n_{\text{eff}}$ ,  $\Delta\alpha_w$  和  $\Delta\Gamma$  分别是波导槽与脊处有效折射率 ( $n_{\text{eff}}$ ), 波导衰减常数 ( $\alpha_w$ ) 和限制因子 ( $\Gamma$ ) 的差。最近, QC-DFB 激光器采用改进的顶部光栅方法, 图 7.7-22 给出这种结构的横截面示意图, 即用较薄的高掺杂层 (顶端波导层), 腐蚀光栅槽时, 在顶部将这层完全去掉, 仅留下边缘部分 (如图 7.7-22 中顶层的上凸边缘) 用于金属接触层, 得到较强的光栅强度, 其耦合常数  $|\kappa| \geq 5/\text{cm}^{-1}$ , 显然, 折射率调制占据主导地位。这种设计适合波长为约  $4.6\ \mu\text{m}$  和波长范围为  $9.5 \sim 10.5\ \mu\text{m}$  的激光器。

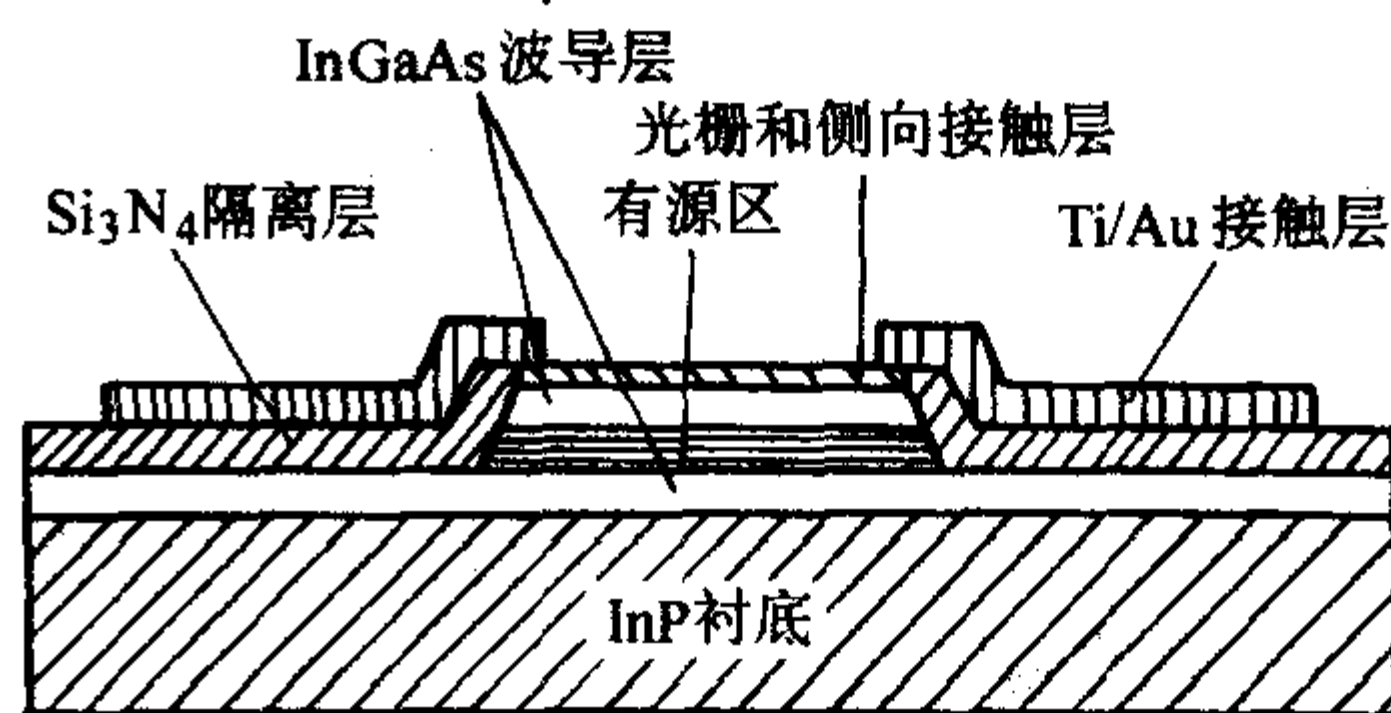


图 7.7-22 激光器波导横截面示意图

图中给出光栅关于有源层和金属上接触层的准确位置

图 7.7-23 为脉冲模式工作时一些有代表性的激光器的调谐曲线 (包括  $4.6\ \mu\text{m}$  和  $9.5 \sim 10.5\ \mu\text{m}$ ) 的调谐曲线。因电流所产生的器件内的热耗散使温度升高, 导致波长红移。

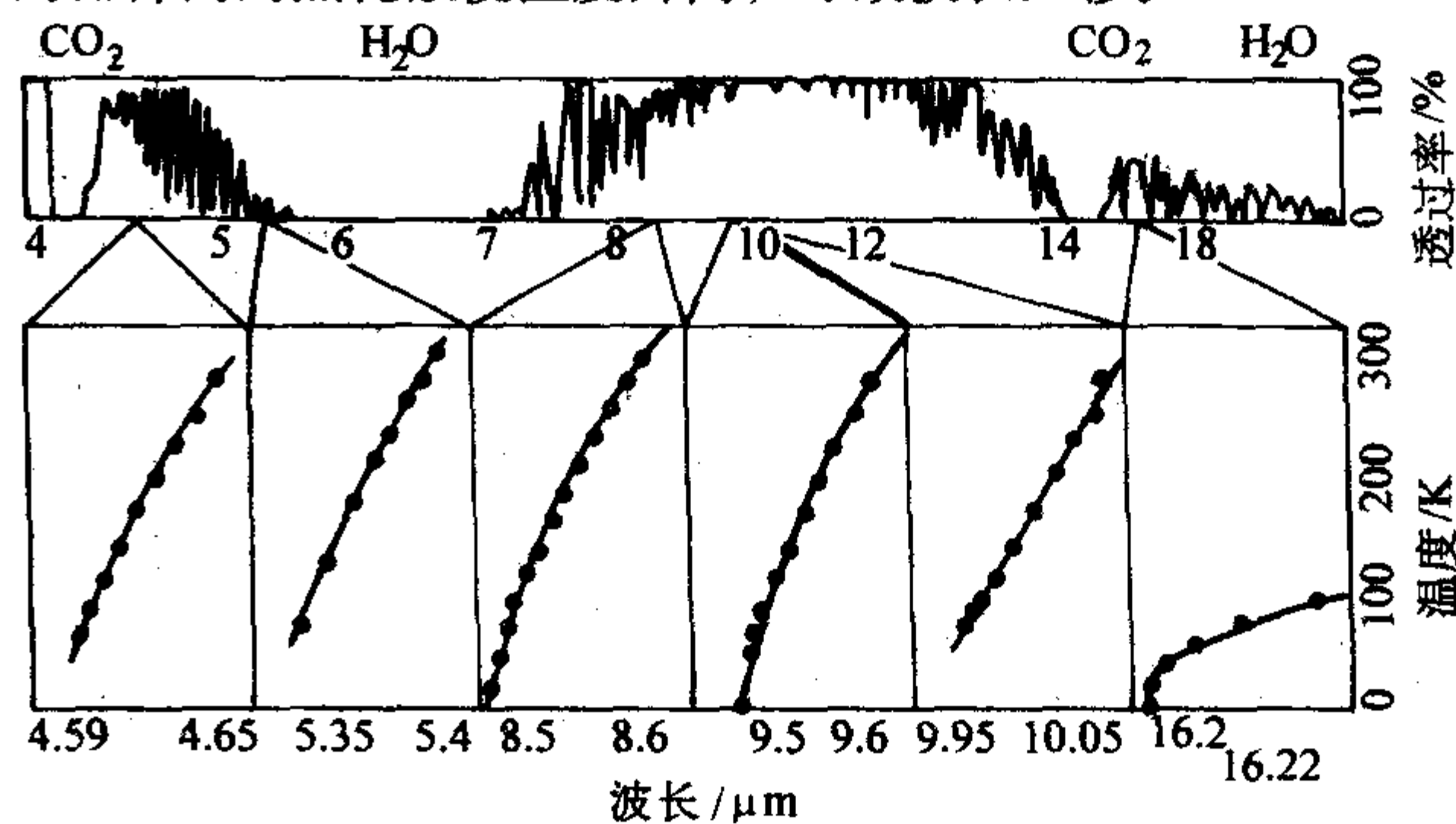


图 7.7-23 脉冲模式工作时一些有代表性的激光器的调谐曲线

上部, 大气透射痕迹, 存在  $3 \sim 5\ \mu\text{m}$  和  $8 \sim 13\ \mu\text{m}$  的两个“大气窗口”。下部, 几种 QC-DFB 激光器波长 (实心) 随温度变化的单模调谐范围, 调谐特性通常为二次函数关系, 小范围内为线性关系

#### (2) 掩埋光栅 QC-DFB 激光器

为了提高耦合系数, 采用二次外延技术将光栅植入有源区顶部的 InGaAs 层中, 这种工艺常用于  $5\ \mu\text{m}$  和  $8\ \mu\text{m}$  的 QC 器件, 具有掩埋光栅的 QC-DFB 激光器的输出功率和单模调谐性能更加优异。

### 2.2.3 微腔型 QC 激光器

近年来微腔激光器因其具有谱线窄, 低阈值和低噪声等的优异特性而备受关注, 这是因为如果将理想谐振腔的尺寸减小到“半波长”的极限尺寸, 那么谐振腔中的模式数就



会减少到一个, 这时自发发射可完全耦合到一个单模, 减少了光损耗。在损耗可忽略的极限情况下, 这种极高品质( $Q$ )因子的谐振腔, 将导致无阈值激光器的产生。

最简单的 QC 激光器微腔几何形状是回音壁形式的谐振腔, 如图 7.7-24 所示。回音壁激光器有其固有的三维模式限制作用。QC 激光器无表面复合, 固有的面内横磁模发射, 不会产生表面缺陷引起的长波长瑞利散射, 特别适合做成盘状结构。QC 激光器微腔的材料结构较薄, 器件较小, 易于散热, 这是 QC 激光器微腔的一个主要优点。由于 QC 激光器的波长由有源区量子阱内的子带内跃迁决定, 因此 QC 盘状激光器的微腔极限不仅可以通过减少微腔尺寸, 还可以通过增加发射波长来达到。

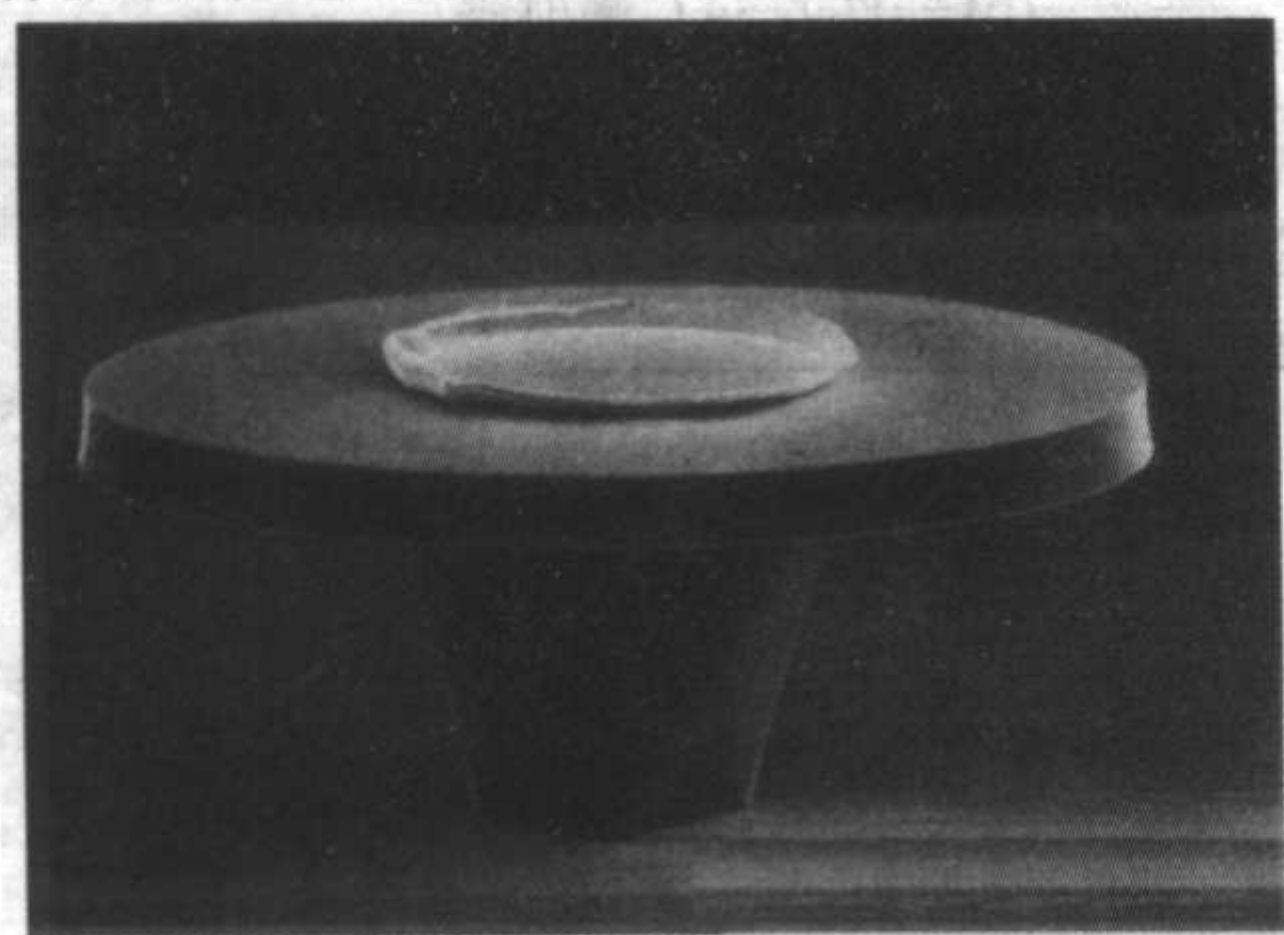
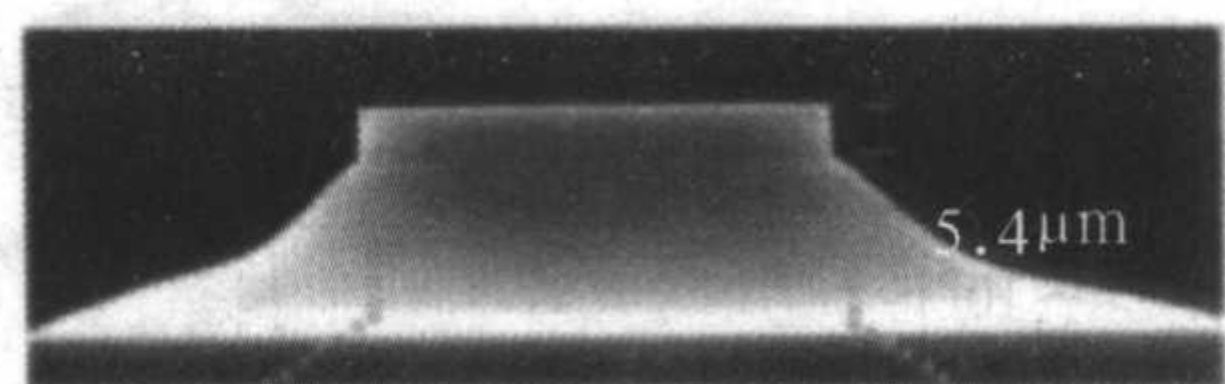


图 7.7-24 圆柱形微腔量子级联激光器 SEM 图  
上边为由各向同性腐蚀出的微圆盘谐振腔, 下边是由选择性腐蚀得到的一个支架

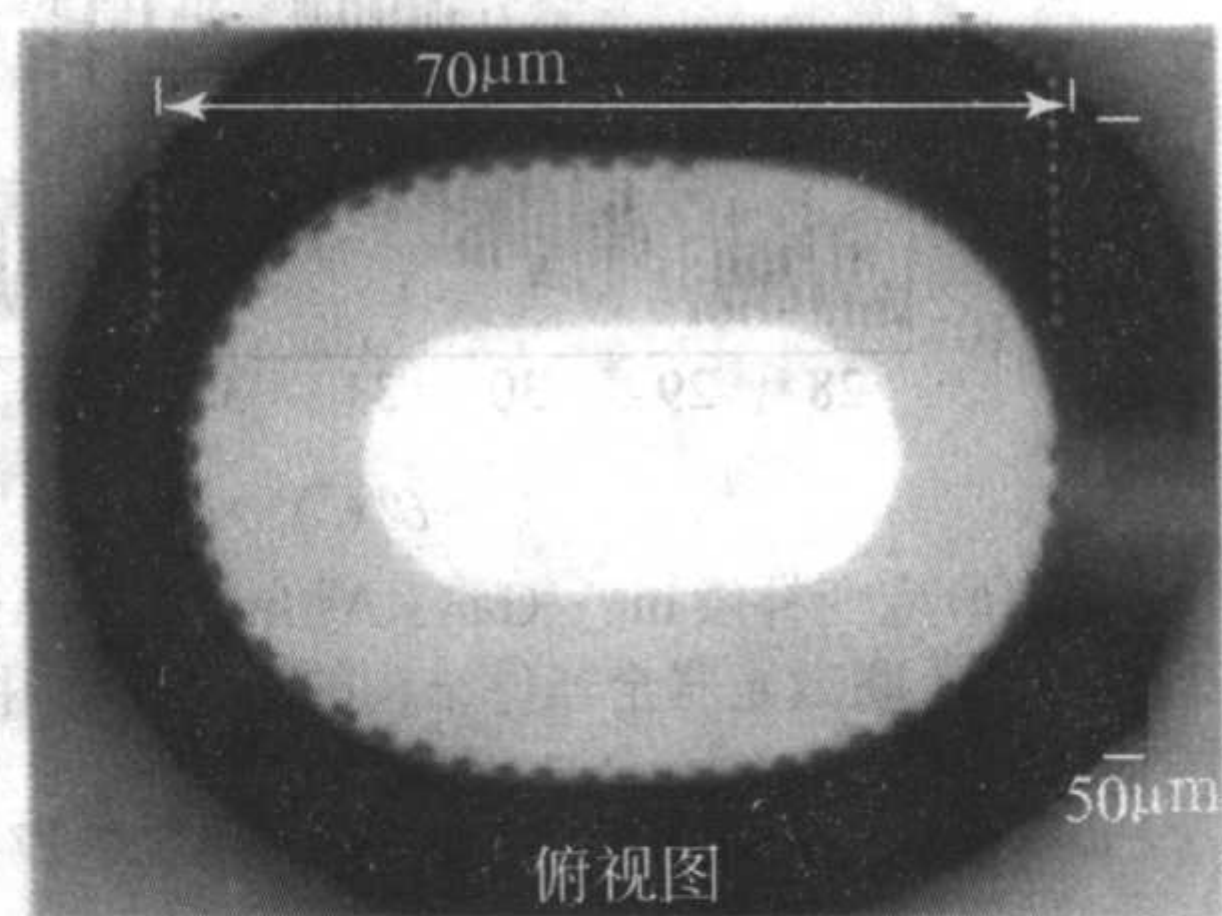
微盘激光器的光沿着谐振腔的边界循环, 以大于全内反射临界角的角度由谐振腔壁反射, 仍处于谐振腔内。仅有隧穿漏泄和表面粗糙散射引起的很小的一部分光损耗。然而, 由于“回音壁”模式激光器的高反射镜面和圆形结构, 其缺乏高输出功率和发射的方向性。1998 年 Bell 实验室、耶鲁大学以及 Max-Planck 研究所共同将“非对称谐振腔”概念用于研制 QC 微腔激光器, 共同研制成功远场方向性极好、高功率、具有将无序光运动稳定到特定方向(类似于“量子弹珠魔术,”详细解释请参阅文献及相关引文的详细推导)的 QC 微盘激光器, 这种微型激光器集谐振光学、混沌理论和半导体量子工程于一体, 在降低阈值电流密度的同时将功率提高了三个量级。非对称谐振腔方向性激射的原因为: 变形的边界导致了“回音壁”模中的光线的入射角随时间波动, 最终由于全内反射被限制在边界光线的入射角小于临界角, 发生折射逃逸, 这种变形的情况下, 出现不同的振荡形式, 并导致强方向性和高功率激射。图 7.7-25 是边界由函数  $r(\phi) \propto [1 + 2\epsilon \cos(2\phi)]^{1/2}$  来描述的四极子形 QC 微盘激光器, 图 7.7-26 是器件的测试结果。

#### 2.2.4 应变补偿量子级联激光器

匹配于 InP 衬底上的  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 、 $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$  两种材料的导带带阶是 520 meV, 这不仅限制了 QC 激光器的短波极限, 更重要的一点是高能态子带离量子阱阱口的能量间距太小, 容易使产生激光跃迁的高能态电子产生热逃逸, 这是 QC 激光器室温工作时阈值电流密度过高的一个原因。如果在 QC 激光器的有源区中采用应变补偿的  $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}/\text{In}_y\text{Al}_{(1-y)}\text{As}$  ( $x > 53\%$ ,  $y < 52\%$ ) 材料体系, 可以适当地提高导带带阶, 使产生激光跃迁的上能级离量子阱阱口的能量间距加大, 有效降低阈值电流密度。另一方面, 对军事上最敏感的  $3 \sim 5 \mu\text{m}$  的第一个大气窗口,  $4 \mu\text{m}$  左右的波长是最佳选择, 要使 InP 基的 QC 激光器的工作波长在  $4.3 \mu\text{m}$  以下, 也必须采用应变补偿的方法来提高 InGaAs/InAlAs 材料体系的导带带阶。中国科学院半导体研究所的刘峰奇等人通过优化生长条件和设计方案, 生长出应变补偿  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$



(a) 侧视图: 激光器波导和有源材料完全包括在斜 InP 支架上的碟(侧边垂直, 共厚  $5.39 \mu\text{m}$ )内



(b) 俯视图: 激光器顶部表面是中等灰度, 金属接触层是亮灰色

图 7.7-25 四极子柱状量子级联激光器的俯视图和侧视图扫描电镜照片  
(变形参数为  $\epsilon \approx 0.16$ ) 激光器边界为  $\epsilon = 0.16$  的拉平的四极子形, 其边界用虚线标出

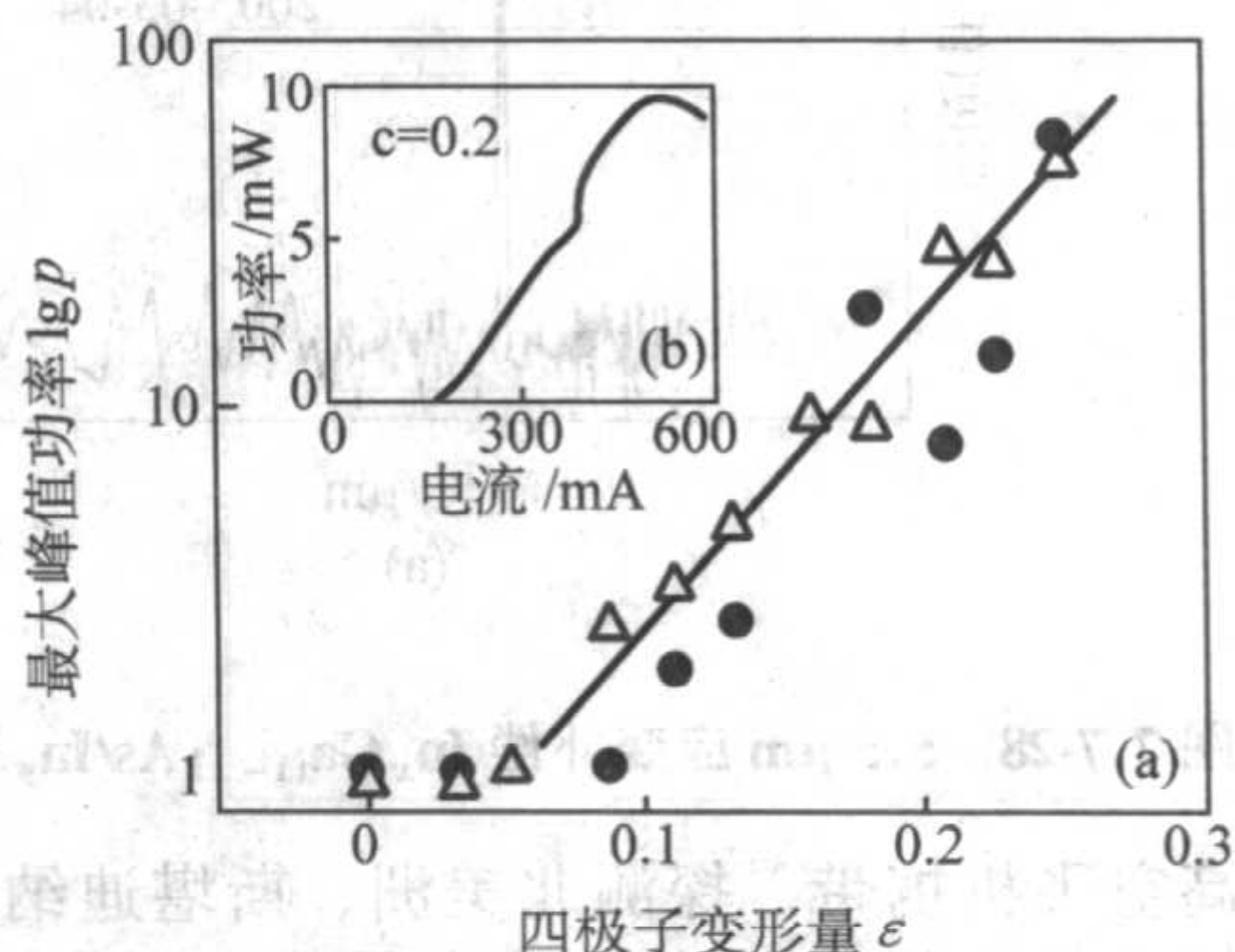


图 7.7-26 不同激光器的最大峰值光输出功率与四极子变形量之间的关系 (a) 以及变形量  $\epsilon \approx 0.2$  的四极子柱状激光器的光输出-电流特性 (b)

$\text{Al}_{1-y}\text{As}$  量子级联激光材料, 并实现该类激光器  $34^\circ\text{C}$  准连续激射(占空比  $7.2 \mu\text{s}/165 \mu\text{s}$ ), 波长  $3.5 \sim 3.7 \mu\text{m}$ 。室温下  $20 \mu\text{m} \times 1.6 \text{mm}$  器件的最大输出功率大于 10 mW, 阈值电流密度为  $1.2 \text{ kA}/\text{cm}^2$ 。图 7.7-27a 是刘峰奇等人用分子束外延方法生长的 25 级应变补偿  $\text{In}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{As}/\text{In}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{As}$  量子级联激光器材料(其有源区每级 22 层)的 X 射线衍射结果, 图 7.7-27b 是相应的  $34^\circ\text{C}$  激射谱。这是世界上首次报道  $4 \mu\text{m}$  以下的室温工作的量子级联激光器。

最近, 刘峰奇等人又研制出工作温度  $50^\circ\text{C}$  的应变补偿  $5.5 \mu\text{m}$  的  $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}/\text{In}_y\text{Al}_{(1-y)}\text{As}$  量子级联激光器, 室温准连续功率大于 45 mW, 图 7.7-28 是相应的结果。

### 2.3 量子级联激光器的应用

随着 QC 激光器器件性能的提高, 人们已经开始在医学、环境污染等领域探索其应用。

#### 2.3.1 在中红外的大气痕量探测中的应用

中红外波长范围为  $3.5 \sim 13 \mu\text{m}$ , 主要适用于大气痕量检测。所有的重要微量气体, 从矿物燃烧的副产品到人类呼吸的气体的特征吸收峰, 都在中红外波段。

早在 1998 年, Namjou 等人使用近室温下的脉冲激射的 QC-DFB 激光器测试了用  $\text{N}_2$  稀释的  $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{CH}_4$  的中红外( $\lambda$  约为  $7.8 \mu\text{m}$ )吸收谱, 测试中应用了波长调制光谱仪测试技术, 测量中的噪声等效灵敏度极限为  $50 \times 10^{-6}$ , 这也是首次将量子级联分布反馈激光器用于对大气痕量探测。2000 年 3 月, Webster 将 QC-DFB 激光器由美国国家航空和宇航局



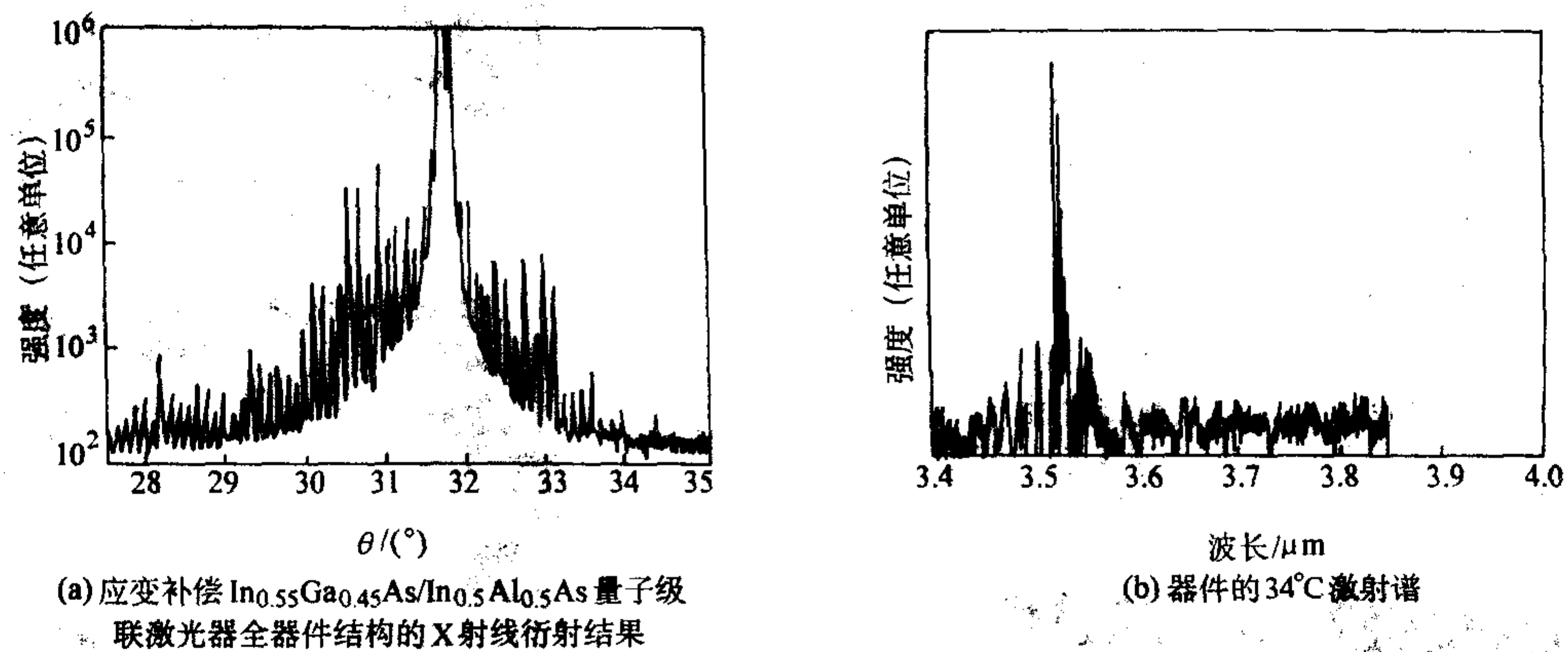
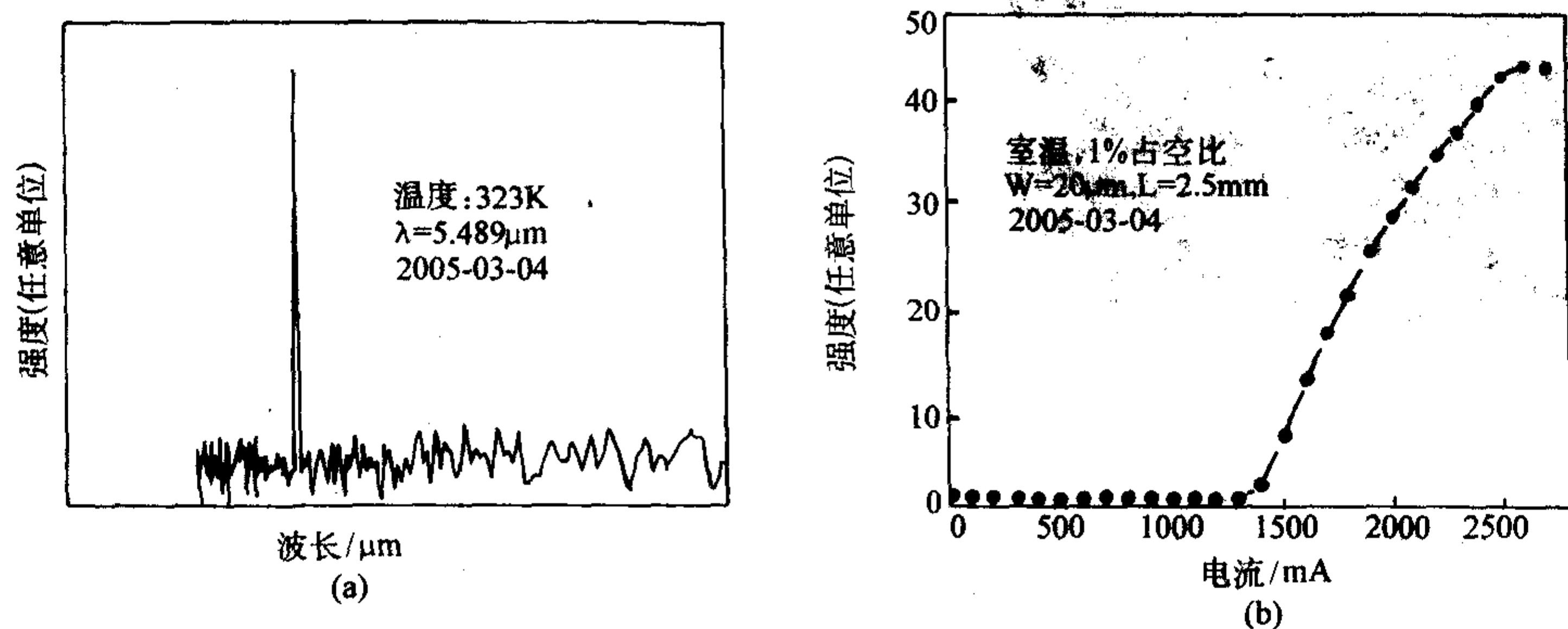


图 7.7-27 应变补偿量子级联激光器的部分结果

图 7.7-28 5.5  $\mu\text{m}$  应变补偿  $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}/\text{In}_y\text{Al}_{(1-y)}\text{As}$  量子级联激光器 50°C 激光谱 (a) 和室温电流 - 光功率曲线 (b)

的 ER-2 高空飞机携带, 探测北美洲、斯堪迪纳维亚和俄罗斯上空的沼气和氮氧化物的含量, 如图 7.7-29 所示, 对沼气的探测灵敏极限达约为  $2 \times 10^{-9}$ 。

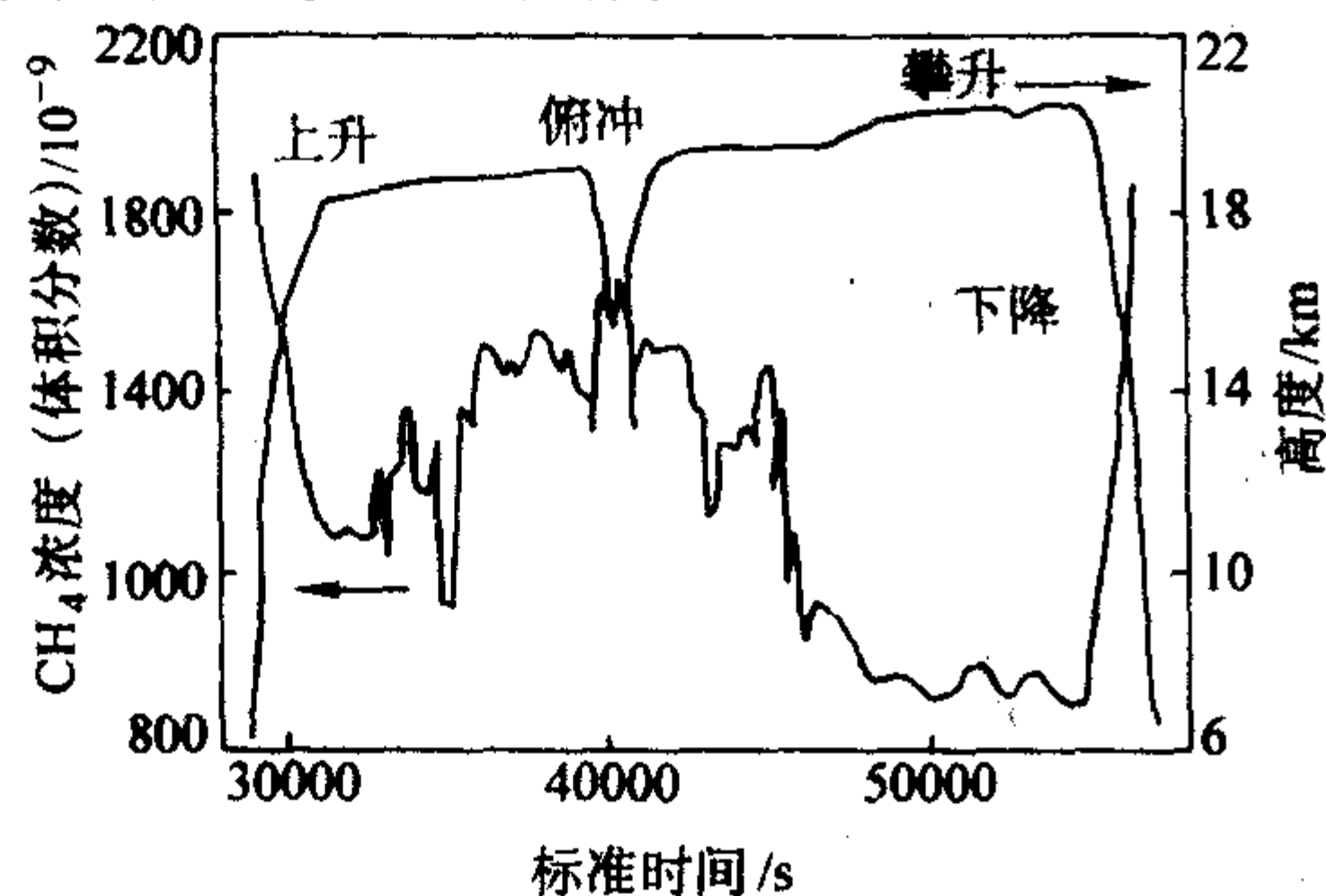


图 7.7-29 2000 年 3 月 11 日瑞典和俄罗斯的沼气浓度测试数据

### 2.3.2 量子级联激光器的高速工作

QC 激光器超快的子带间散射速率 (约 1 ps) 可望在高速器件方面得以应用。目前人们已在增益开关、主动和被动模锁方面探索研制基于 QC 激光器的中红外超短脉冲源。已得到重复率 100 MHz 到约 10 GHz、脉宽几皮秒的脉冲。这种中红外的脉冲源可用于时间分辨光谱学和高速红外无线通信系统。

## 2.4 量子级联激光器研究的新进展

目前, THz 的 QC 激光器、光子晶体 QC 激光器、量子点 QC 激光器是 QC 激光器研究的新热点。

### 2.4.1 THz QC 激光器

中红外 QC 激光器的发光能量大于有源区材料的 LO 声子能量, 当发光能量小于 LO 声子能量时, 便进入 THz 区,

THz 激光器在无线通信、医学成像、安全保密等领域具有潜在的应用前景。研制 THz QC 激光器需要解决两个关键问题: 首先是如何实现粒子数反转, 其次是在 THz 范围因为严重的自由载流子吸收损耗, 常规的波导结构已经不再适用。

为了实现 THz QC 激光器的有源区中微带间的粒子数反转, 注入区和激光跃迁区的设计和红外波段 QC 激光器有一点区别。如图 7.7-30 所示, 注入区设计成能够形成间隔大于 LO 声子能量的微带, 而低能态微带又和多量子阱激光跃迁区的高能态对应, 注入区的高能态电子因 LO 声子的共振弛豫而快速弛豫到低能态微带中, 再迅速通过共振随穿进入跃迁区的高能态, 产生激光跃迁的两个能态之间的间距小于 LO 声子能量, 因声子瓶颈效应导致从高能态散射到低能态的时间较长而形成粒子数反转。THz QC 激光器的波导结构必须是经过特殊设计的双金属薄膜结构。

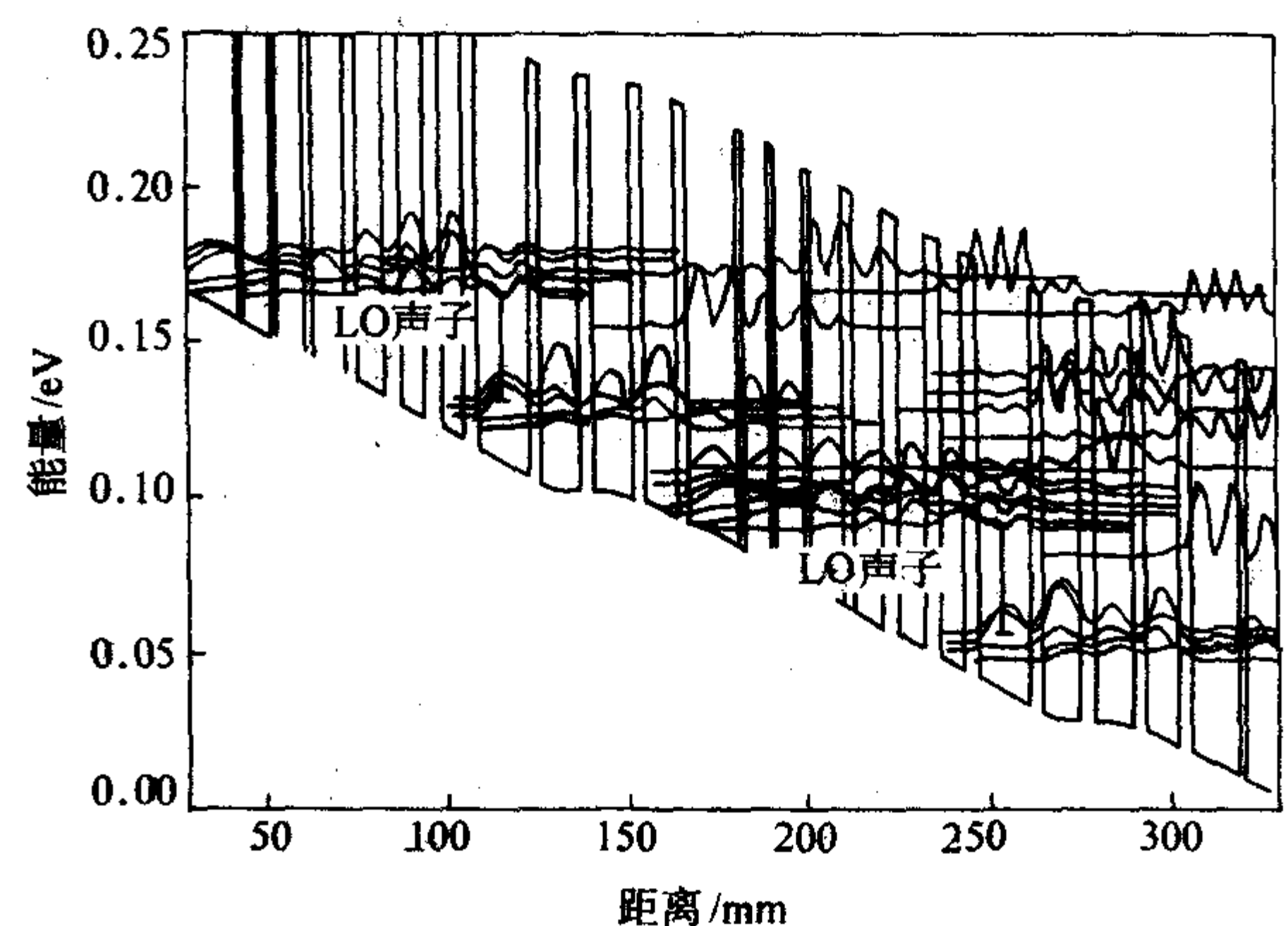


图 7.7-30 THz QC 激光器在偏压下的导带结构示意图



### 2.4.2 量子点 QC 激光器

将 QC 结构中的耦合量子阱激光跃迁区用量子点代替, 由于三维量子限制效应, 非辐射 LO 声子辅助弛豫时间将大大加长, 那么相应的阈值电流密度将会显著减小, 这种结构的 QC 激光器称为量子点级联激光器。如果巧妙地设计量子点的能级, 可以有效地利用“声子瓶颈效应”而降低阈值电流密度。实现量子点级联激光器的途径有三种: ①将常规的 QC 激光器的有源区通过纳米加工技术刻蚀成横向尺寸几十纳米的阵列, 使电子受到横向的限制; ②将量子阱 QC 激光器产生激光跃迁的耦合量子阱用应变自组装量子点结构代替或者在量子阱中插入应变量子点; ③在量子阱级联激光器平行于电流方向施加一个强磁场, 把电子限制在分离的 Landau 能级上而间接达到三维限制的目的。理论预计, 对于量子点级联激光器, 在很小的偏压下即可达到粒子数反转, 较小的阈值电流密度使器件更易实现室温连续激射。

### 2.4.3 光子晶体量子级联激光器

将光子能带工程和电子能带工程相结合而研制成功的表面发射光子晶体量子级联激光器, 为量子级联激光器在小型化和单片集成方面的应用开辟了道路。光子晶体是一种人工晶体, 其介电常数的空间周期性调制对光子性能的影响类似于半导体晶格对电子的影响。由于成熟的平面制作工艺, 平面光子晶体器件是一种富有应用前景的人工器件。

对于光子晶体量子级联激光器, 采用常规光子晶体的深刻蚀方法, 将腐蚀图形穿过量子级联激光器有源区, 直到下波导层, 在较低折射率的下波导层腐蚀出的二维光子晶体图形与波导芯的图形相同, 可以对波导模起到有效地垂直限制作用。这种设计减小了辐射到衬底的衍射, 同时提供了平面

内强反馈的高折射率差半导体-空气二维光栅。因此, 相应的器件只需 10 个周期的光子晶格, 可归类于“微腔”激光器。量子级联激光器结构中的半导体外延层和金属层决定了垂直方向上的光限制。器件结构的光输出可以从顶面收集。

将这一平面系统近似视为二维, 它的折射率  $n_{\text{eff}}$  可由垂直波导基模的有效折射率给出。这种光子晶体是空气穴的六角点阵, 这一选择不是基于它的频率带隙 (在二维结构中, 这种光子晶格对 TM 偏振光来说没有完整的带隙), 而是基于电注入的需要。然而, 在缺少完整的 2D 带隙情况下, 依然能够形成强色散平带所导致的低损耗带边态或低损耗局域缺陷态。主要判据是光子晶体提供了高折射率差, 可在几个光子晶格周期实现大的光反馈, 这决定了器件尺寸。

TM 偏振光的二维光子带结构 (图 7.7-31a) 的计算采用平面波展开法, 取  $n_{\text{eff}} = 3.35$ , 空气柱的半径 ( $r$ ) 与光子晶格间距 ( $a$ ) 比为  $r/a = 0.30$ 。光子晶体倒格子空间高对称点上平面波的前后传播, 导致平带色散区域。在这些平带区域, 由于波矢空间中大范围群速度降低, 低损耗谐振模可以局限在有限的光子晶格结构中。

图 7.7-31 是波长  $8 \mu\text{m}$  的 InP 基 InGaAs/InAlAs 量子级联激光器的一种六角点阵光子晶体的 TM 模光子能带结构、腐蚀过的具有中心缺陷的光子晶体器件的顶视 SEM 结果、器件的层结构及表面等离子模的强度轮廓、光子晶体 QC 激光器的横截面 SEM 照片。详细的理论计算和相关器件结果可参阅文献。

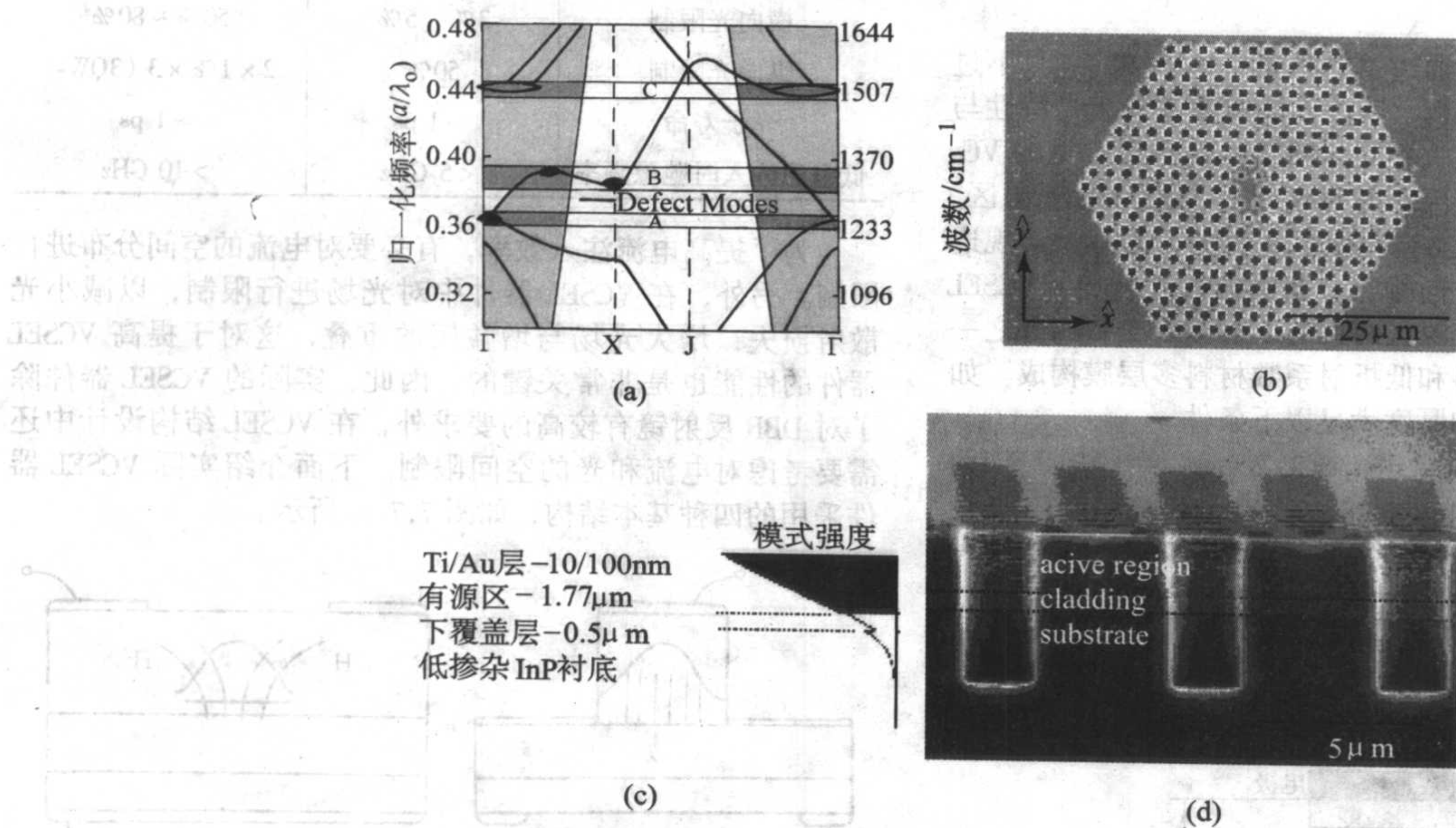


图 7.7-31 二维平面 TM 模光子能带结构计算结果 (平带区域 (A, B 与 C) 由暗灰色的平带标出, 对于中心缺陷的器件, 高局域化缺陷模位置由夹在 A、B 平带之间的粗线标出 (图中的 Defect Modes)) (a); 腐蚀后, 带有中心缺陷的器件的扫描电镜俯视图 (蒸发金属电极之前) (b); 器件的层结构与表面等离子体模的强度轮廓图 (c); 光子晶体量子级联器件部分区域的截面扫描电镜照片, 显示出腐蚀腔的高表面质量和深度 (约  $4.8 \mu\text{m}$ ) (d)

## 3 垂直腔面发射激光器

尽管半导体边发射激光器在结构优化、工作特性和应用等方面都取得了巨大的进展, 但是在片上检测、光纤耦合、激光阵列等方面却有着很大的不足, 限制了半导体激光器的进一步应用。20 世纪 80 年代日本东京工业大学的 Iga 教授首次提出垂直腔面发射激光器 (VCSEL) 的构想, 主要目的

是想通过缩短腔长的办法获得动态单模工作的半导体激光器, 以提高光通信的能力。1979 年 Soda 和 Iga 等采用 InGaAsP 有源层和合金反射镜研制成功第一只 VCSEL, 能在 77 K 温度下脉冲工作, 发射波长为  $1.3 \mu\text{m}$ 。半导体外延生长技术的迅速发展加速了 VCSEL 器件的研制。利用圆形掩埋异质结限制电流并采用多层介质反射镜 1988 年实现了 GaAs/AlGaAs VCSEL 的室温连续激射, 发射波长为  $0.85 \mu\text{m}$ , 次年



研制成功了低阈值电流 (2mA) 的、可室温连续的 VCSEL, 发射波长为  $0.98\ \mu\text{m}$ 。图 7.7-32 所示为 1989 年贝尔实验室研制的低阈值 VCSEL 器件的 SEM 照片。在这两个工作的促使下, VCSEL 的研究得到了快速发展, 在降低阈值电流、波长调谐、长波长 VCSEL 器件、以及 VCSEL 与其他电子器件或者光电子器件的单片集成等很多方面都获得了重要突破。与传统的边发射半导体激光器相比, VCSEL 除了具有单纵模工作的优点以外, 还具有高调制速率、易于制备激光器面阵 (可用于光互连和信息处理)、光束质量好 (易与光纤耦合)、极低阈值电流密度、可进行片上检测等, 受到国际光电子研究领域的广泛关注, 预计会在未来光通信、光互连和光计算等方面有巨大的应用前景。VCSEL 器件以其优越的性能成为目前最有实用价值的半导体器件之一。

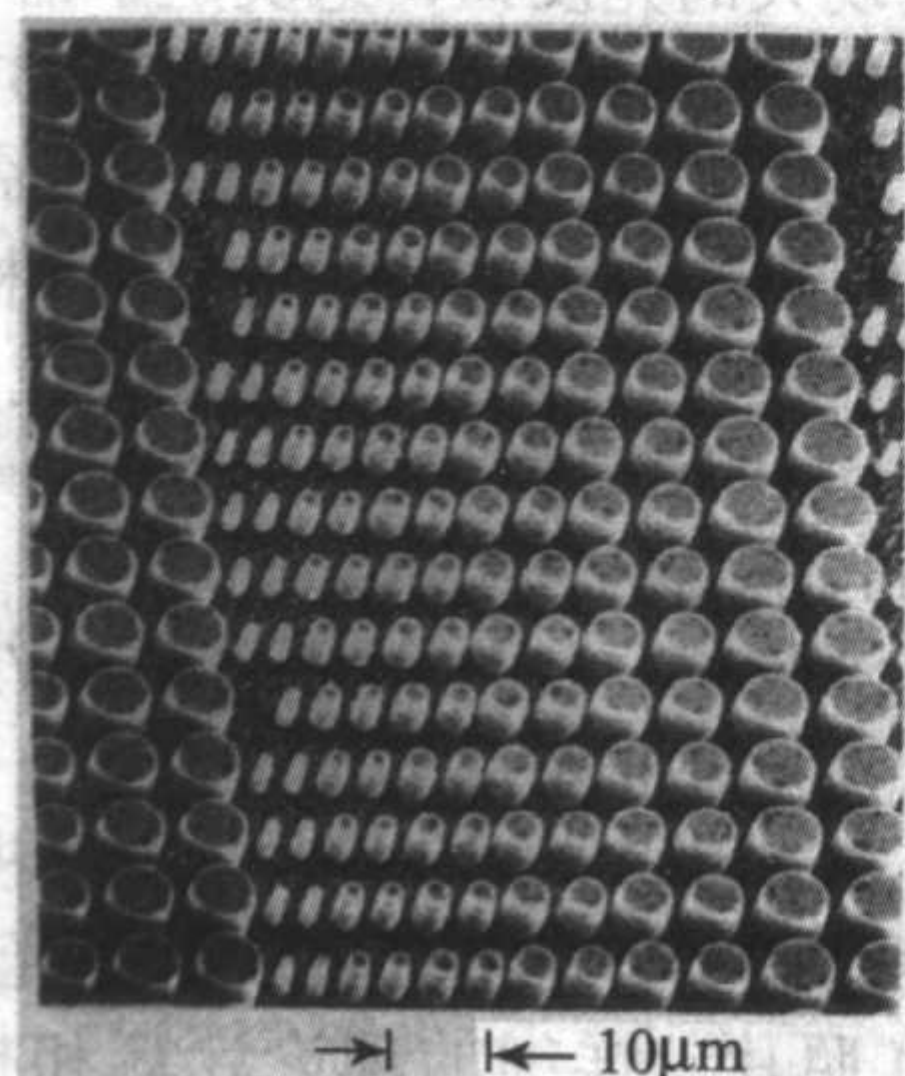


图 7.7-32 1989 年贝尔实验室研制的低阈值电流 VCSEL 器件的 SEM 照片 (VCSEL 器件最大直径为  $5\ \mu\text{m}$ )

### 3.1 VCSEL 结构

VCSEL 激光原理和普通边发射激光器是一样的, 只不过 VCSEL 有特殊的谐振腔结构, 因此其激光条件和激光特性与普通边发射激光器的有很大不同。图 7.7-33 是最常见的 VCSEL 结构示意图, 两个平行反射镜夹着一个很薄的有源区。VCSEL 谐振腔是沿着电流方向与表面垂直的, 而不像常规边发射激光管那样与电流方向垂直。与横向尺寸相比, VCSEL 的有源区长度非常短。有源区两边的反射镜由交替四分之一波长厚的高折射系数材料和低折射系数材料多层膜构成。如果两种材料的折射系数和厚度满足以下条件

$$n_1 d_1 + n_2 d_2 = \lambda/2 \quad (7.7-18)$$

这种介质反射镜就会对自由空间波长为  $\lambda$  的光进行选择性反射。由于光是被类似光栅的折射率周期结构反射的, 这种介质反射镜实质上是一个分布布拉格反射镜 (DBR)。上式中波长的选择要与有源区光增益一致。在两个布拉格反射镜的限制下, 光场在有源层形成驻波。选择有源层的厚度使得驻波在有源层中心达到最大值, 这样光场与有源层的交叠才

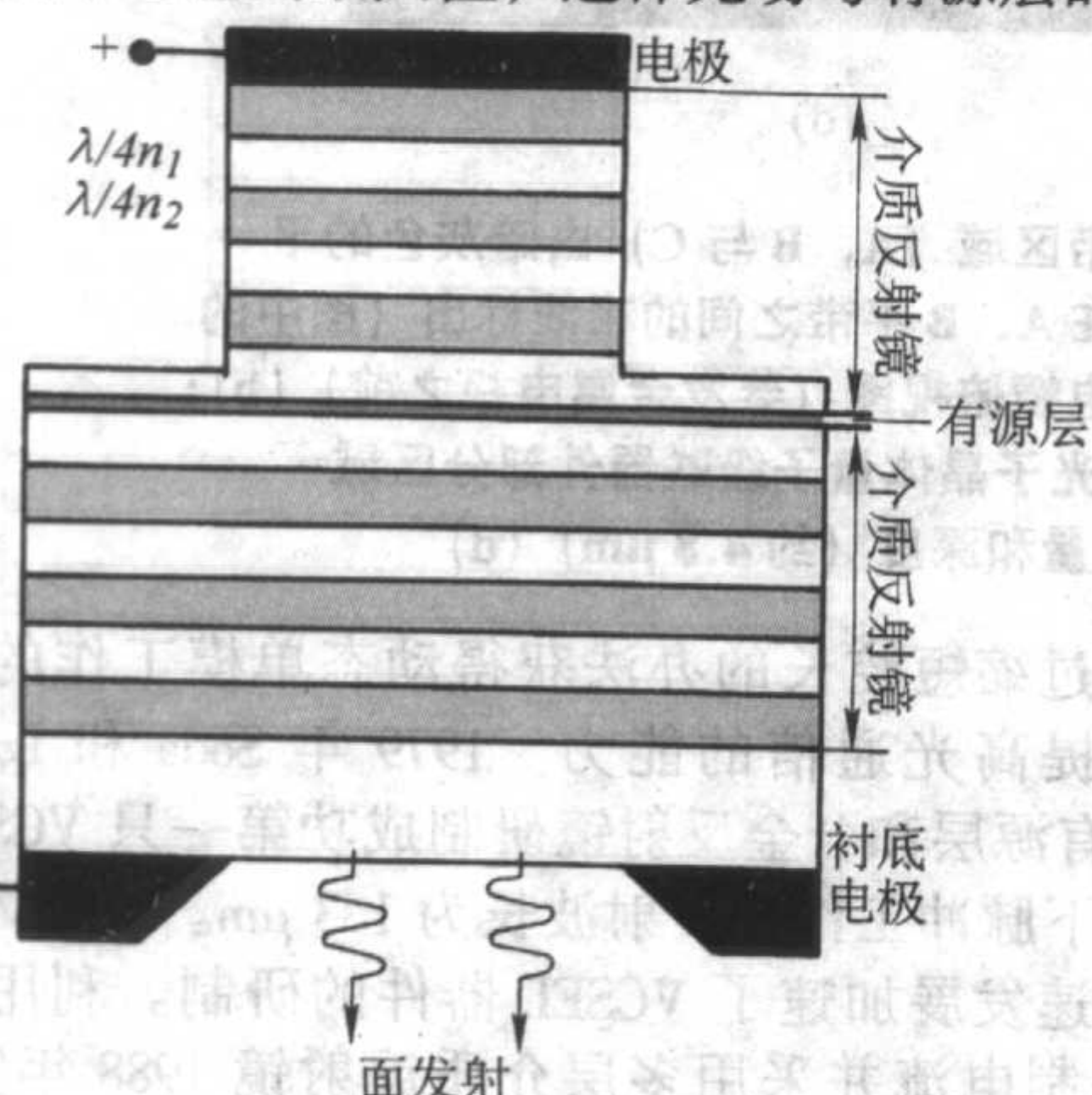


图 7.7-33 垂直腔面发射激光器的结构示意图

能达到最大, 量子阱的增益得到最有效的利用。

VCSEL 基本结构与量子阱边发射激光器是一样的, 只不过 VCSEL 谐振腔极短, 并且与量子阱平面垂直。由于短光腔减小了有源区的增益, 通常要求 DBR 有很高的反射率 (高于 99.9%) 才能保证激射, 这就要求介质反射镜有 20~30 个周期。另外, 电子和空穴高效注入有源区对于器件的性能影响也非常大。极限阈值电流则取决于有源区体积以及光场的限制及其与有源区的重叠程度。这些都取决于材料、器件结构设计等方面的选择。

面发射激光器与边发射激光器结构参数的比较由表 7.7-3 给出, 可以看到两种器件最主要的差别在于 VCSEL 短的谐振腔长及其垂直表面的取向, 这个特点决定了 VCSEL 的诸多优异性能: 短光腔导致大的纵模间距, 可在较宽的温度范围内实现单纵模工作, 动态调制频率高; 腔体积减小大大提高了自发辐射因子; 小发散角和圆形对称的远、近场分布使其与光纤的耦合效率大大提高; 可以在片测试, 极大地降低了开发成本; 出光方向垂直衬底, 可实现高密度二维面阵的集成; 制造工艺与发光二极管兼容, 因此大规模制造成本很低。

表 7.3-3 边发射激光器和面发射激光器的参数对比

| 参数         | 边发射激光器                                  | 面发射激光器                                |
|------------|---|---------------------------------------|
| 有源层厚度      | 10 nm 0.1 $\mu\text{m}$                 | 8nm 0.5 $\mu\text{m}$                 |
| 有源层面积      | 3 $\mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$ | 5 $\mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ |
| 有源区体积      | 60 $\mu\text{m}^3$                      | 0.07 $\mu\text{m}^3$                  |
| 腔长         | 300 $\mu\text{m}$                       | $\approx 1\ \mu\text{m}$              |
| 反射率        | 0.3                                     | 0.99 ~ 0.999                          |
| 光限制        | $\approx 3\%$                           | $\approx 4\%$                         |
| 横向光限制      | 3% ~ 5%                                 | 50% ~ 80%                             |
| 纵向光限制      | 50%                                     | 2 × 1% × 3 (3QWs)                     |
| 光子寿命       | $\approx 1\ \text{ps}$                  | $\approx 1\ \text{ps}$                |
| 低电流注入时弛豫频率 | < 5 GHz                                 | > 10 GHz                              |

为了提高电流注入效率, 有必要对电流的空间分布进行限制。另外, 在 VCSEL 器件中对光场进行限制, 以减小光散射损失, 增大光场与增益区的重叠, 这对于提高 VCSEL 器件的性能也是非常关键的。因此, 实际的 VCSEL 器件除了对 DBR 反射镜有较高的要求外, 在 VCSEL 结构设计中还需要考虑对电流和光的空间限制。下面介绍实际 VCSEL 器件采用的四种基本结构, 如图 7.7-34 所示。

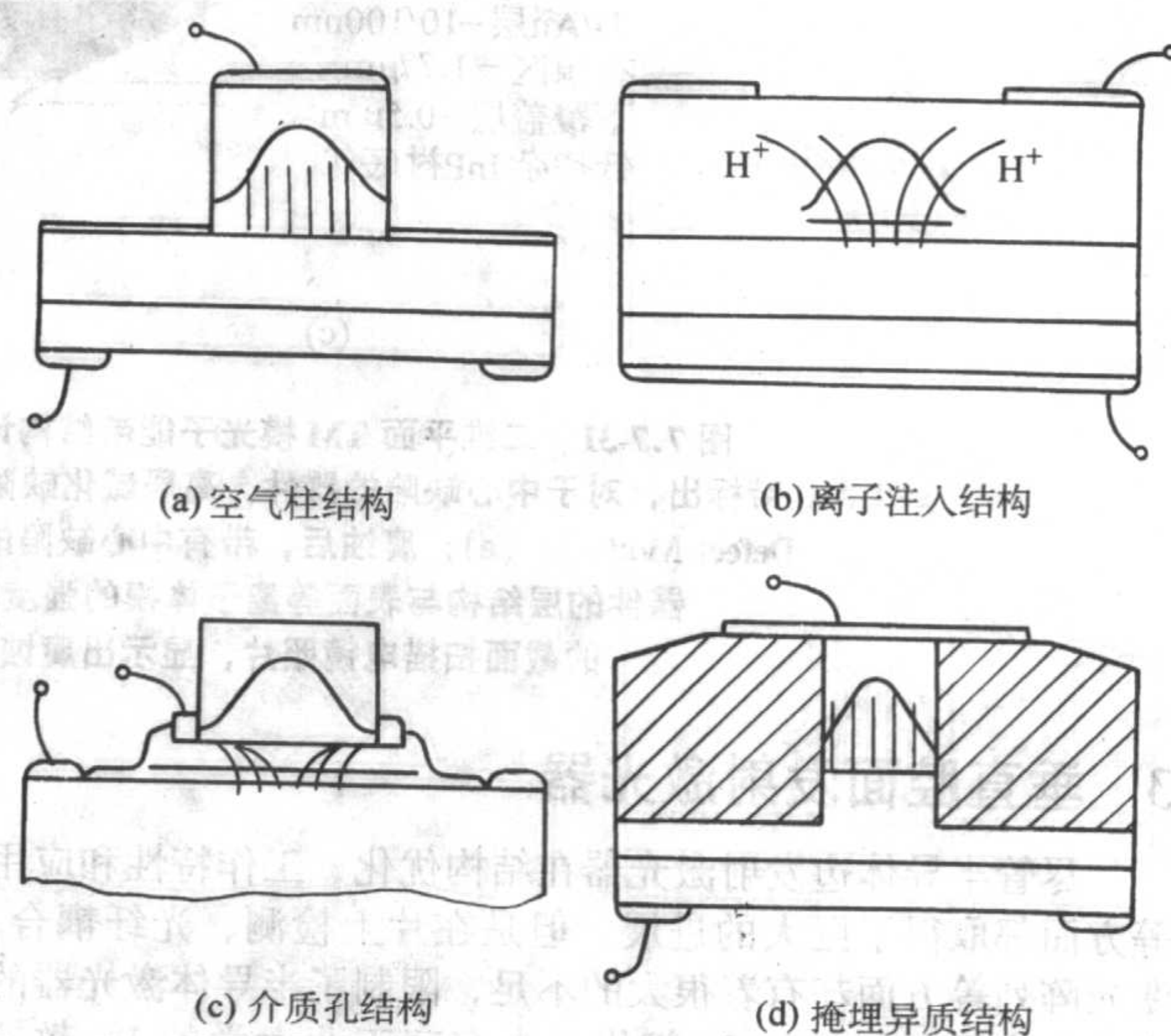


图 7.7-34 四种 VCSE 基本结构的示意图



### 3.1.1 空气柱结构

空气柱,也称为刻蚀平台。利用光刻等技术刻蚀出采用二维圆形或者方形平台,平台底部一般正好处于有源区上方,以尽量减小载流子的表面复合,从而实现电流限制。这种方法制作简单,可以顶部或底部出光,有利于电极制备和减小电极电阻,还可通过键合技术与其他器件和结构连接起来。刻蚀表面会引发载流子表面复合以及光损耗。另外,上DBR反射镜中异质结等效电阻较大,需要采用渐变DBR的结构。对于横向尺寸较大的器件,由于空气和半导体之间的折射率差( $\Delta n=2$ )较大,有可能出现多模激射。

### 3.1.2 离子注入结构

利用平面质子( $H^+$ )注入产生一个绝缘层从而使得电流在所需要的空间中流动。平面结构有利于制备大面积电极,从而获得较小的接触电阻。这种结构可以实现顶部或者底部出光。这种方法制作工艺非常简单,热阻较小,大多数商业器件都采用这种方法。这种结构的主要缺点是折射系数差很小,无法实现很好的光限制,因此器件阈值电流通常较大。另外一个缺点是离子注入孔相对有源区的位置很难控制。注入过深会导致严重的载流子非辐射复合损失,注入过浅则导致电流的横向扩展。

### 3.1.3 介质孔结构

可以选择氧化高铝组分的AlGaAs层来制备绝缘层。这种结构可以同时提供载流子和光场的横向限定,同时又不在于有源区引入非辐射复合中心,因此器件阈值电流较低。这种结构是目前VCSEL器件中最成功和应用最广的结构。

### 3.1.4 掩埋异质结

这种VCSEL结构采用宽带隙材料来掩埋含有有源区的台面从而形成对电流的限制。周围区域的折射系数可以比较小,形成一种折射率导引的结构。这是一种可实现电流限制和光限制的理想结构之一。该结构的主要问题来自材料二次外延带来的工艺问题,例如沾污、载流子阻塞、高铝组分材料上二次外延生长等,因此这种结构器件的寿命有待提高。

## 3.2 VCSEL 基本特性

### 3.2.1 DBR 反射镜和 VCSEL 谐振腔

DBR由 $\lambda/4$ 厚度的高折射率和低折射率材料交替组成,通常每个DBR反射镜包含由20个周期或更多。从腔内往外观察,上DBR和下DBR结构中的第一层材料必须具有低折射率。图7.7-35中的粗线是理论计算得到的20对 $\lambda/4$ -GaAs/AlAs DBR反射镜的反射率和反射相位随波长的变化。可以看到,围绕中心波长的光谱波段出现了一个高发射率平台,通常称为截止带(stop band)。该平台宽度 $\Delta\lambda_c$ 可以用以下公式估计

$$\Delta\lambda_c \approx \frac{2\lambda\Delta n}{\pi n_g} \quad (7.7-19)$$

式中, $\lambda$ 是中心波长; $n_g$ 是中心波长处光的群折射率; $\Delta n$ 是DBR反射镜两种材料的折射率差。对于GaAs/AlAs材料,折射率差为0.56,1 $\mu m$ 处群折射率约为3.6,因此公式(7.7-19)估计的截止带宽约为100 nm,与图7.7-36的计算结果是一致的。

图7.7-35中的细线是计算得到的GaAs/AlAs VCSEL结构的反射率和反射相位。上下DBR反射镜均由20周期的 $\lambda/4$ -GaAs和AlAs构成,谐振腔是 $\lambda/2$ 厚的GaAs层。在腔模位置出现了一个很尖锐的反射凹坑,反射相位响应地出现一个微分结构。由于两个DBR的作用,高反射平台比单个DBR反射镜的更锐一些。

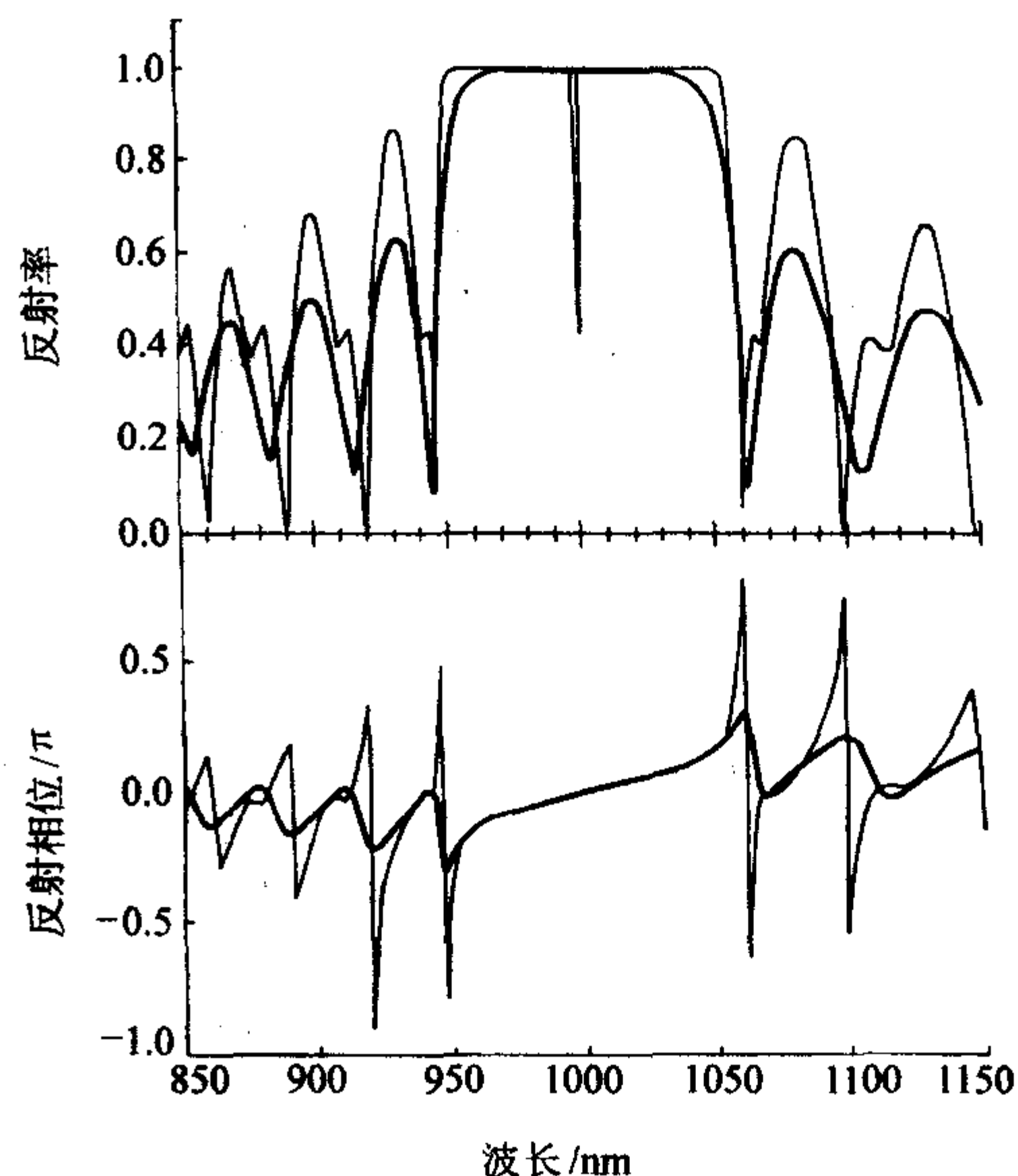


图 7.7-35 GaAs/AlAs DBR 反射镜 (粗线) 和 VCSEL (细线) 的反射率和反射相位随波长的变化

中心波长为 1 000 nm, DBR 反射镜和 VCSEL 中上下 DBR 反射镜的 GaAs/AlAs 对数均为 20 对。VCSEL 结构中, 两个 DBR 反射镜之间是  $\lambda$  厚的 GaAs

### 3.2.2 激射特性

根据 DBR 反射镜的频移特征,可用有效反射镜模型来表征 DBR 乃至整个 VCSEL 的光学特性。在有效反射镜模型中 VCSEL 可以等价于一个有效腔长  $L_{eff}$  的标准 F-P 谐振腔,其前后镜反射率及反射相移分别等于上下 DBR 的反射率及反射相移。有效腔长取决于腔模波长和 DBR 镜中材料的折射率差, DBR 界面平整度和占空比等都会影响到有效腔长。有效反射镜模型中 VCSEL 激射的相位条件和振幅条件分别表示为

$$2\beta L_{eff} = 2m\pi \quad (7.7-20)$$

$$\Gamma g_{th} = \frac{1}{2L_{eff}} \ln \frac{1}{R_1 R_2} + \langle \alpha_i \rangle \quad (7.7-21)$$

式中, $g_{th}$ 是阈值增益系数; $\langle \alpha_i \rangle$ 是腔内等效损耗,包括本征吸收,源区内外的吸收损耗,衍射损耗等; $\Gamma$ 为有源区在腔内光场中的限制增强因子: $\Gamma = \Gamma_l \Gamma_t$ 。 $\Gamma_l$ 为纵向光场限制因子,器件横向尺寸较大时等于1。 $\Gamma_t$ 为纵向光场限制因子,考虑纵向光场分布驻波效应时 $\Gamma_t = \zeta d / L_{eff}$ , $\zeta$ 为驻波增强因子, $d$ 为有源区厚度。阈值电流密度可以表示为

$$J_{th} = \frac{\alpha N_{th}}{\tau_{sp}} = \frac{\alpha B_{eff}}{\eta_i} \times \frac{1}{A_0} \left( \alpha_{in} + \alpha_{ex} + \frac{L-d}{d} \alpha_{ex} + \frac{1}{2d} \ln \left( \frac{1}{R_1 R_2} \right) + \alpha_d \right) \quad (7.7-22)$$

式中, $\tau_{sp}$ 为载流子自发发射寿命; $\eta_i$ 为内量子效率; $B_{eff}$ 是有效辐射复合系数。对于有源区半径为 $a$ 的器件,阈值电流为 $I_{th} = J_{th} \pi a^2 + I_{le} + I_{le}$ ,其中 $I_{le}$ 为漏电流, $I_{le}$ 为横向扩散电流。器件的斜率效率(外微分量子效率)为

$$\eta_d = \eta_i \frac{\ln R_1 R_2}{\ln R_1 R_2 - 2 \langle \alpha_i \rangle L_{eff}} \quad (7.7-23)$$

根据以上公式要实现极低阈值电流密度可适当增加量子阱数目,并且 DBR 反射率应尽量高。但是 DBR 反射率增高同时导致激光器的外微分量子效率下降。DBR 反射率对降低阈值电流密度和提高输出功率存在着优化值,一般在99%~99.5%之间,设计时根据具体要求适当选取。

VCSEL 器件横向尺寸越小,阈值电流也就越低。但器件直径与激射波长可以相比拟时,衍射损耗就变得非常大,导致阈值电流反而升高。因此器件横向尺寸对于降低阈值电流



也有一个最佳值。如果腔模波长  $\lambda \geq 1 \mu\text{m}$ , 则最佳横向尺寸一般在  $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 。

### 3.2.3 横模特性

横模数目和波长位置取决于光场横向限制尺寸以及折射率差的大小。限制孔径大的 VCSEL 容易引起多个高阶横模同时激射。对于质子轰击和侧向选择氧化 VCSEL, 形成的光场限制结构应分别小于  $8 \sim 10 \mu\text{m}$  和  $2 \sim 4 \mu\text{m}$  才能保证器件只有基横模工作。但限制孔径小的器件空间增益和辐射模式场分布的交叠量会减小, 使得效率降低。高阶横模的光损耗对于尺寸更为敏感, 通常光损耗会更高一些。因此, 虽然器件的横向尺寸达到了数个微米, 但是仍旧可能只有单横模激射。

VCSEL 在注入电流引发基横模激射以后, 激射光场的分布以及温度场分布也会使注入载流子的空间分布发生变化。比如空间烧孔现象是由于有源区中心区域光场较强, 载流子消耗更厉害, 导致模式增益的严重下降。为了抑制空间烧孔, 提高 VCSEL 单模输出功率, 应使注入电流趋于均匀分布, 甚至提高中心区域的注入电流比。如利用选择氧化形成尽量靠近有源区的电流限制层, 以提高电流注入效率。还可以设计有源区上方的导电层横向电阻尽量小, 而纵向电阻稍大, 以使注入电流在有源区均匀分布。

### 3.2.4 纵模特性

根据等效腔长  $L_{\text{eff}}$  和模式群折射率  $n_g$ , 纵模间隔可以表示为  $\Delta\lambda_m = \frac{\lambda^2}{2L_{\text{eff}}n_g}$ 。VCSEL 谐振腔长一般小于几个微米, 因此纵模间距非常宽。对于  $980 \text{ nm}$  波段  $1\lambda$  腔结构  $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$  的 VCSEL, 纵模间隔可达  $109 \text{ nm}$ 。极宽的纵模间隔意味着主模和相邻纵模的增益系数差别很大, 相应的 VCSEL 具有高的主边模抑制比, 可以实现稳定的动态单纵模工作。对腔长小于  $10 \mu\text{m}$  的  $\text{GaAs}/\text{GaAlAs}$  VCSEL 研究的结果表明, 相邻模式增益差为几十厘米, 在  $I/I_{\text{th}} > 1.5$  时仍具有大于  $30 \text{ dB}$  的边模抑制比。

### 3.2.5 微腔中辐射复合

两个 DBR 反射镜构成的一个平面微腔对腔体中有源区的辐射复合速率有着重要影响。微腔中辐射复合速率满足公式

$$\frac{1}{\tau_{\text{sp}}} = \frac{\alpha_{\text{WC}}}{\tau_{\text{sp},0}} + \frac{1}{\tau_{\text{sp},0}} \times \frac{2\omega^2(c/n)^3}{\omega_0^4 V} \times \frac{\left(\gamma + \frac{\omega_0}{Q_0}\right) \exp(-(x^2 + y^2)/w_0^2)}{(\omega_0 - \omega)^2 + \left(\frac{\gamma}{2} + \frac{\omega_0}{2Q_0}\right)} \quad (7.7-24)$$

式中,  $\tau_{\text{sp},0}$  是无微腔时的自发发射寿命;  $V$  为模式体积, 由  $V = \pi w_0^2 L_z$  给出;  $\omega$  是有源区发光频率;  $\omega_0$  是微腔的谐振频率 (腔模);  $\gamma$  是环境耦合导致的有源区退相速率,  $\omega_0/Q_0$  是腔模光子的逃逸速率, 腔的基模具有高斯分布,  $\alpha_{\text{WC}}$  是一个小于 1 的波导耦合因子。根据式 (7.7-24) 可知, 当腔模频率与有源区发光频率共振时, 辐射复合速率将会得到大大增强。增加的程度取决于腔模体积  $V$  和微腔的品质因子  $Q_0$ , 减小腔模体积, 增大微腔品质因子可以加快辐射复合速率。

### 3.2.6 偏振特性

VCSEL 输出光的偏振方向取决于晶体中的双折射。双折射使得不同偏振方向的出射光具有不同的频率, 两个偏振光的频率差取决于双折射大小。VCSEL 的增益谱宽大约为  $50 \text{ nm}$ , 波长不同的两个偏振光其增益也不相同。具有较大增益的偏振光将首先激射, 增益较小的偏振光被抑制。随着注入电流的增加, 载流子密度和腔体温度发生变化, 导致增益谱和谐振波长发生变化。当增益谱和谐振腔长的变化导致两偏振模的相对增益发生变化时, 出射光的偏振方向就会发生改变。这种偏振不稳会在偏振敏感的光电子器件中产生噪声, 影响系统的性能。一种解决办法是在其中一个 DBR 反射镜上

增加光栅结构, 另外也可采用高指数面衬底或者量子线有源区, 从而使得两个方向上的光学增益产生较大的差异。

### 3.2.7 动态和噪声特性

VCSEL 器件在数据传输系统中的应用取决于光源的动态和噪声特性。这些特性一般而言可以从描述激光腔中电子和光子相互作用的速率方程分析中得到。动态行为很容易从小信号电流调制传输方程推算得到, 噪声特性则源于自发发射, 速率方程中载流子和光子之间的朗之万 (Langevin) 作用力描述了自发发射的统计性质, 通常会给出一个相对噪声谱。

激光器动态特性分析最常用的分析模型中包含了三种粒子之间的相互作用 (图 7.7-36): 量子阱和势垒层中载流子  $n_w$  和  $n_b$ , 谐振腔中光子密度  $N$ , 三种粒子的空间体积分别记为  $V_w$ ,  $V_b$  和  $V_p$ 。对于单模工作的激光器, 量子阱和势垒层中载流子和光子的速率方程由以下方程决定

$$\frac{dn_b}{dt} = -\frac{n_b}{\tau_s} + \frac{n_w}{\tau_e} \times \frac{V_w}{V_b} + \frac{\eta_1 I}{qV_b} \quad (7.7-25a)$$

$$\frac{dn_w}{dt} = -\frac{n_w}{\tau_{\text{sp}}} - \frac{n_w}{\tau_e} + \frac{n_b}{\tau_s} \times \frac{V_b}{V_w} - \frac{v_g \zeta g(n_w) N}{1 + \epsilon N} + F_n(t) \quad (7.7-25b)$$

$$\frac{dN}{dt} = \gamma_{\text{sp}} \frac{V_w}{V_p} \times \frac{n_w}{\tau_{\text{sp}}} - \frac{N}{\tau_p} + \frac{V_w}{V_p} \times \frac{v_g \zeta g(n_w) N}{1 + \epsilon N} + F_N(t) \quad (7.7-25c)$$

式中,  $\tau_s$  为量子阱俘获载流子时间;  $\tau_e$  为载流子热逃逸出量子阱的时间;  $\tau_{\text{sp}}$  为量子阱中载流子自发发射寿命;  $\tau_p$  为光子寿命;  $v_g$  为光子群速度;  $\zeta$  为驻波增强因子;  $g(n_w)$  是量子阱增益, 与阱中载流子密度有关;  $F_n(t)$  和  $F_N(t)$  是阱中载流子和光子受到的朗之万力。考虑到增益饱和, 受激发射项引入  $1/(1 + \epsilon N)$ ,  $\epsilon$  是增益抑制因子。光子速率方程中  $\gamma_{\text{sp}}$  相关项给出了自发发射对激射的贡献。由于  $\gamma_{\text{sp}}$  远小于 1, 在高于阈值电流时, 该项可以忽略。而载流子浓度相关的增益可以近似为  $g(n_w) = g_0 \ln(n_w/n_{w0})$ 。

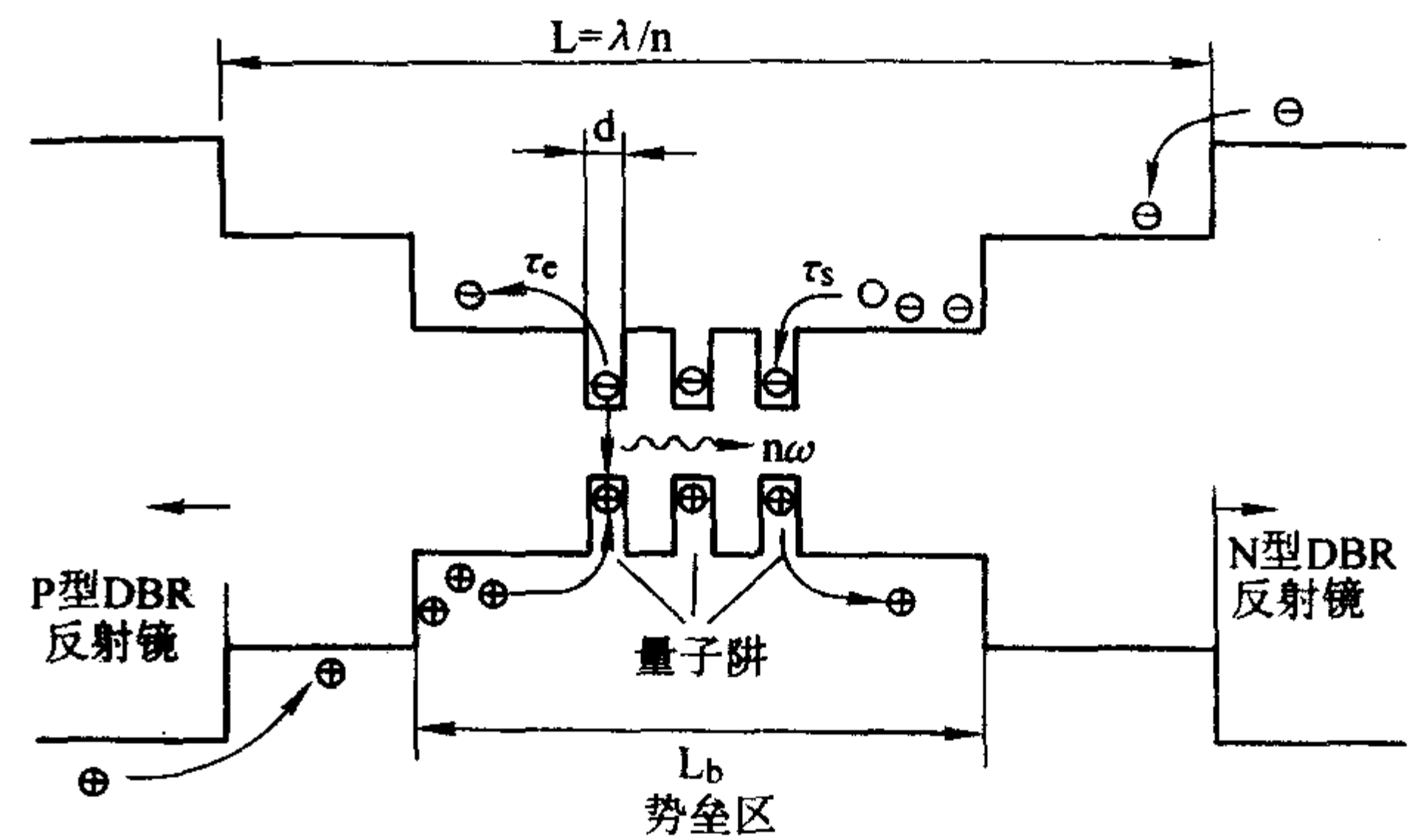


图 7.7-36 VCSEL 有源区的动力学模型

载流子注入有源区, 而后扩散进入量子阱或者从量子阱中热逃逸

在小信号电流调制条件下, 电流调制到光功率的传递函数为

$$M(v) = \frac{\Delta \tilde{N}(v)}{\Delta i/q} = \frac{1}{1 + 2\pi i v} - \frac{A}{4\pi^2 (v_r^2 - v^2) + 2\pi i v \gamma'} \quad (7.7-26)$$

其中各参数定义如下, 振幅因子  $A = \frac{v_g \zeta A_0 N_0}{V_p \chi (1 + \epsilon N_0)}$ , 衰减

因子  $\gamma = \frac{1}{\chi \tau_{\text{sp}}} + \frac{v_g \zeta A_0 N_0}{\chi (1 + \epsilon N_0)} + \frac{\epsilon N_0}{\tau_p (1 + \epsilon N_0)}$ , 谐振频率  $v_r \approx \frac{1}{2\pi} \sqrt{A \frac{V_p}{\tau_p}}$ , 以及传递因子  $\chi = 1 + \tau_s/\tau_e$ 。衰减因子和谐振



频率满足关系  $\gamma = Kv_r^2 + \frac{1}{\chi\tau_{sp}}$ , 其中  $K = 4\pi^2 \left( \tau_p + \frac{\epsilon\gamma}{v_g \zeta A_0} \right)$ 。  
由式 (7.7-26) 决定的最大 3 dB 调制带宽为

$$\nu_{\max} = \frac{2\sqrt{2}\pi}{K} \quad (7.7-27)$$

它给出了无寄生效应时激光器的本征调制上限。图 7.7-37 是一个 850 nm 单模 VCSEL 在信号调制下的响应曲线。该器件具有一个直径 20  $\mu\text{m}$  的平台, 其有源区直径为 3  $\mu\text{m}$ 。当电流为阈值电流的 2.8 倍时, 3 dB 调制带宽达到 12 GHz。光滑曲线是模拟结果, 计算表明寄生效应对该器件的影响可以忽略不计。

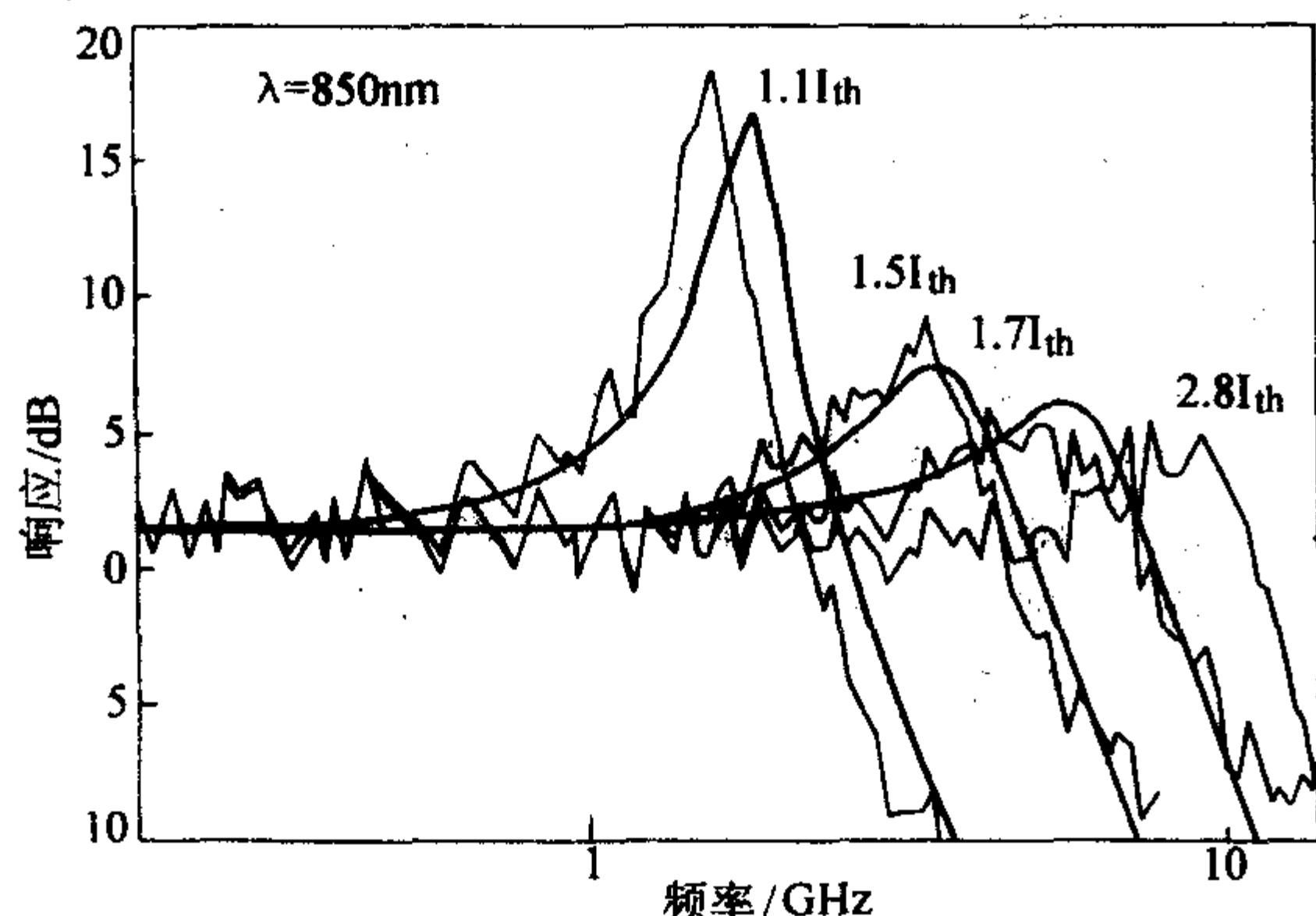


图 7.7-37 一个单模氧化 VCSEL 在不同注入电流下的频率传输曲线

光滑曲线是根据公式 (7.7-26) 的模拟结果, 计算中假设  $2\pi\nu_r \ll 1$

器件的相对强度噪声 (RIN) 谱由下式给出

$$RIN(\nu) = A^* \frac{4\pi^2 \nu^2 + \gamma^{*2}}{16\pi^4 (\nu_r^2 - \nu^2)^2 + 4\pi^2 \gamma^{*2} \nu^2} \quad (7.7-28)$$

式中,  $A^*$  是频率无关的一个常数;  $A^* = 2|\bar{F}_N(\nu)|^2 / \langle N \rangle^2 = 4R_{sp} / \langle N \rangle$ ; 修正衰减因子  $\gamma^* = 1/\chi\tau_{sp} + 4\pi^2\tau_p\nu_r^2$ 。如果  $\nu_r$  较小,  $\gamma^* \approx 1/\chi\tau_{sp}$ , 在电流小于阈值、频率低于谐振频率条件下, 可以得到  $RIN(\nu) \propto \langle N \rangle^{-3} \propto \langle P \rangle^{-3}$ 。如果  $\nu_r$  较大, 且电流高于阈值, 则有  $RIN(\nu) \propto \langle N \rangle^{-1} \propto \langle P \rangle^{-1}$ , 具有泊松分布。

### 3.3 各类 VCSEL

图 7.7-38 给出了可用于 VCSEL 器件研制的材料体系及其波长范围。值得说明的是, 采用 InGaAs/GaAs 量子点为有源层的量子点 VCSEL, 其激光波长可以拓展到 1.3  $\mu\text{m}$ 。

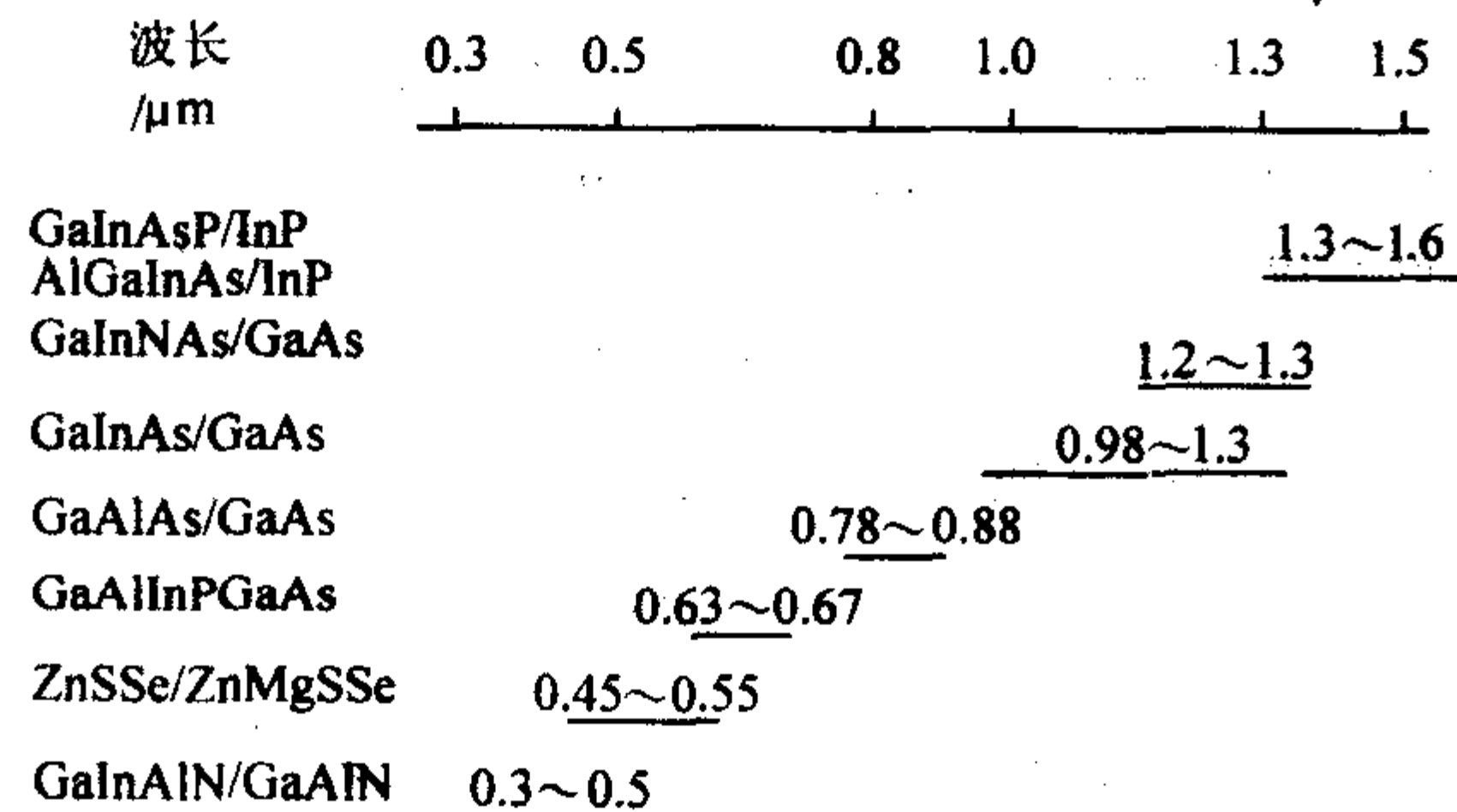


图 7.7-38 可用于 VCSEL 器件研制的材料体系及其波长范围

#### 3.3.1 长波长 VCSEL

1.3  $\mu\text{m}$  和 1.55  $\mu\text{m}$  的 VCSEL 器件在平行光技术方面有重要应用价值, 可以大大提高信息传输容量。然而边发射激光器中最常用的 GaInAsP/InP 材料体系在研制 VCSEL 器件时会遇到几个重要的困难: ①俄歇复合和价带间吸收严重; ② GaInAsP 和 InP 的折射系数差比较小, 不适合制备布拉格反

射镜; ③导带带阶小。为了解决这些问题, 发展了多种反射镜技术。一种是半导体和介质膜构成的反射镜: 采用具有良好热导性能的 MgO/Si 反射镜, 研制成功了第一只 1.3  $\mu\text{m}$  室温连续工作的 VCSEL, 采用  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  反射镜可以得到更好的结果。另外一种办法是将 GaInAsP/InP 有源区键合到 GaAs/AlAs 反射镜, 制得的 1.5  $\mu\text{m}$  VCSEL 的连续阈值电流可小到 0.8mA, 最高工作温度可达 69 $^\circ\text{C}$ 。然而键合中晶片损耗可能构成低成本商业化的瓶颈。

采用 GaInNAs/GaAs 体系可以避免 GaInAsP 所遇到的困难。当 N 组分提高到 5% 时, 该材料体系的发光波长可覆盖 1.3~1.55  $\mu\text{m}$  的光通信波长范围。特别是该体系可采用 GaAs/AlAs 布拉格发射镜, 也可采用 AlAs 选择氧化技术来提高器件性能。2000 年美国 Sandia 国家实验室报道了室温连续激光的 GaInNAs 量子阱 VCSEL, 激光波长 1.3  $\mu\text{m}$ 。然而 1.3  $\mu\text{m}$  VCSEL 仍然要面对提高输出功率和使用寿命等诸多问题。

另外, 由于应变得以部分弛豫, InGaAs/GaAs 量子点的发光波长可拓展到 1.3  $\mu\text{m}$ , 因此用 InGaAs/GaAs 量子点为有源区的量子点 VCSEL 也同样引起了人们的极大兴趣。参见 3.3.5 小节。

#### 3.3.2 中波长 VCSEL

GaAs 基上的 InGaAs/GaAs 量子阱可以发射波长为 1  $\mu\text{m}$  左右的光, 具有很高的激光增益, 用 GaAs/AlAs 多层反射镜可研制出 0.98  $\mu\text{m}$  的 VCSEL。采用氧化物对电流和光进行限制, 这种器件的阈值电流可以低到亚毫安量级。在这里, 氧化物光孔的作用非常关键。由于氧化物的折射系数较低而中心窗口的折射系数较高, 氧化物光孔起到了聚光透镜的作用, 可以把光聚集在中心轴, 从而减小衍射损失。如果采用氧化物 DBR 同时对电流和光进行限制, 可解决载流子的表面复合和光散射问题, 器件室温连续工作情况下的最低阈值电流可达到 91  $\mu\text{A}$ , 甚至低到 8.5  $\mu\text{A}$ 。

在输出功率方面, 大尺寸 VCSEL 结构可以输出 200 mW。1000 只 VCSEL 构成的二维阵列可以实现 2W 的连续输出。在低功耗器件方面, 在 1 mA 驱动电流下可实现高速调制, 这对于 > 10 Gb/s 传输速率或者 1 Gb/s 的零偏压工作的低功耗光互连应用是非常重要的。可以说这种面发射激光器已经达到了一个新台阶, 已经展示了超低功耗以及在光互连方面的可实用性。

#### 3.3.3 近红外和红光 VCSEL

0.85  $\mu\text{m}$  GaAs/AlGaAs VCSEL 是最先实现室温连续工作的垂直腔面发射激光器。GaAs/AlGaAs VCSEL 可采用几乎与 GaInAsP/InP 激光器完全相同的圆形掩埋异质结构。为了减小阈值电流, 采用选择回融法 (selective meltback method) 对有源区载流子进行限制。1991 年实现了室温连续激光, 最小阈值电流为 20 mA, 最大连续输出功率为 2 mW。观察到了稳定的单模工作, 阈值电流以上时光谱线宽小于 0.1 nm (仪器分辨所限)。I/I<sub>th</sub> = 1.25 时边模抑制比达到了 35 dB, 完全可以与设计完好的 DBR 或 DFB 单模激光器相媲美。低于 10 mA 的阈值电流以及 10 mW 输出均已实现。实验演示功率转换效率可达 57%。由于成熟的 GaAs 和 AlGaAs 材料外延生长和器件制备工艺, 该类 VCSEL 最先得到商业应用。

在 GaAs 量子阱中添加 Al 元素可以使量子阱发光波长变短。虽然 AlGaAs 具有波长短于 640 nm 的直接带隙, 然而载流子往非直接带的转移以及 Al 带来的非辐射复合中心使得波长短于 780 nm 的量子阱激光器性能都很差。对于可见光波段 (< 700 nm), AlGaInP/GaAs 体系比 AlGaAs/GaAs 更优越一些。这种材料体系中可以采用完全无铝的 GaInP 量子阱作为发光有源区。室温工作的 AlGaInP/GaAs 可发射 0.63~0.67  $\mu\text{m}$  之间的红光, 阈值电流一般都处于亚毫安培量级,



可作为第一代 DVD 激光光源。

### 3.3.4 绿光、蓝光和紫外光 VCSEL

可见光 VCSEL 在光盘和显示应用中非常重要,尤其是红、绿和蓝光 VCSEL 可以提供更宽广的技术应用。目前人们正在努力研制绿光到紫外光的面发射激光器,完善和建立有关器件工艺,如腐蚀、表面钝化、衬底制备、金属化、电流限制工艺等。已经有一些光泵浦的实验报道。

### 3.3.5 量子点 VCSEL

预计集量子点和微腔两者优势于一身的量子点 VCSEL 比量子阱 VCSEL 有更低的阈值电流密度,有更好的温度稳定性。当腔模与量子点的增益尖峰完全重合时,由于只有有限的共振模式存在于微腔,将可以获得非常低的阈值电流。另一方面,小有源区又会有效地抑制实际量子点的非均匀展宽,导致增益增加,这又非常有利于量子点 VCSEL 的激射。然而由于实际量子点不可避免的尺寸不均匀性以及较低的面密度 ( $< 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ),量子点有源区的基态模式增益总是远小于量子阱有源区的,这是量子点 VCSEL 的一个严重限制。另外,有源区量子点发光波长的温度稳定性敏感依赖于量子点面密度、尺寸分布、载流子束缚能以及激光器结构。因此,只有在仔细优化整个器件结构的基础上才有可能研制成功量子点 VCSEL。

Saito 等首先演示了量子点 VCSEL 的电注入激射。他们

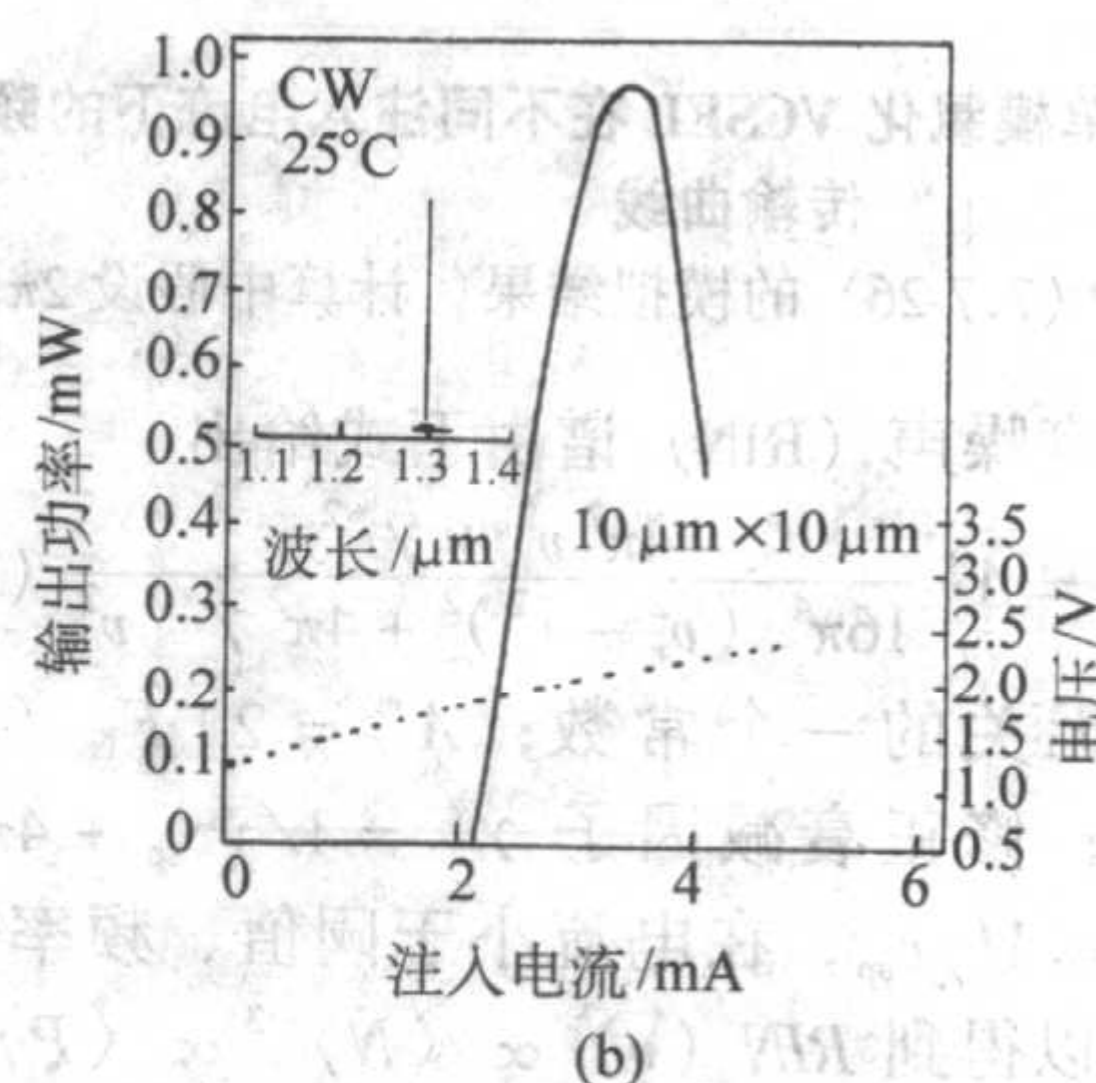
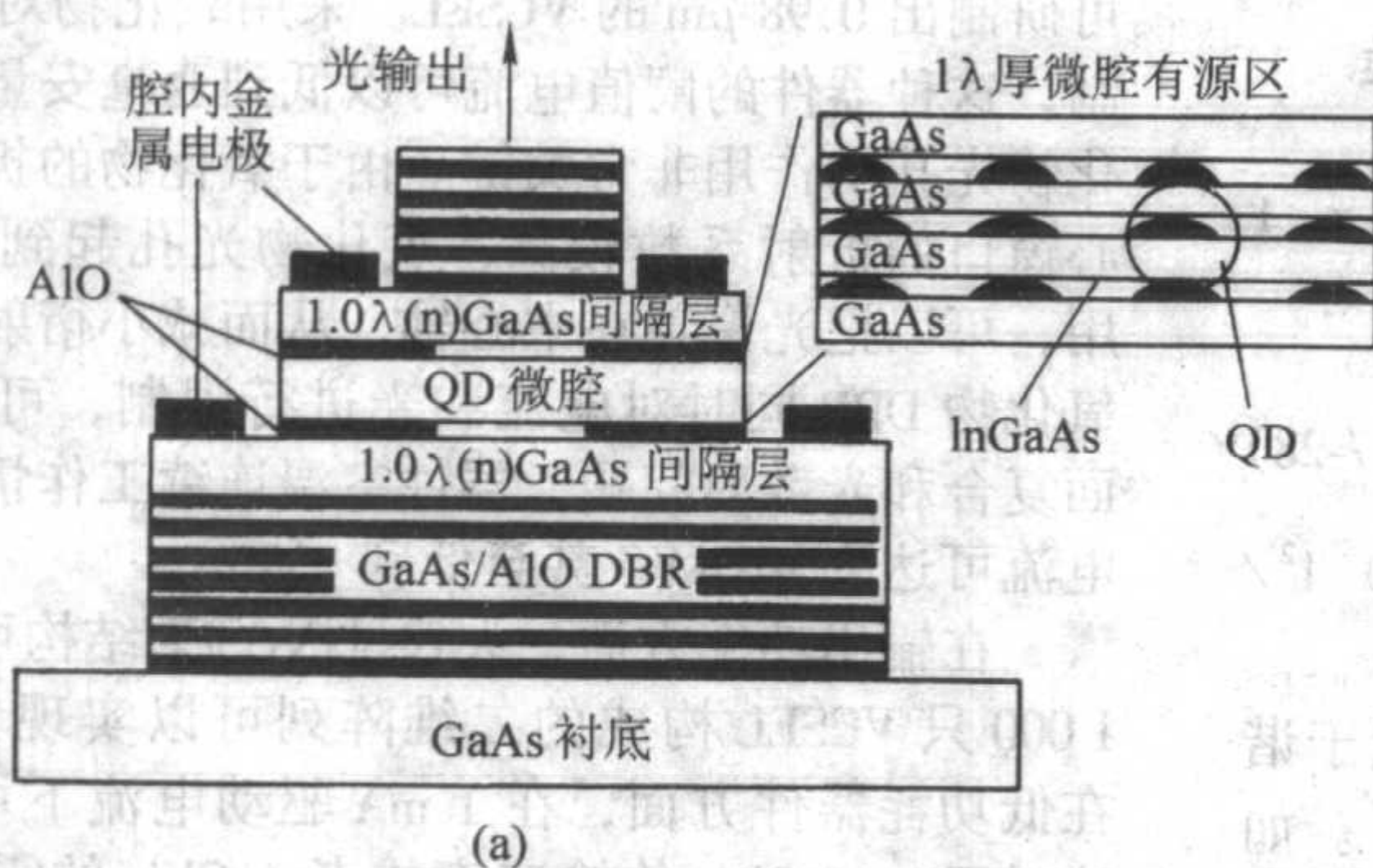


图 7.7-39 量子点垂直腔面发射激光器结构示意图 (a) 和连续输出功率曲线 (b)

图 b 中插图是室温下的激光光谱

## 4 量子点激光器

自从 1962 年在 GaAs 同质 pn 结上首次观察到低温 (4K) 激射以后,半导体激光器发展史上最重要的里程碑就是双异质结和电子以及光子分别限制概念的提出。此后人们不断地增强对载流子的空间限制,压缩电子态密度的能量分布范围,以期获得更加优异的器件性能。由于量子点所具有的分立能级,人们预期用量子点作为发光有源区的量子点激光器会具有比量子阱激光器更优越的性能。1982 年日本科学家明确指出量子点激光器具有较好的温度稳定性,从而引发科学界的注意。早期量子点激光器主要是利用 GaInAsP/InP 量子阱材料,通过全息光刻、腐蚀、二次外延 InP 等过程而获得的,但由于加工过程不可避免地引入损伤,这种量子点激光器的阈值电流通常都非常大。直到一种新的异质结材料——应变自组装量子点的出现,量子点激光器的研制才获得了突破,并激起了世界范围内的量子点材料和器件研究热潮。

### 4.1 量子点激光器的特性

与量子阱激光器相比,量子点激光器具有极低的阈值电流密度、极高的微分增益、极高的特征温度等优点。量子点激光器的这些优点可以用一个简单模型来进行讨论。根据

采用 10 层 InGaAs 量子点为量子点垂直腔面发射激光器的有源区,量子点的直径 28 nm,高度 3 nm;上、下 DBR 的对数为 14.5 对和 18 对。当腐蚀台面的面积为  $25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$  时,可实现室温连续激射,激射波长为 960 nm,阈值电流为 32 mA,激射来源于量子点中的激发态跃迁,而不是所期望的基态跃迁。

美国空军研究所 J.A.Lott 等采取了多种手段来保证量子点 VCSEL 器件的正常工作。①采用合金相分离技术制备发光波长为  $1.3 \mu\text{m}$  的 InAs 量子点。②应力缓解层技术:每层量子点用 5 nm 厚的  $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$  覆盖。由于 InGaAs 在生长方向上的晶格常数大于 GaAs,可有效缓解 InAs 量子点在生长方向上的应变,有利于长波长发光。③利用氧化技术获得折射率差异大的 GaAs/Al (Ga) O DBR 和限制电流注入及限制光波场区域的 Al (Ga) O 孔径。④利用腔内电极以避免 DBR 对注入电流的限制等等。利用这些手段他们研制出了第一个 GaAs 基  $1.3 \mu\text{m}$  室温脉冲激射的量子点 VCSEL (激光器结构如图 7.7-39 所示),器件的阈值电流为 1.8 mA (光孔为  $8 \mu\text{m} \times 8 \mu\text{m}$ ),几乎不随温度变化,量子微分效率最高达 41%。但器件在连续输出时很快就失效了,原因可能与较大的串联电阻引起器件过热有关。

Ustinov 等提出的模型,理想量子点激光器的光学增益  $g_{\text{QD}}$  与复合电流  $J_{\text{QD}}$  的关系可由下式给出

$$g_{\text{QD}} = g^{\text{sat}} \frac{J_{\text{QD}} - J_0}{J_0} \quad (7.7-29)$$

式中,  $J_0$  是量子点发生粒子数反转时所必需的电流密度,称为透明电流密度 (transparency current density),它取决于量子点面密度  $N_{\text{QD}}$  和量子点辐射复合时间  $\tau$ , 亦即  $J_0 = qN_{\text{QD}}/\tau$ ; 而  $g^{\text{sat}}$  是量子点激光器的饱和增益,它取决于量子点面密度  $N_{\text{QD}}$  和量子点能级展宽  $\Delta E$ ,  $g^{\text{sat}} = \text{const} \times \frac{N_{\text{QD}}}{\Delta E}$ 。这样,量子点激光器的微分增益  $\beta$  将决定于能级展宽,而与量子点的密度无关:

$$\beta = dg_{\text{QD}}/dJ_{\text{QD}} = g^{\text{sat}}/J_0 \propto \tau/\Delta E \quad (7.7-30)$$

可见量子点尺寸越均匀,能级展宽就越小,量子点激光器的微分增益则越大。在理想情况下 ( $\Delta E$  趋于 0),量子点激光器具有无限大的微分增益。如果假设量子点激光器的总损耗为  $\alpha_w + \alpha_i$ , 那么理想量子点激光器的阈值电流密度  $J_{\text{th}}$  将由下式给出

$$J_{\text{th}} = J_0 \left( \frac{\alpha_i + \alpha_w}{g^{\text{sat}}} + 1 \right) = \text{const} \times \frac{\Delta E}{\tau} (\alpha_i + \alpha_w) + \frac{qN_{\text{QD}}}{\tau} \quad (7.7-31)$$



很显然, 阈值电流密度由两项构成, 第一项正比于量子点能级展宽  $\Delta E$ , 第二项正比于量子点面密度。对于理想量子点激光器来说, 量子点尺寸非常均匀 ( $\Delta E$  非常小), 量子点面密度也不高, 那么激光器的阈值电流密度理论上说将会非常低。这也就是人们常说的量子点激光器具有极低的阈值电流密度。

另外, 如果量子点的基态能级与激发态和势垒材料中的连续态之间的距离非常大, 基态上的电子无法通过热激发逃离出量子点, 那么量子点的辐射复合时间  $\tau$  就将与温度无关, 也就是说阈值电流密度不随温度变化, 量子点激光器具有无限大的特征温度。

除了分立能级带来的物理上的优势, 量子点激光器还有一些技术上的优点, 参见表 7.7-4。值得指出的是, 量子点激光器这些物理和技术上的优越性不但取决于有源区中纳米结构的绝对尺寸 (量子效应), 也取决于量子点尺寸的均匀性。量子点不均匀的尺寸分布会抹掉低维结构态密度函数的尖锐部分, 使得它们表现出体材料的行为。

表 7.7-4 量子点激光器的技术优势

| 激光器参数  | 量子阱 | 量子点 |
|--|-----|-----|
| 非平衡载流子扩散到条形外                                     | 是   | 否   |
| 表面复合导致腔面过热                                       | 是   | 否   |
| 载流子扩散到位错后非辐射复合导致位错生长                             | 是   | 受抑止 |
| 自支撑微条或者微腔  | 不可能 | 可能  |
| GaAs/InGaAs/GaAs (001) 结构室温 1.3 $\mu\text{m}$ 发光 | 不可能 | 可能  |

## 4.2 量子点激光器的结构

量子点激光器的结构与量子阱激光器的是非常类似的。一般说来, 只要把各种量子阱激光器中的量子阱有源区换成量子点, 就可以得到相应的量子点激光器。图 7.7-40 是利用应变自组装量子点为发光有源区的量子点激光器结构示意图。正是由于可以直接借鉴量子阱激光器的成熟工艺和结构设计, 所以量子点激光器的研究进展是非常快的。

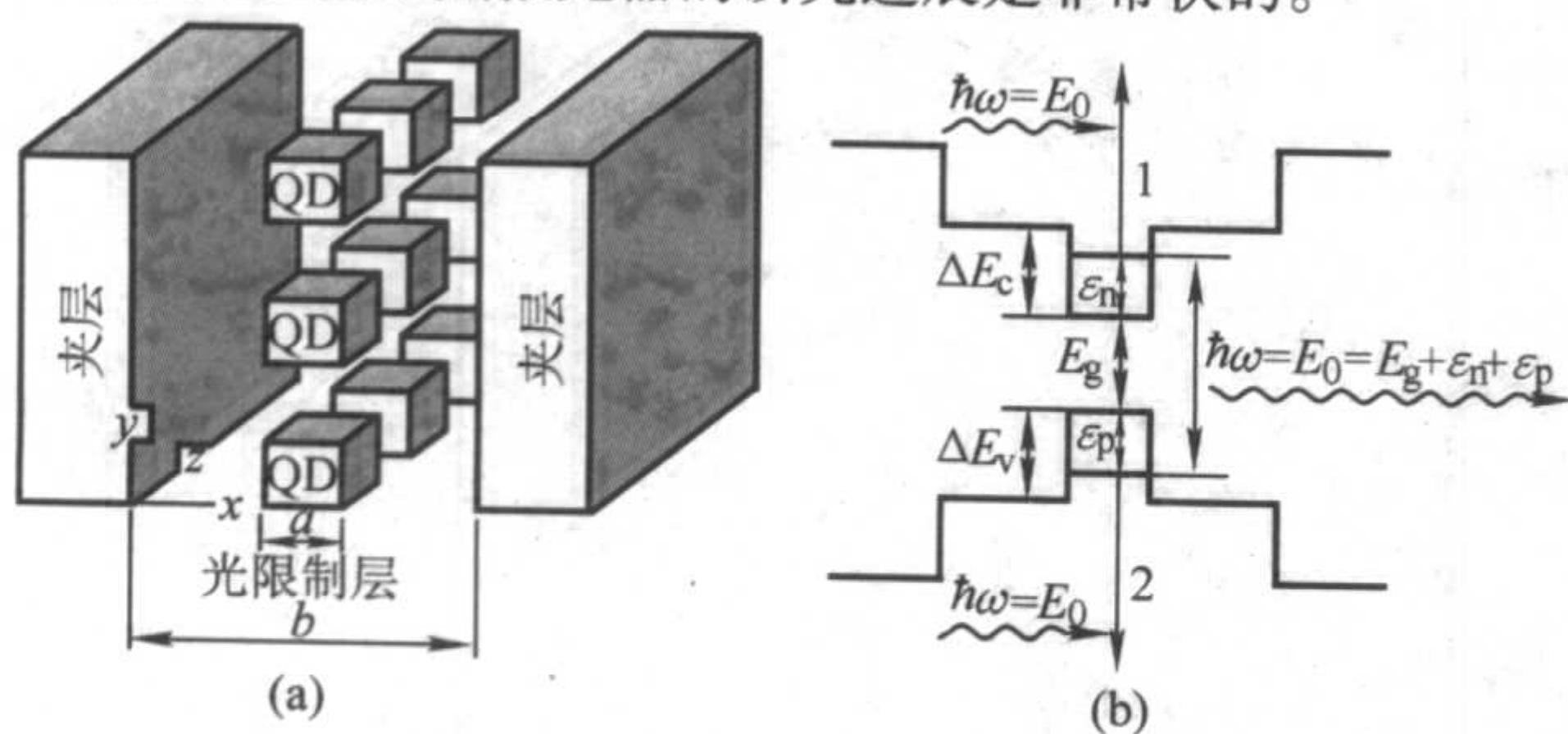


图 7.7-40 量子点激光器的示意图 (a) 和能带结构 (b)  
所绘量子点不是真实比例。箭头 1 和 2 显示的是载流子吸收光子从量子化能级到连续态的跃迁过程

## 4.3 量子点激光材料的外延生长

最初人们利用电子束曝光和干法刻蚀等精细加工技术来制备量子点。由于高的表面非辐射复合速度和精细加工引入的大量缺陷, 结果得到的量子点的发光效率非常低, 所研制的量子点激光器阈值电流密度非常高, 只能实现脉冲工作。自 20 世纪 90 年代以来, 人们利用应变异质外延生长过程中自发成岛的现象来制备量子点, 应变外延层自发成岛的过程

被称为 S-K 生长模式, 获得的量子点称为应变自组装量子点。应变自组装生长量子点有几个优点: 一次外延生长就可以形成大量的无缺陷量子点; 量子点可以具有很好的尺寸和组分均匀性; 具有很高的发光效率; 利用生长条件可对量子点光电性质进行一定范围内的剪裁。这些特点对于研制量子点激光器是非常关键的。

与传统超薄层材料的生长相比, 应变自组装量子点生长有些特殊要求。首先, 外延层与衬底材料要具有较大的晶格失配, 通常是百分之几, 该晶格失配是应变自组织生长的驱动力。其次, 应变自组装模式生长温度比二维层状生长的最优温度要低 100℃ 或者更多。生长温度直接控制着量子点的性质: 低温生长时原子扩散长度较短, 得到的量子点的密度较大, 尺寸较小; 而高温则可能导致三维岛状生长及随后的应变弛豫 (通过产生缺陷)。为了应用于激光器, 量子点的密度应尽可能地大, 以便增大增益材料的填充因子, 这也要求低温生长。另外, 一个完整的激光器结构由很多外延层组成, 其中大多数要在高温条件下生长才具有最好的材料性质。为了不破坏已生长的量子点, 随后生长其他外延材料的生长温度必须保持在较低温度直到外延结束。因此, 量子点的稳定性要求就可能与其他材料的生长, 特别是高质量波导层的生长或者外层势垒材料的掺杂, 形成矛盾。因此, 生长量子点激光器结构时生长温度的设计就显得非常重要。

理想的量子点激光器要求有源区里的量子点的尺寸完全相同, 而应变自组装量子点通常具有一个比较宽的尺寸分布, 其发光光谱宽度有数十毫电子伏特。另外, 即使密度高达  $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  单层量子点的横向填充因子也要比量子阱小至少一个量级, 因此光增益非常小, 在较低的输出功率下就会饱和。这个结果会导致具有较高态密度的激发态先激射而不是基态激射, 或者由基态激射转变为激发态激射。因此, 增加量子点密度和均匀性是量子点材料生长面临的最大挑战。

GaAs 中的 InAs 量子点已经成为应变自组装量子点材料和激光器的典型材料体系。InAs 和 GaAs 之间约 7% 的晶格失配使得 S-K 生长模式很容易建立。还可以通过改变 InGaAs 中的组分来调节量子点和基体材料的晶格失配从而研究应变与自组装量子点生长之间的基本问题。另外, 这种材料体系已经被大多数 MBE 系统所选择, 其生长规律和生长技术都比较成熟。因此, InAs/GaAs 量子点激光器研究得最多, 也是最为成熟的。

## 4.4 GaAs 基长波长量子点激光器

目前 1.3  $\mu\text{m}$  和 1.55  $\mu\text{m}$  光通信用激光器采用 InGaAsP/InP 应变量子阱结构。由于 InGaAs/InGaAsP 的导带带阶较小, 电子逃逸出量子阱有源区的概率较大, 导致此种激光器的温度稳定性很差, 特征温度最高也只能到 70 K 左右。大量的载流子逃逸出量子阱, 结果需要更多的注入载流子才能实现激射, 这就加速了俄歇过程 (与载流子浓度立方成正比), 结果载流子的损耗增加。同时激射时的高载流子密度也增加了内腔损耗, 使得外量子效率减小。另外, InGaAsP 和 InP 的折射率差异小, 难以生长布拉格 (Bragg) 反射镜, 垂直腔面发射激光器的制备非常困难。与之相比, InGaAs/GaAs 材料体系则具有较高的导带带阶, 因而没有载流子逃逸出有源区的缺点。但这种材料体系的量子阱结构发光波长通常短于 1.1  $\mu\text{m}$  范围, 无法直接研制长波长激光器。简单地增加量子阱的 In 组分或者阱宽, 会导致大量的位错产生, 无法用来制作激光器。利用应变自组装量子点则可以克服这些限制, 可在 GaAs 基材料体系上获得 1.3  $\mu\text{m}$  或更长的光输出。现在, 除了 GaInAsN 结构以外, InAs 量子点激光器已经认为是最有前途的 GaAs 基光通信光源之一。



由于量子限制和应变,典型应变自组装 InAs/GaAs 量子点的发光波长最长可以达到  $1.22 \sim 1.24 \mu\text{m}$ 。继续增加 InAs 淀积量通常会导致位错的出现,使得量子点发光完全淬灭。利用原子层外延、阱中量子点以及量子点种子层等方法可以把 In (Ga) As/GaAs 自组装量子点的发光波长调节到  $1.3 \mu\text{m}$  附近。

1998 年利用原子层外延技术生长的 InGaAs/GaAs 量子点首先实现了  $1.31 \mu\text{m}$  室温基态激射,阈值电流密度为  $270 \text{ A/cm}^2$ 。仅过一年,同一小组的研究人员又把室温激射阈值电流密度降为  $45 \text{ A/cm}^2$ ,另外一个小组则实现了单纵模工作。但是用原子层外延技术生长的量子点面密度相对较低,约为  $1.3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ,这就造成量子点的激发态而非基态激射,或者基态激射非常容易饱和。

相比之下,阱中量子点是最常用的  $1.3 \mu\text{m}$  量子点激光器结构,几个研究小组几乎同时提出了这种结构,其中图 7.7-41 为 Ustinov 等提出的一种结构示意图,这种结构有诸多的好处:InGaAs 量子阱可以减小量子点中的压应变和势垒高度,使得发光波长红移;InGaAs 层有助于提高量子点密度,文献报道量子点密度可提高到接近  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ;这种结构可抑制载流子热激发逃逸出量子点。为了强调 InGaAs 量子阱对量子点的应变缓解的作用,有时也把 InGaAs 层称为应变缓解层。另外,有人特别强调了用 InGaAs 而不是 GaAs 来覆盖 InAs 量子点,可以利用 In 原子往 InAs 量子点的扩散来增大量子点的有效体积,这对于实现长波长发光也是有利的。采用这种阱中量子点技术 Mukai 等也获得了  $1.3 \mu\text{m}$  的室温连续激射(见图 7.7-42),其他小组采用类似的结构获得了  $2.8 \text{ W}$  的室温连续输出功率。

最近,人们发现量子点价带结构可能对  $1.3 \mu\text{m}$  量子点激光器  $T_0$  有决定性的影响。由于空穴有效质量较大,空穴的子能级间距远小于电子的。这样,基态上的空穴很容易通过热激发跳到激发态上去,从而减小了基态复合概率。在量子点中 p 型掺杂可提高量子点空穴基态的占有率从而提高激光器的增益和特征温度。他们用这种办法对覆盖有  $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$  应力缓解层的 InAs 量子点进行了 p 型掺杂,使得

$1.3 \mu\text{m}$  量子点激光器在  $0 \sim 80^\circ\text{C}$  之间连续输出时的特征温度达到了  $213 \text{ K}$ ,已经超过了 InP 基  $1.3 \mu\text{m}$  激光器的特征温度。这一系列进展充分展示了量子点激光器的光明前景。

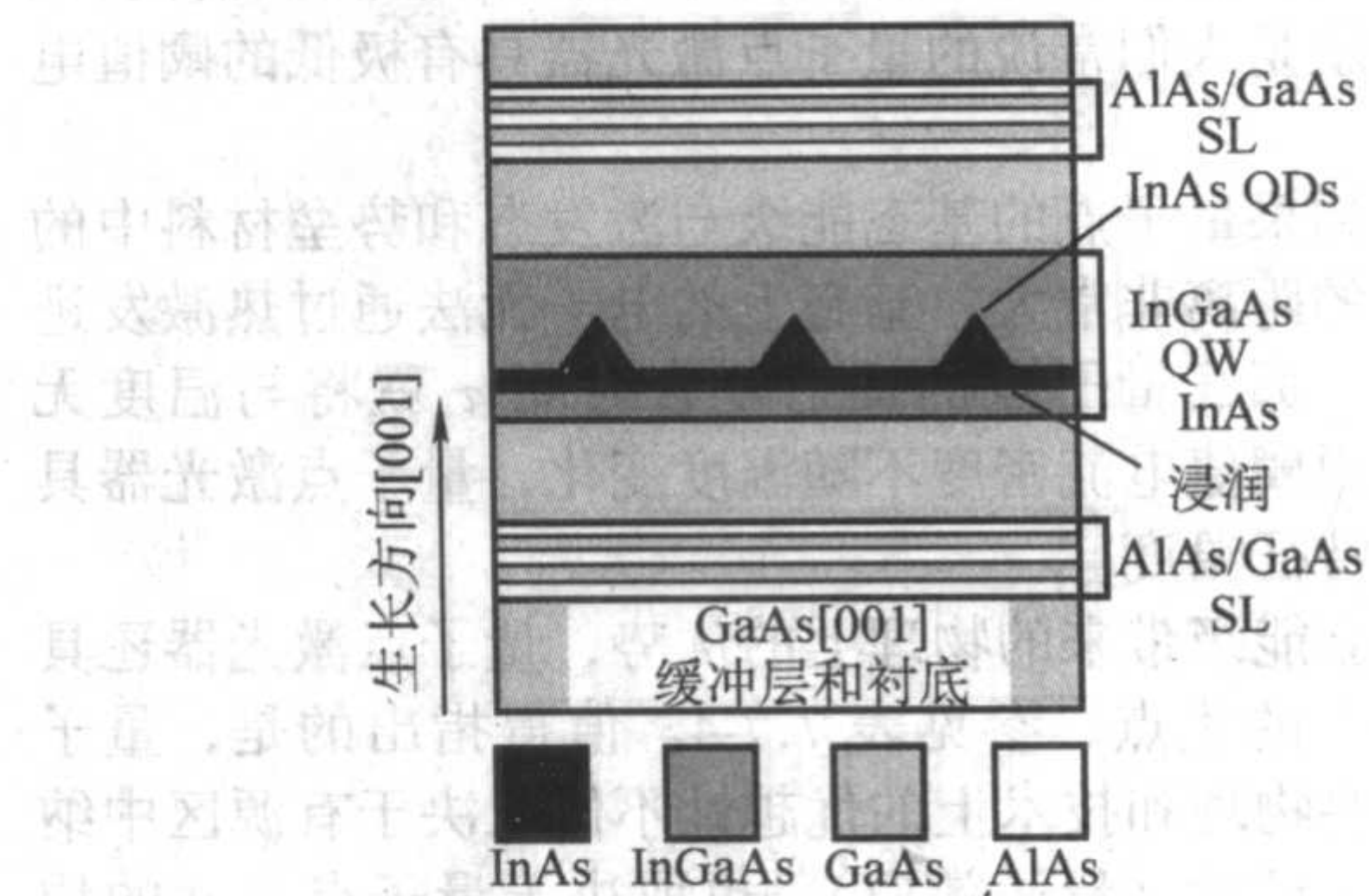


图 7.7-41 嵌入 InGaAs 量子阱中的 InAs 量子点结构示意图

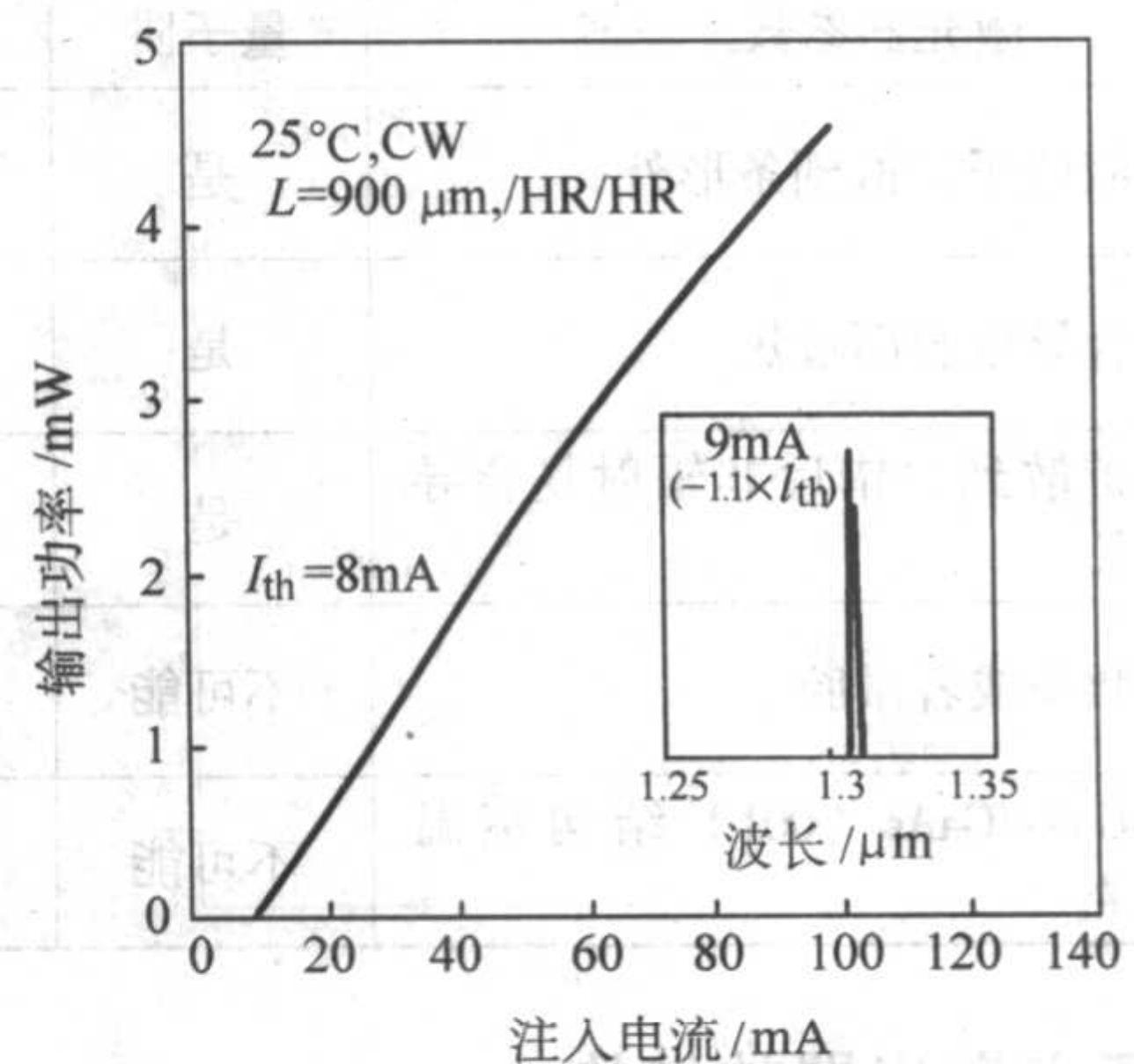


图 7.7-42 InAs 量子点激光器的连续输出功率随注入电流的变化

插图是  $9 \text{ mA}$  注入电流时的激光光谱,激光波长为  $1.31 \mu\text{m}$

编写: 陈涌海 (中国科学院半导体研究所)  
刘峰奇 (中国科学院半导体研究所)



## 参 考 文 献

- 1 师昌绪主编. 材料科学与工程手册. 北京: 化学工业出版社, 2004
- 2 张树霖. 近场光学显微镜及其应用. 北京: 科学出版社, 2000
- 3 Cazayous M, Groenen J, Demangeot F, Sirvin R, Caumont M, Remmele T, Albrecht M, Christiansen S, Becker M, Strunk HP, Wawra H, Strain and composition in self-assembled SiGe islands by Raman spectroscopy. *J. Appl. Phys.* 91, 6772 (2002)
- 4 David Goldhaber-gordon et al., Overview of Nanoelectronic Devices. *Proceeding of the IEEE.* 1997, 85 (4): 521
- 5 Lent CS, Tougaw P. A device architecture for computing with quantum dots. *Proc. of The IEEE.* 1997, 85 (4): 541
- 6 Yano K, Ishii T, et al. 128Mb early prototype for gigascale single-electron memories. *ISSCC digest of technical papers.* 1998, 344
- 7 杜磊, 庄奕琪编著. 纳米电子学. 北京: 电子工业出版社, 2004
- 8 王占国. 低维半导体结构和量子器件. 见: 朱静等编著. 纳米材料和器件. 北京: 清华大学出版社, 2003
- 9 Andrew J. Williamson, Energy States in Quantum Dots. *International J. High Speed Electronics and System*, 2002, 12: 15
- 10 Bayer M, Forchel A, Temperature dependence of the exciton homogeneous linewidth in  $\text{In}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{As}/\text{GaAs}$  self-assembled quantum dots, *Phys. Rev. B*, 2002, 65: 041308
- 11 Chavez-Pirson A, Temmyo J, Kamada H, et al. Near-field optical spectroscopy and imaging of single  $\text{InGaAs}/\text{AlGaAs}$  quantum dots, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72: 3494
- 12 Fafard S, Wasilewski Z R, Allen C Ni et al. Manipulating the energy levels of semiconductor quantum dots, *Phys. Rev. B*, 1999, 59: 15368
- 13 Xu Z Y, Lu Z D, Yang X P, et al. Carrier relaxation and thermal activation of localized excitons in self-organized  $\text{InAs}$  multilayers grown on  $\text{GaAs}$  substrates, *Phys. Rev. B*, 1996, 54: 11528
- 14 Brusaferrì L, Sanguinetti S, Grilli E, et al. Thermally activated carrier transfer and luminescence line shape in self-organized  $\text{InAs}$  quantum dots, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 69: 3354
- 15 Sanguinetti S, Henini M, Grassi Alessi M, et al. Carrier thermal escape and retrapping in self-assembled quantum dots, *Phys. Rev. B*, 1999, 60: 8276
- 16 Fry P W, Itskevich I E, Mowbray D J, et al. Inverted Electron-Hole Alignment in  $\text{InAs-GaAs}$  Self-Assembled Quantum Dots, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 84: 733
- 17 Fry P W, Itskevich I E, Parnell S R, et al. Photocurrent spectroscopy of  $\text{InAs}/\text{GaAs}$  self-assembled quantum dots, *Phys. Rev. B*, 2000, 62: 16784
- 18 Fry P W, Itskevich I E, Mowbray D J, et al. Quantum Confined Stark Effect and Permanent Dipole Moment of  $\text{InAs-GaAs}$  Self-Assembled Quantum Dots, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 2000, 178: 269
- 19 Sauvage S, Boucaud P, Brunhes T, et al. Midinfrared absorption and photocurrent spectroscopy of  $\text{InAs}/\text{GaAs}$  self-assembled quantum dots, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 78: 2327
- 20 Lobanova A, Mazaev K, Yakovlev E, Talalaev R, Galyukov A, Makarov Yu, Gotthold D, Albert B, Kadinski L, Peres B, Parametric Studies of III-Nitride MOVPE in Commercial Vertical High-Speed Rotating Disk Reactors. *J. Crystal Growth*, 2004, 266: 354 ~ 362
- 21 Zhang X, Moerman I, Sys C, Demeester P, Crawley J A, Thrush E J, Highly Uniform  $\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$  and  $\text{InGaAs (P) / InP}$  Structures Grown in a Multiwafer Vertical Rotating Susceptor MOVPE Reactor, *J. Crystal Growth* 1997, 170: 83 ~ 87
- 22 Pohl U W, Potschke K, Kaiander I, Zettler J.-T, Bimberg D. Real-Time Control of Quantum Dot Laser Growth Using Reflectance Anisotropy Spectroscopy, *J. Crystal Growth*, 2004, 272: 143 ~ 147
- 23 Kaluza N, Steins R, Hardtdegen H, Lueth H. MOVPE  $\text{GaN}$  Growth: Determination of Activation Energy Using In-Situ Reflectometry, *J. Crystal Growth*, 2004, 272: 100 ~ 105
- 24 Stringfellow G B. *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy-Theory and Practice*, 2<sup>nd</sup>, Academic Press, San Diego, California, 1999
- 25 Smith L M, Odedra R, Kingsley A J, Coward K M, Rushworth S A, Williams G, Leese T A, Purdie A J, Kanjolia R K. Trimethylindium Transport Studies: The Effect of Different Bubbler Designs, *J. Crystal Growth*, 2004, 272: 37 ~ 41
- 26 Fulem M, Fulem M, Ruzicka K, Ruzicka V, Hulicius E, Simecek T, Pangrac J, Rushworth S A, Smith L M. Measurement of Vapor Pressure of In-Based Metalorganics for MOVPE, *J. Crystal Growth*, 2004, 272: 42 ~ 46
- 27 Shenai D V, Timmons M L, DiCarlo Jr R L, Marsman C J. Correlation of Film Properties and Reduced Impurity Concentrations in Sources for III/V MOVPE Using High-Purity Trimethylindium and Tertiarybutylphosphine, *J. Crystal Growth*, 2004, 272: 603 ~ 608
- 28 Lu D-C, Duan S. Quasi-Thermodynamic Analysis of MOVPE Growth of  $\text{AlGaN}$ , *J. Crystal Growth*. 2000, 208: 73 ~ 78
- 29 Lu D-C, Duan S. Quasi-thermodynamic Model of MOVPE Growth of  $\text{InAlN}$ , *Chin. J. Semicond.* 2000, 21: 729 ~ 734
- 30 Lu D-C, Duan S. Quasi-Thermodynamic Analysis of MOVPE Growth of  $\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ , *J. Crystal Growth*, 2002, 234: 145 ~ 152
- 31 Karpov S. Advances in The Modeling of MOVPE Processes, *J. Crystal Growth*, 2003, 248: 1 ~ 7
- 32 Kadinski L, Merai V, Parekh A, Ramer J, Armour EA, Sall R, Gurary A, Galyukov A, Makarov Yu, Computational Analysis of  $\text{GaN}/\text{InGaN}$  Deposition in MOCVD Vertical Rotating Disk Reactors, *Journal of Crystal Growth*, 2004, 261: 175 ~ 181
- 33 Wei Zhang, Meyer B K. Growth of  $\text{GaN}$  Quasi-Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy, *Phys. Stat. Sol. (c)*, 2003, 0 (6): 1571 ~ 1582
- 34 Claudio R. Miskys, Michael K. Kelly, Oliver Ambacher, Martin Stutzmann. Freestanding  $\text{GaN}$ -Substrates and Devices, *Phys. Stat. Sol. (c)* 2003, 0 (6): 1627 ~ 1650
- 35 Kaeding J F et al. Growth and Laser-Assisted Liftoff of Low Dislocation Density  $\text{AlN}$  Thin Films for Deep-UV Light-Emitting Diodes, *Journal of Crystal Growth*, 2004, 272: 257 ~ 263
- 36 Miyoshi M et al. MOVPE Growth and Characterization of High-Al-



- Content AlGaIn/GaN Heterostructures on 100-mm-Diameter Sapphire Substrates, *Journal of Crystal Growth*, 2004, 272: 293 ~ 299
- 37 Tokunaga H et al. Effects of Growth Pressure on AlGaIn and Mg-Doped GaN Grown Using Multiwafer Metal Organic Vapor Phase Epitaxy System, *Journal of Crystal Growth*, 2004, 272: 348 ~ 352
  - 38 Matsumoto K, Tachibana A. Growth Mechanism of Atmospheric Pressure MOVPE of GaN and Its Alloys: Gas Phase Chemistry and Its Impact on Reactor Design, *Journal of Crystal Growth*, 2004, 272: 360 ~ 369
  - 39 Drago M et al. InN Growth and Annealing Investigations Using In-Situ Spectroscopic Ellipsometry, *Journal of Crystal Growth*, 2004, 272: 87 ~ 93
  - 40 Bosi M, Fornari R. A Study of Indium Incorporation Efficiency in InGaIn Grown by MOVPE, *J. Crystal Growth*, 2004, 265: 434 ~ 439
  - 41 Sarah Kurtz, Reedy R, Greg D. Barber, Geisz J F, Friedman D J, McMahon W E, Olson J M. Incorporation of Nitrogen into GaAsN Grown by MOCVD Using Different Precursors, *Journal of Crystal Growth*, 2002, 234: 318 ~ 322
  - 42 Dimroth F et al. Comparison of Dilute Nitride Growth on a Single- and 8 × 4-inch Multiwafer MOVPE System for Solar Cell Applications, *J. Crystal Growth*, 2004, 272: 726 ~ 731
  - 43 Ramakrishnan A et al. Nitrogen incorporation in (GaIn) (NAs) for 1.3 μm VCSEL Grown with MOVPE, *Journal of Crystal Growth*, 2003, 248: 457 ~ 462
  - 44 Muthukumar S, Chen Y, Zhong J, Cosandey F, Lu Y, Siegrist T. Metalorganic Chemical Vapor Deposition and Characterizations of Epitaxial  $Mg_xZn_{1-x}O$  ( $0 \leq x \leq 0.33$ ) Films on r-sapphire Substrates, *J. of Crystal Growth*, 2004, 261: 316 ~ 323
  - 45 Ogata K, Kim S-W, Fujita Sz, Fujita Sg. ZnO Growth on Si Substrates by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, *J. Crystal Growth*, 2002, 240: 112 ~ 116
  - 46 Ye J, Gu S, Zhu S, Chen T, Hu L, Qin F, Zhang R, Shi Y, Zheng Y. The Growth and Annealing of Single Crystalline ZnO Films by Low-Pressure MOCVD, *J. Crystal Growth*, 2002, 243: 151 ~ 156
  - 47 Zhang Y, Du G, Wang X, Li W, Yang X, Ma Y, Zhao B, Yang H, Liu D, Yang S. X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of ZnO Films Grown by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, *J. Crystal Growth*, 2003, 252: 180 ~ 183
  - 48 Oleynik N, Adam M, Krtischil A, asing J Bl, Dadgar A, Bertram F, Forster D, Diez A, Greiling A, Seip M, Christen J, Krost A. Metalorganic Chemical Vapor Phase Deposition of ZnO with Different O-precursors, *J. Crystal Growth*, 2003, 248: 14 ~ 19
  - 49 Kirchner C, Gruber Th, Reuß F, Thonke K, Waag A, Ch. Gie? en, Heuken M. MOVPE Growth of ZnO Using Various Oxygen Precursors, *J. Crystal Growth*, 2003, 248: 20 ~ 24
  - 50 Fujita Y, Nakai R. Growth of ZnO films by MOVPE Using Diisopropylzinc and Alcohols, *J. Crystal Growth*, 2004, 272: 795 ~ 799
  - 51 Dadgar A, Oleynik N, Blasing J, Deiter S, Forster D, Bertram F, Diez A, Seip M, Greiling A, Christen J, Krost A. Heteroepitaxy and Nitrogen Doping of High-Quality ZnO, *J. Crystal Growth*, 2004, 272: 800 ~ 804
  - 52 Liliental-Weber Z, Cherns D. Microstructure of Laterally Overgrown GaN Layers, *J. Appl. Phys.*, 2001, 89: 7833 ~ 7840
  - 53 Wang T, Morishima Y, Naoi N, Sakai S. A New Method for a Great Reduction of Dislocation Density in a GaN Layer Grown on a Sapphire Substrate, *J. of Crystal Growth*, 2000, 213: 188 ~ 192
  - 54 El-Emawy A A, Birudavolu S, Wong P S, Jiang Y-B, Xu H, Huang S, Huffaker D L. Formation Trends in Quantum Dot Growth Using Metalorganic Chemical Vapor Deposition, *J Appl. Phys.*, 2003, 93: 3529 ~ 3534
  - 55 Tasco V, Potì B, De Vittorio M, De Giorgi M, Cingolani R, Passaseo A. Improved Performances of 1.3 μm InGaAs QD Structures Grown at High Temperature by Metal Organic Chemical Vapor Deposition, *Microelectronics J.*, in press 2005
  - 56 Elarde V C, Yeoh T S, Rangarajan R, Coleman J J. C-controlled Fabrication of InGaAs Quantum Dots by Selective Area Epitaxy MOCVD Growth, *J. Crystal Growth*, 2004, 272: 148 ~ 153
  - 57 Kaiander I N, Hopfer F, Kettler T, Pohl U W, Bimberg D. Alternative Precursor Growth of Quantum Dot-based VCSELs and Edge Emitters for Near Infrared Wavelengths, *J. Crystal Growth*, 2004, 272: 154 ~ 160
  - 58 Dadgar A, Bl? sing J, Diez A, Alam A, Heuken M, Krost A. MOVPE of Crack-Free GaN on Si (111) Exceeding 1 μm in Thickness, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2000, 39: L1183 ~ L1185
  - 59 Marchand H, Zhao L, Zhang N, Moran B, Coffie R, Mishra U K, Speck J S, Denbaars S P, Freitas J A. Metalorganic Chemical Vapor Deposition of GaN on Si (111): Stress Control and Application to Field-Effect Transistors, *J. Appl. Phys.*, 2001, 89: 7846 ~ 7851
  - 60 Min-Ho Kimn, Young-Gu Do, Hyon Chol Kang, Do Young Noh, Seong-Ju Park. Effects of Step-Graded  $Al_xGa_{1-x}N$  Interlayer on Properties of GaN Grown on Si (111) Using Ultrahigh Vacuum Chemical Vapor Deposition, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79: 2713 ~ 2715
  - 61 Feltin E, Beaumont B, Latigt M. De Mierry P, Vennéguès P, Lahrèsche H, Leroux M, Gibart P, Stress Control in GaN Grown on Silicon (111) by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79: 3230 ~ 3232
  - 62 Dadgar A, Poschenrieder M, Blasing J, Fehse K, Diez A, Krost A. Thick, Crack-Free Blue Light-Emitting Diodes on Si (111) Using Low-Temperature AlN Interlayers and In Situ  $Si_3N_4$  Masking, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80: 3670 ~ 3672
  - 63 Honda Y, Kuroiwa Y, Yamaguchi M, Sawaki N. Growth of GaN Free From Cacks on a (111) Si Substrate by Selective Metalorganic Vapor-Phase Epitaxy, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80: 222 ~ 224
  - 64 Strittmatter S, Rodt A, Reißmann L, Bimberg, Schröder H, Obermeier E, Riemann T, Krost A. Maskless Epitaxial Lateral Overgrowth of GaN Layers on Structured Si (111) Substrates, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 78: 727 ~ 729
  - 65 Yamaguchi M. III - V compound multi-junction solar cells: present and future, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2003, 75: 261 ~ 269
  - 66 Takamot T, Agui T, Ikeda E, Kurita H. High-efficiency InGaP/In<sub>0.01</sub>Ga<sub>0.99</sub>As tandem solar cells lattice-matched to Ge substrates, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2001, 66: 511 ~ 516
  - 67 Bardwell J A, Liu Y, Tang H, Webb J B, Rolfe S J. Lapointe J, AlGaIn/GaN HFET Devices on SiC grown by Ammonia-MBE



- with high  $f_T$  and  $f_{max}$ , *Electron. Lett.*, (2003) 39 (6): 564
- 68 Manfra M, Weimann N, Baeyens Y, Roux P, Tennant D M. - Unpassivated AlGaIn/GaN HEMTs with CW power density of 3.2 W/mm at 25 GHz grown by plasma assisted MBE, *Electron. Lett.*, (2003) 39 (8): 694
  - 69 Behtash R, Tobler H, Neuburger M, Schurr A, Leier H, Cordier Y, Semond F, Natali F, Massies Y. AlGaIn/GaN HEMTs on Si (111) with 6.6 W/mm output power density, *Electron. Lett.*, (2003) 39 (7): 626
  - 70 Kim K K, Kim H S, Hwang D K, Lim J H, Park S J. Realization of p-type ZnO thin films via phosphorus doping and thermal activation of the dopant, *Appl. Phys. Lett.*, (2003) 83, p.63
  - 71 Oh D C, Kim J J, Makino H, Hanada T, Cho M W, Yao T. Characteristics of Schottky Contacts to ZnO: N Lasers Grown by MBE, *Appl. Phys. Lett.*, (2005) 86, p.042110
  - 72 Wilk A, Kovsh A R, Mikhlin S S, Chaix C, Novikov I I, Maximov M V, Yu M. Shernyakov, Ustinov V M, Ledentsov N N. High-Power 1.3  $\mu\text{m}$  InAs/GaInAs/GaAs QD Lasers Grown in a Multiwafer MBE Production System, *J. Cryst. Growth*, (2005), to be published
  - 73 Ustinov V M, Egorov A Yu, Odnoblyudov V A, Kryzhanovskaya N V, Musikhin Y G, Tsatsul'nikov A F, Alferov Z I. InAs/InGaAsN Quantum Dots Emitting at 1.55 $\mu\text{m}$  Grown by MBE, *J. Cryst. Growth*, (2003) 251, p.388
  - 74 Gollub D, Fischer M, Forchel A. Towards High Performance GaInAsN/GaAsN Laser Diodes in 1.5 $\mu\text{m}$  Range, *Electron. Lett.*, 2002, 38 (20): 1183
  - 75 Bank S R, Wistey M A, Goddard L L, Yuen H B, Bae H P, Harris J S. High-Performance 1.5 $\mu\text{m}$  GaInNAsSb Lasers Grown on GaAs, *Electron. Lett.*, 2004, 40 (19): 1186
  - 76 Wistey M A, Bank S R, Yuen H B, Goddard L L, Harris J S. GaInNAs (Sb) Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers at 1.460  $\mu\text{m}$ , *J. Vac. Sci. Technol.* 2004, B22 (3): 1562
  - 77 江剑平. 半导体激光器. 北京: 电子工业出版社, 2000
  - 78 蔡元霸等. 纳米材料的概述、制备及其结构表征. 结构化学, 2001, 20: 425
  - 79 Pierre Müller, Ardrès Saül. Elastic Effects on Surface Physics, *Surface Science Reports*, 2004, 54: 157
  - 80 Krzyzewski T J, Joyce P B et al. Role of Two- and Three-Dimensional Surface Structures in InAs-GaAs (001) Quantum Dot Nucleation, *Phys. Rev. B*, 2002, 66: R121307
  - 81 Hanxuan Li et al., Effects of the matrix on self-organization of InAs quantum nanostructures grown on InP substrates, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80: 1367
  - 82 Gerardot B D, et al. Self-assembling quantum dot lattices through nucleation site engineering, *J. Cryst. Growth*, 2002, 236: 647
  - 83 Mei X, et al. Molecular-beam epitaxial growth of GaAs and InGaAs/GaAs nanodot arrays using anodic  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanohole array template masks, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81: 361
  - 84 Martin Schmidtbauer: X-Ray Diffuse Scattering from Self-Organized Mesoscopic Semiconductor Structures (Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2003), SMIP 199, 69-94 (2003)
  - 85 滕凤恩, 王煜明, 姜小龙主编. X射线结构分析与材料性能表征, 北京: 科学出版社, 1997
  - 86 Yamashita Y, Endoh A, Shinohara K, Hikosaka K, Matsui T, Hiyamizu S, Mimura T "Pseudomorphic In<sub>0.52</sub>Al<sub>0.48</sub>As/In<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>As HEMTs With an Ultrahigh  $f_T$  of 562 GHz". *Electron Device Letters*, IEEE Volume 23, Issue 10, Oct. 2002, pp.573 ~ 575
  - 87 施敏. 现代半导体器件物理. 北京: 科学出版社, 2002
  - 88 Yoshimi Yamashita, Akira Endoh, Keisuke Shinohara, Kohki Hikosaka, Toshiaki Matsui, Member, IEEE, Satoshi Hiyamizu, Fellow, IEEE, and Takashi Mimura, Fellow, IEEE. "Pseudomorphic In<sub>0.52</sub>Al<sub>0.48</sub>As/In<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>As HEMTs With an Ultrahigh  $f_T$  of 562 GHz". *IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS*, 23 (10), OCTOBER 2002, pp.573 ~ 575
  - 89 Thayne I, Cao X, Moran, D, Boyd E, Elgaid K, McLelland H, Holland M, Thoms S, Stanley C. "Very High Performance 50nm T-gate III-V HEMTs Enabled by Robust Nanofabrication Technologies". *Nanotechnology*, 2004. 4th IEEE Conference on 16 ~ 19 Aug. 2004, pp.95 ~ 97
  - 90 21 GHz HIGHLY EFFICIENT COMPOSITE-CHANNEL InP HEMT. Y. C. Chen, R. Grundbacher, T. P. Chin. M. Barsky, R. Lai, L. W. Yang, T. Block, M. Wojtowicz, H. C. Yen, A. Oki, and D. C. Streit. Indium Phosphide and Related Materials, 2000. Conference Proceedings. 2000 International Conference on 14 ~ 18 May 2000, pp.75 ~ 78
  - 91 Pseudomorphic In<sub>0.52</sub>Al<sub>0.48</sub>As/In<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>As HEMTs With an Ultrahigh  $f_T$  of 562 GHz. Yamashita, Y.; Endoh, A.; Shinohara, K.; Hikosaka, K.; Matsui, T.; Hiyamizu, S.; Mimura, T.; *Electron Device Letters*, IEEE Volume 23, Issue 10, Oct. 2002, pp.573 ~ 575.
  - 92 Boudrissa M, Delos E, Cordier Y, Théron D, Member, IEEE, and J. C. De Jaeger "Enhancement Mode Metamorphic Al<sub>0.67</sub>In<sub>0.33</sub>As/Ga<sub>0.66</sub>In<sub>0.34</sub>As HEMT on GaAs Substrate with High Breakdown Voltage". *Electron Device Letters*, IEEE Volume 21, Issue 11, Nov. 2000, pp.512 ~ 514
  - 93 Bok-Hyung Lee, Dan An, Mun-Kyo Lee, Byeong-Ok Lim, Sam-Dong Kim, and Jin-Koo Rhee, Member, IEEE. "Two-Stage Broadband High-Gain W-Band Amplifier Using 0.1 $\mu\text{m}$  Metamorphic HEMT Technology", *IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS*, vol. 25, No. 12, DECEMBER 2004
  - 94 Chini A, Coffie R etc. "2.1A/mm current density AlGaIn/GaN HEMT", *IEEE ELECTRONICS LETTERS*, 3<sup>rd</sup> April 2003, vol.39, No.7
  - 95 Wu Y F, Kpoplnnek D, Ibbetson J P. et al. Very-high power density AlGaIn/GaN HEMTs, *Trans. Electron Devices*, 48 (2001): 586
  - 96 UMESH K. MISHRA, FELLOW, IEEE, PRIMIT PARIKH, AND YI-FENG WU, "AlGaIn/GaN HEMTs-An Overview of Device operation and Applications", *PROCEEDINGS OF THE IEEE*, vol. 90, No. 6, JUNE 2002
  - 97 Kumar V, kuliev A etc. high performance 0.25 $\mu\text{m}$  gate-length AlGaIn/GaN Hemta on sapphire with power density of over 4.5W/mm at 20GHz *Solid-State Electronicss* 47 (2003) 1577 ~ 1580
  - 98 Hafez W, Feng M. *Electron Devices Meeting*, 2004. IEDM Technical Digest. IEEE International 13 ~ 15 Dec. 2004 Page (s): 549 ~ 552
  - 99 Dahlström M, Griffith Z, Urteaga M, Rodwell M J W, Fang X-M, Lubyshev D, Wu Y, Fastenau J M, Liu W K, "InGaAs-InP DHBTs with > 370 GHz  $f_T$  and  $f_{max}$  using a graded carbon-doped base," in *Proc. IEEE Device Research Conf.* Salt Lake City, UT, June 23 ~ 25, 2003
  - 100 Dvorak M W, Pitts O J, Watkins S P, C R Bolognesi. *Techn-*



- ical Digest - International Electron Devices Meeting*, 2000, p 178 ~ 181
- 101 Lee S, Kim H J, Urteaga M, Krishnan S, Wei Y, Dahlstrom M, Rodwell M Electronics Letters Volume 37, Issue 17, 16 Aug. 2001 Page (s): 1096 ~ 1098
  - 102 Daekyu Yu, Kyungho Lee, Bumman Kim, Ontiveros D, Vargason K, Kuo JM, Kao Y C. Electron Device Letters, IEEE Volume 24, Issue 6, June 2003 Page (s): 384 ~ 386
  - 103 Scott D W, Yun Wei, Yingda Dong, Gossard A C, Rodwell M J. Electron Device Letters, IEEE Volume 25, Issue 6, June 2004 Page (s): 360 ~ 362
  - 104 Hong Wang, Geok Ing Ng, Haiqun Zheng, Yong Zhong Xiong, Lye Heng Chua, Kaihua Yuan, Radhakrishnan K, Soon Fatt Yoon. Electron Device Letters, IEEE Volume 21, Issue 9, Sept. 2000 Page (s): 427 ~ 429
  - 105 Hafez W, Jie-Wei Lai, Feng M. Electron Device Letters, IEEE Volume 24, Issue 7, July 2003 Page (s): 436 ~ 438
  - 106 Dahlström M, Griffith Z, Urteaga M, Rodwell M J W, Fang X-M, Lubyshev D, Wu Y, Fastenau J M, Liu W K. "In-GaAs-InP DHBTs with > 370 GHz  $f$  and  $f$  using a graded carbon-doped base," in Proc. IEEE Device Research Conf., Salt Lake City, UT, June 23 ~ 25, 2003
  - 107 Griffith Z, Dahlstrom M, Rodwell M J W, Fang X-M, Lubyshev D, Wu Y, Fastenau J M, Liu W K. Electron Device Letters, IEEE Volume 26, Issue 1, Jan. 2005 Page (s): 11 ~ 13
  - 108 Tsunashima S, Murata K, Ida M, Kurishima K, Kosugi T, Enoki T, Sugahara H, Gallium Arsenide Integrated Circuit (GaAs IC) Symposium, 2003. 25th Annual Technical Digest 2003. IEEE 9 ~ 12 Nov. 2003 Page (s): 284 ~ 287
  - 109 Huber D, Bitter M, Dulk M, Fischer S, Gini E, Neiger A, Schreieck R, Bergamaschi C, Jackel H, Indium Phosphide and Related Materials, 2000. Conference Proceedings. 2000 International Conference on 14 ~ 18 May 2000 Page (s): 325 ~ 328
  - 110 Caruth D, Shen S C, Chan D, Feng M, Schutt-Aine J. Gallium Arsenide Integrated Circuit (GaAs IC) Symposium, 2002. 24th Annual Technical Digest 20 ~ 23 Oct. 2002 Page (s): 59 ~ 62
  - 111 Maimon S, Averett K L, et al. InAs-based heterojunction bipolar transistors. Electronics Letters, 28<sup>th</sup>, March, 2002, Vol 38 (7)
  - 112 "SiGe HBT's with cut-off frequency of 350 GHz," J.-S. Rieh, et al. *Int. Electron Devices Meeting Tech. Dig.*, 2002, pp. 771 ~ 774
  - 113 "SiGe Heterojunction Bipolar Transistors and Circuits Toward Terahertz Communication Applications", Jae-Sung Rieh, et al., IEEE TRANSACTIONS ON MICROWAVE THEORY AND TECHNIQUES, vol.52, No.10, OCTOBER 2004
  - 114 "96-GHz Static Frequency Divider in SiGe Bipolar Technology", Alexander Rylyakov and Thomas Zwick, IEEE JOURNAL OF SOLID-STATE CIRCUITS, vol.39, No.10, OCTOBER 2004
  - 115 "Voltage-Controlled Oscillators up to 98 GHz in SiGe Bipolar Technology", Werner Perndl, et al. IEEE JOURNAL OF SOLID STATE CIRCUITS, vol.39, No.10, OCTOBER 2004
  - 116 "A 132-Gb/s 4: 1 Multiplexer in 0.13-um SiGe-Bipolar Technology", Mounir Meghelli, IEEE JOURNAL OF SOLID STATE CIRCUITS, vol.39, No.12, DECEMBER 2004
  - 117 "SiGe Differential Transimpedance Amplifier With 50-GHz Bandwidth", Joseph S. Weiner, et al. IEEE JOURNAL OF SOLID STATE CIRCUITS, vol.38, No.9, SEPTEMBER 2004
  - 118 "Fully Integrated SiGe VCOs With Powerful Output Buffer for 77-GHz Automotive Radar Systems and Applications Around 100GHz", Hao Li, et al. IEEE JOURNAL OF SOLID STATE CIRCUITS, vol.39, No.10, OCTOBER 2004
  - 119 Infrared Detectors, Rogalski A. Gordon and Breach Science Publishers, Singapore, 2000
  - 120 Li H, Iga K. Vertical-cavity surface-emitting laser devices, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003
  - 121 Wilmsen C, Temkin H, Coldren L A. Vertical-cavity surface-emitting lasers, design, fabrication, characterization, and applications. England: UK Cambridge University Press, 1999



中国材料工程大典  
CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON

第12卷 信息功能材料工程(中)

第  
8  
篇

存 储 材 料

主 编 顾冬红 吴谊群  
编 写 顾冬红 吴谊群 侯立松 黄明举  
王 阳 阮 昊 刘学东 张复实  
魏福林 周仕明 刘 波 耿永友  
马文波 沈德芳 马 斌 金庆原  
唐晓东

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会  
中国材料研究学会  
中国材料工程大典编委会







# 第 1 章 概 述

21 世纪是数字化和多媒体化的信息时代。随着社会和经济的发展,信息容量每年以指数方式上升,处于信息爆炸的状态。信息的容量以兆兆位(太位)计(Tb,  $10^{12}$  bits),信息的流速以每秒太位计(Tb/s),信息的频率以太赫兹(THz)计,即时间响应为皮秒( $10^{-12}$  s),我们正处于 3 T 信息时代。

在当前的信息技术中信息的存储是关键之一。信息存储容量正在飞速增长,以全球商用存储设备的总容量为例,1993 年为 2 万太字节(TB,  $10^{12}$  bytes),而到 2004 年达到 2 808 万太字节,即 10 年中增长了千倍。商业用户在服务器和存储产品上的花费比例将扩大到 1:3,即主要硬件支出用于存储器上。计算机外部存储器容量需求将从近期的 100 千兆字节(GB,  $10^9$  bytes)发展到 1 太字节(1TB)。消费类存储器件主要以高分辨率数码相机、高清晰度数字录像机和摄像机以及数字电影为代表,存储容量要求也在 TB 量数。信息技术领域新的浪潮,即存储时代已经到来。信息存储技术主要包括磁存储、光存储和半导体固体存储都是当今的主流存储技术。由于各自的特点而适应不同的应用领域,覆盖了社会各个不同领域和层面的需求。它们在竞争中相互借鉴不断发展,共同提高,在性能上均取得了巨大的进步。过去 20 年来,固体存储器的存储容量提高了 4 个数量级,2004 年 CF(compact flash) 闪存卡的容量已达到 3~6 GB,2005 年出现 12 GB 的超大容量。磁记录方面存储密度已从 39.4 Mb/cm<sup>2</sup> (100 Mb/in<sup>2</sup>) 提高到 39.4 Gb/cm<sup>2</sup> (100 Gb/in<sup>2</sup>) 以上。光存储的特点是性能起点高,所以虽然发展历史较短,但在移动存储等领域占据着越来越重要地位。

图 8.1-1 表示应用在计算机系统各种存储器。在今后 10 年的发展中,随机内存储器和高速缓冲存储器仍以半导体存储器为主,主要靠微电子集成电路技术的发展。在线外存储和脱机外存储中将以固体闪速(flash memory)存储器、磁存储器和光存储器为主。数字信息的外部存储和数据分配主要靠磁存储和光存储。此外,随着消费类电子产品的飞速发展,尤其是便携式电子产品市场的快速增长,也使得越来越多的关注集中在了一些新兴的非易失性存储器,如相变随机存储器 OUM(ovonics unified memory)、磁阻随机存储器 MRAM(magnetoresistance random access memory)和铁电随机存储器 FeRAM(ferroelectric random access memory)的研究和开发上。

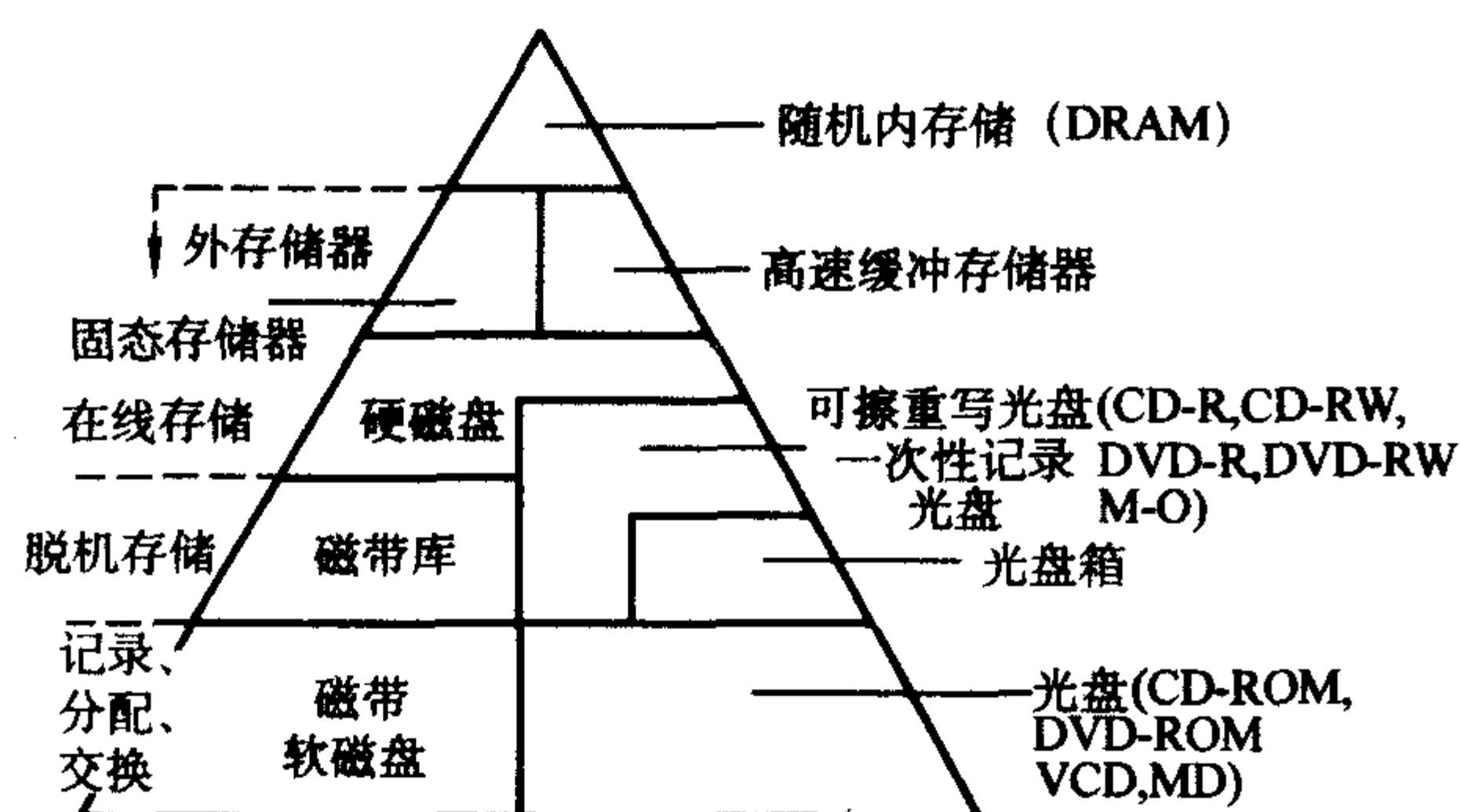


图 8.1-1 计算机系统中各种方式的存储器

当前,高性能的硬盘 [ $19.7 \text{ Gb/cm}^2$  ( $50 \text{ Gb/in}^2$ ), 100 MB/s] 主要为计算机联机 (in-line) 存储用,以专业用 (pro-

fessional) 为主。高性能光盘 [ $1.97 \text{ Gb/cm}^2$  ( $5 \text{ Gb/in}^2$ ), 10 MB/s] 为脱机 (off-line) 可卸式海量存储和信息分配,以消费用 (consumer) 为主。内存仍以半导体存储器为主。今后 10 年内磁存储和光存储是以  $39.4 \text{ Gb/cm}^2$  ( $100 \text{ Gb/in}^2$ ) 的存储密度作为实用化的奋斗目标。磁存储介质必须克服超顺磁效应,在磁性材料和存储方式上改进。光存储必须克服光衍射效应,在近场光学和超分辨技术和材料上改进。

## 1 光盘存储技术的发展

光盘存储技术产生于 20 世纪 70 年代,它以单色相干的激光在远场聚焦,以微小的光斑来实现读出、记录和擦除。光盘存储技术的功能从只读式 (Read Only Memory, ROM) 到可记录式 (Recordable, R) 以及可擦重写式 (Rewritable, RW) 或随机存取式 (Random Access Memory, RAM)。光盘存储密度的提高取决于光斑或记录点的尺寸 ( $d$ ),在远场光学中,它由激光波长 ( $\lambda$ ) 和聚焦物镜的数值孔径 (NA) 而定 ( $d$  约为  $\lambda/\text{NA}$ )。表 8.1-1 列举了三代光盘的主要参数。

第一代光盘存储器为 CD (Compact Disk) 系列,流行于 20 世纪 80 年代。它用 GaAlAs 半导体激光器为光源 ( $\lambda = 0.78 \sim 0.83 \mu\text{m}$ ),物镜数值孔径为 0.45。只读式光盘在声频 (Audio-CD) 和视频 (VCD) 中普遍应用,至今仍为最主要的记录媒体。

第二代光盘存储器为 DVD (Digital Versatile Disk) 系列,产生于 20 世纪 90 年代而流行至今。它用 GaAlInP 半导体激光器为光源 ( $\lambda = 0.63 \sim 0.65 \mu\text{m}$ ),聚焦物镜的数值孔径为 0.6。只读式 DVD 光盘存储器 (DVD-ROM) 已成为主要的光盘产品,目前正在开发并推向市场的是可录式 (DVD  $\pm$  R) 和可擦重写式 (DVD  $\pm$  RW, DVD - RAM)。由于可录式和可擦重写式光盘的制式不统一,至今影响到应用和市场。DVD 系列是当前和今后 3~5 年主要的可实际应用的光盘存储器。

第三代光存储器为 BD (Blu-ray Disk) 系列,由索尼、飞利浦等 9C 集团于 21 世纪初期推出,它用 GaN 半导体激光器为光源 ( $\lambda = 0.405 \mu\text{m}$ ),聚焦数值孔径为 0.85,可使激光光斑缩至  $0.2 \mu\text{m}$  左右,并进一步缩小道间距为  $0.32 \mu\text{m}$ ,由此可以把光盘 (直径 120 mm) 的存储容量增大到 23~27 GB。同时由东芝、NEC 推出 HD-DVD 的容量是 15 GB (HD-DVD 和 BD 两种蓝光光盘详细介绍见本篇第 2 章)。

表 8.1-1 三代光盘的主要参数比较

| 型号         | 记录波长 /nm      | 数值孔径 (NA) | 存储容量/GB | 道间距 / $\mu\text{m}$ | 最小位长度/ $\mu\text{m}$ |
|------------|---------------|-----------|---------|---------------------|----------------------|
| 第一代 CD     | 780 (GaAlAs)  | 0.45      | 0.65    | 1.6                 | 0.83                 |
| 第二代 DVD    | 650 (GaAlInP) | 0.60      | 4.7     | 0.74                | 0.44                 |
| 第三代 HD-DVD | 405 (GaN)     | 0.65      | 15      | 0.4                 | 0.154                |
| 第三代 BD     | 405 (GaN)     | 0.85      | 23~27   | 0.32                | 0.138                |

近 5 年中,第三代 BD、HD-DVD 为最实用的光盘存储器,具有 15~30 GB 容量的 5 in (120 mm) 光盘主要应用于



数码摄像机和录像机等,代替部分数码磁带和硬盘;2 in (50 mm) 微型光盘(5 GB 容量)可用于数码相机,代替部分存储卡。采用多层复合技术后,使 12.7 mm (5 in) 光盘的容量达到 100 GB (如类似目前 DVD-18 格式,即双面双层存储),可以应用于移动式的海量存储,如数码电影等。

## 2 高密度光盘存储材料

自 1972 年荷兰 Philips 公司推出使用激光记录和重放信息并播放电视节目的光盘系统以来,光存储技术就以其高密度、大容量、随机存取、可卸盘、不易擦伤、易于携带和低廉的存储价格等优点,迅速占领了数据存储市场,成为信息发布,数据备份,音频、视频、多媒体产品最主要的存储方式之一。随着信息技术的迅猛发展,特别是互联网技术的成功,不仅令全球信息量急剧增长,而且也使得个人用户接受和使用的信息远远超出人们的想象;同时,随着技术的发展,信息的数字化和多媒体成为必然的趋势。所有这些发展都对信息存储提出了更高的要求,光存储作为高密度信息存储的主要技术手段,必须研究更新的存储方案和存储材料,才能适应今后信息发展的需求,实现超大容量、超高密度存储和超高速度存取的目标。目前,在众多的新型存储材料中,为了适应高密度光盘存储技术的要求,希望对记录波长灵敏的、稳定的存储材料,光存储材料按其功能可分为两大类,即可录光存储材料和可擦重写光存储材料。根据光存储材料的组成还可分为有机和无机两大类。

### 2.1 可录型光盘存储材料

自光盘问世以来,有机存储材料就与光盘生产有了紧密的关联。每一种新格式光存储盘片都是与新材料形影相随,相伴而生。有机材料作为可录型光盘介质的记录方式属于光-热模式,即载有信息的激光束通过物镜聚焦在光盘存储介质上,记录介质在短时间内发生快速变形、熔化和分解等物理化学过程而形成不可逆的记录点。记录点处与非记录点处对光的反射率有较大的差别,用低功率密度的激光即可读取信息。因此,对可录光存储有机材料的基本要求如下。

1) 材料薄膜的吸收光谱应与激光工作波长相匹配。通常,薄膜的最大吸收波长  $\lambda_{\text{max}}$  应比记录波长小 30 ~ 50 nm,且长波边的峰形要陡峭,以便获得适宜的光学参数。

2) 材料薄膜在记录波长处应具有适当的折射率和消光系数。一般地,在记录波长处,较高的折射率  $n$  与较低的消光系数  $k$  匹配,可以获得较高的薄膜初始反射率。

3) 材料的热分解特性应与记录激光的辐射能量匹配。材料应具有适当的热分解温度、较大的热分解速率和较高的热失重百分比,以在记录时获得边缘清晰且不宜窜扰的记录点。

4) 具有良好的溶解性和成膜性。以便使用易于工业化、且成本低廉的旋涂法获得均匀性好、光学性质符合记录要求的薄膜。

5) 具有较高的环境稳定性。对环境如潮湿、光、热等环境条件的影响不敏感,以使记录的信息具有较长的寿命。

可录光盘,即一次写入多次读出型光盘大多用于备份和文档存储,其存储寿命是其相当重要的指标。因此,具有良好的稳定性是选择可录光盘有机存储材料的重要条件。根据稳定程度,可将可录光存储有机材料分为三类:①低稳定性可录光存储有机材料;②中稳定性可录光存储有机材料;③高稳定性可录光存储有机材料。

蓝光可录光存储介质可分无机光存储介质和有机光存储介质,前者是由无机材料如硅基合金或铋锗合金等构成的存储介质,后者是由有机材料如偶氮染料、金属酞菁和花菁染料等构成的存储介质。由于蓝光可录光盘还正在研究中,蓝

光可录光盘的存储材料也正处于探索阶段。

本篇第 2 章中着重介绍了低稳定性化合物花菁染料;中等稳定性化合物偶氮染料以及高稳定性化合物金属酞菁和金属偶氮染料用于 CD-R 和 DVD-R 光盘记录介质时的光谱性能,光学、热学性质和记录性能,还介绍了近年来兴起的蓝光可录光盘存储材料的研究。

### 2.2 相变型光盘存储材料

相变光盘存储材料始于 Ovshinsky 及其合作者于 20 世纪 70 年代报道了 Te 基合金用于可擦相变光存储的可能性。此后,研究者推出一批具有可逆光存储性能的相变材料,如 Te 基、Se 基和 InSb 基半导体合金等。其中 Ge-Sb-Te 三元系统和 Ag-In-Sb-Tb 四元系统的光存储性能比较突出,报道得也较多。1987 年, Yamada 等人用  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  化合物材料实现了 50 ns 写入和擦除,写入和擦除功率分别为 22 mW 和 10 mW,动态反复擦写循环达  $10^5$  次,载噪比 CNR 达到 50 dB。

相变光存储材料的研究开发经历了一次写入 (write once),可擦 (Erasable) 和可擦重写 (Rewritable) 三个阶段。一次写入光存储是一类不可逆的相变材料,是利用非晶态到晶态的相变进行写入;另一类是可逆相变材料,用于可擦写光存储,是利用晶态到非晶态相变进行写入,而非晶态到晶态的相变则被用来进行擦除。相变材料还易于实现直接重写,使传输速率进一步得到提高。同时,解决了 CD-ROM 只读不写和 CD-R 不能擦写的缺点,满足了计算机用户对数据资料存储的更改。相变光存储材料的研究发展到今天,已经形成两种实用化的可擦重写相变光存储材料体系: Ge-Sb-Te 和 Ag-In-Sb-Tb,它们已分别被用作 CD-RW, DVD + /-RW 和 Blue-ray Disc (BD) 的记录层 (Active Layer)。本篇第 3 章着重介绍可擦重写相变光存储材料基本知识、存储原理、重要性质,另外分析了三元化合物 Ge-Sb-Te 非晶相和亚稳相 (FCC) 之间转变的相变机制。

为了改善和增加材料的稳定性,进一步降低写入功率和脉宽,缩短擦除时间 (加快晶化速度),提高两态间的反衬度。本篇第 3 章还介绍了相变光存储材料的掺杂改性研究。对引入金属元素和气体元素 (低  $T_g/T_m$  和高  $T_g$  元素),可以有效地提高擦除速度和稳定性。另外还介绍了超高密度相变光存储和有机可擦写光盘材料的新近发展。

## 3 超高密度光存储材料

在目前的磁记录和光记录中,信息是被记录在介质的表面上的,提高存储密度的主要途径就是不断提高位密度和道密度,减小记录位的尺寸。近年来,在这方面已经取得了巨大的进展,但是记录位的进一步减小将受到磁性材料热稳定性和光衍射极限等条件的限制,所以这种目前普遍采用的二维存储方法已经显示出严重的局限性。大幅度提高存储密度的最有效的途径就是增加记录层,实现从二维光存储到多维光存储;从远场光存储到近场光存储;由光热存储到光子存储。光学全息存储材料、近场光存储材料、电子俘获光存储材料、光谱选通光存储材料、双光子吸收存储材料、多波长、多阶光存储材料是有希望的超高密度光存储技术和存储材料。

### 3.1 光学全息存储材料

光学全息技术是 1948 年,由英国科学家 Dennis Gabor 为提高电子显微镜的分辨本领而提出的,并将其用于 X 光图像的放大处理,当时因为缺乏理想的相干光源,所以发展非常缓慢。但是到了 20 世纪 60 年代,随着激光的出现,为全息技术提供了理想的高相干性光源, Van Heerden 提出了全



息数据存储的概念。20世纪70年代,人们已经设计出了许多具有相当潜力的全息存储系统。但由于相关技术的发展不能完全适应全息存储技术的需求,所以光学全息存储的实用化进程一直比较迟缓。到了20世纪90年代,随着计算机等技术的快速发展,同时,与之相关的光电器件和全息存储材料等领域也取得了较大的进展,才使人们在全息光信息存储领域获得了巨大的进展。尤其是当代信息技术对存储器件超大容量和超高速度的需求更进一步刺激了人们对这一具有巨大潜力的存储技术产生了巨大的兴趣,从而使全息存储技术成为高密度高速度光信息存储领域研究的热点之一。

光学全息存储技术的存储容量、信息传输速率以及存储数据的稳定性和光学系统的体积等都与存储材料有非常大的关系,因此研究发展性能优良的全息存储材料是该技术实用化的关键问题之一。

理想的光学全息存储材料的性能要求材料具有高的衍射效率、高的曝光灵敏度、大的折射率调制度、高稳定性和高的光学质量。高的衍射效率和大的折射率调制度能提供大的动态范围,提高信息记录的同位复用度,增加信息存储的密度和容量。高的光学质量和低散射性可以保证再现数据页的保真度,提高信息存储的信噪比,降低信息读出的误码率。同时为了更好的提高信息存储的密度和容量。充分利用布拉格条件实现复用,也希望存储材料具有一定的厚度。高的曝光灵敏度可以使材料在一定的激光功率下加快反应速度以提高记录的速度。而稳定的存储性能则可以使存储数据在后续读出或存储其他数据时避免被破坏。

本篇第4章介绍了到目前为止常用的光学全息存储记录材料包括:银盐材料、重铬酸盐明胶(DCG)、光折变晶体材料和光折变聚合物材料、光致聚合物材料、光致变色材料、光导热塑料及其他存储材料。着重介绍了干法在线处理全息材料,如一次写入型材料——光致聚合物材料和可擦重写型材料——光折变材料。

### 3.2 近场光存储材料

目前的各种光盘(如CD、DVD和蓝光光盘)的驱动器由于物镜离存储介质(或只读式记录坑点)较远(对CD、DVD系统一般为毫米级),远大于激光波长,被称为远场记录。

在远场光记录中,记录点的尺寸取决于聚焦光斑的大小。由于光波的衍射效应,光斑的大小存在最小极限尺寸,被称为光学衍射极限。光存储技术的重要发展方向之一是突破光学衍射极限,以获得更大的记录密度。近年来发展起来的近场光学显微方法,其成像分辨率突破了光学衍射极限,可以达到纳米甚至亚纳米级,为其应用于高密度光存储打下了基础。借鉴近场光学显微技术,利用倏逝场的近场作用实现超分辨数据点写入和读出的,被称为近场光存储。

近场光存储技术从20世纪90年代初以来迅速成为光存储领域的一个研究热点,以往由于一些技术上的困难,被认为短期内很难实现商品化。但随着微加工技术和飞行头技术的发展,一些实际应用中的技术难题已逐步解决,特别是近年来超分辨近场结构光盘技术(如图8.1-2所示)的发展,为近场光存储技术的实用化起到了重要的推动作用。

根据近场光产生方式的不同,近场光存储有多种实现途径,既有光学方法,也可以利用材料的特性来实现,主要的有:

- 1) 采用扫描探针的近场光存储;
- 2) 采用固体浸没透镜的近场光存储;
- 3) 采用微小孔径激光器的近场光存储;
- 4) 基于超分辨近场结构的近场光存储。

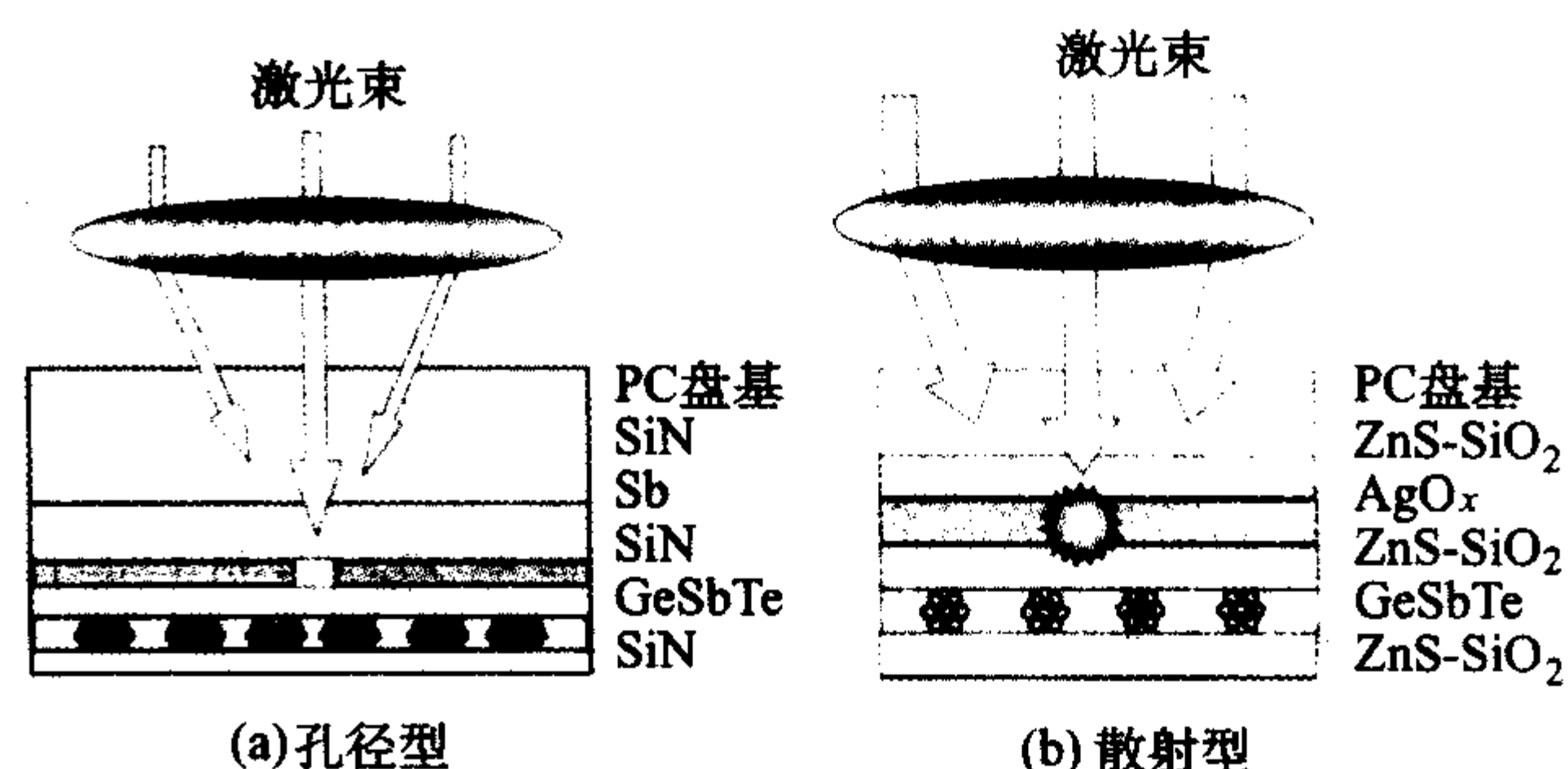


图 8.1-2 超分辨近场结构光盘

不同的存储方式和功能,需要不同的近场光存储材料。目前各类常用的光盘和磁光盘用存储介质大多可被用于近场光存储,也出现了一些专门设计的近场光存储新材料。除了对光存储材料的一般要求(如光学和热学性质等)外,近场光存储对材料还有一些特别要求,如高敏感性、易于制备高表面平整度的薄膜和与保护层和润滑层材料相匹配等。

近场光存储材料按功能主要可以分为一次写入型和可擦写型,其中可擦写型近场光存储材料主要包括磁光可擦写型、相变可擦写型和光致变色可擦写型等。

本篇第5章将分类介绍一些典型的近场光存储材料的特性和应用,对本书其他章节已详细介绍过的部分光存储材料主要介绍其近场光存储应用。

### 3.3 电子俘获光存储材料

电子俘获光存储材料是一种红外受激磷光体,受到可见光激发(写入)时,发光中心离子的外层电子通过中间过程被陷阱俘获,再受到红外光激励时,被俘获的电子释放出来,与发光中心复合发光。这类材料是光子响应而不是热响应,并在普通的“0”,“1”二进制状态之间引入灰度级别的多比特存储。写入光使电子激发到俘获电子的陷阱中,写入光越强,俘获的电子数就越多,且在很宽的光强范围(可高达四个数量级)内呈线性。读出时用另一种波长的光进行扫描,使俘获的电子离开陷阱并同时发射第三种波长的光。发射的光子与原来俘获的电子数成正比,而原来俘获的电子数又与写入光强有关。这样,在一个位置上就可存储较多的比特信息。可望在一个位置存储8 bit。

由于电子俘获材料对于光激励具有很快的响应速度,所需的写入光能量小,而且每一位置存储了较多数据,因此具有很高的数据传输速率。

本篇第6章主要介绍电子俘获光存储原理、材料的制备、光学特性及应用。

### 3.4 光子选通光存储材料

为了提高光存储密度,把频率作为附加的存储因素,用光谱烧孔(SHB, Spectral Hole Burning)的方法,在同一空间的光斑上可将存储密度提高两个数量级以上。

固体中各激活中心皆受周围环境的影响,因此它的格位结构是不同的。这些不同格位的激活中心的中心频率也有差异,这导致了光谱线廓的非均匀变宽。一个激活中心的吸收光谱线的非均匀变宽是不同格位的激活中心的均匀变宽的叠加。当用线宽远小于非均匀线宽的窄线激光照射时,与激光频率相同的一小部分激活中心受激发,并产生光化学和光物理的变化。当测量其吸收光谱线型时,会发现在激光线频率处出现一凹陷,这就是光谱烧孔。如果上述光化学或光物理反应可以长时间保存,则孔也可以长时间保存,称之为持续光谱烧孔(PSHB)。在非均匀线形内给定的频率上,以出现或不出现光谱烧孔分别记作“1”和“0”,从而进行二进制



频域光存储。持续光谱烧孔材料中非均匀线宽与均匀线宽之比  $R = \Gamma_a / \Gamma_h$  通常远大于 1, 在低温下,  $R$  值可达到 104 甚至更高。PSHB 提供了除空间维度外的频率维度, 因此 PSHB 光存储将大幅度提高信息存储的密度。

经过多年的研究, 人们对光子选通烧孔光存储的了解不断深入。光子选通光存储材料主要分为无机材料和有机材料两类体系。本篇第 7 章着重介绍  $\text{Sm}^{2+}$  掺杂体系、 $\text{Eu}^{2+}$  掺杂体系、卟啉类化合物和有机聚合物以说明 PCSHB 材料的作用机制和性质特征。

### 3.5 双光子吸收光存储材料

现代社会是信息社会, 飞速发展的信息技术产生了大量的信息, 需要处理和存储的数据正以指数形式增长。在衍射效应的制约下, 光存储点的尺寸大约只能降到光波波长的一半, 限制了存储密度的进一步提高, 传统的二维光存储几乎达到了这一极限。1989 年, 美国科学家 Rentzepis 提出了用双光子吸收的方法实现三维光存储, 存储密度高达  $10^{12}$  bits/cm<sup>3</sup>。这种方法主要是在现有二维光盘的基础上将数据存储扩展到三维空间, 保持了现有光盘系统的基本特点, 易于操作。与单光子记录相比, 双光子存储记录点较小, 可提高面存储密度。利用双光子过程可实现多层光存储系统, 其记录容量可以提高 2~4 个数量级。

双光子吸收就是在强激光场作用下, 分子通过一个虚中间态同时吸收两个光子而达到激发态的过程, 其跃迁概率与入射光强的平方成正比。与通常的单光子吸收相比, 它主要具有两个突出特点: ①由于到达激发态所需的光子能量为单光子吸收所需能量的一半, 因此可用红外或近红外激光作为光源, 提高在吸收材料中的穿透力, 实现在材料的深层进行观察; ②由于双光子吸收与入射光强的平方成正比, 双光子吸收过程被紧紧地局限在焦点附近的很小区域 (体积数量级为  $\lambda^3$ ), 如此小的有效作用体积使双光子过程具有极其优越的空间分辨率和空间选择性。

双光子吸收光存储是利用记录材料在激光作用下, 受激点的物理、化学性质发生变化, 处于激发态的分子同其他染料分子结合而构成一个稳定的写入态。这个写入态在受到适当波长的读出光束的激发时会发出一个宽带荧光。此时可以通过检测荧光光谱或其他物理化学性质 (如折射率和吸收光谱) 的变化而实现信息的读出。

近年来研究表明, 有机双光子吸收材料在三维数字光存储方面具有重要的应用前景, 根据光存储作用机理, 有机双光子吸收光存储材料分为: 双光子激发光致变色材料、双光子激发光致聚合材料、双光子激发光致氧化材料、双光子激发光致荧光漂白材料及双光子激发光折变材料等, 本篇第 8 章重点介绍几类有希望实用化的三维数字光存储双光子吸收有机材料。

### 3.6 多波长多阶光存储材料

多波长多阶光存储 (亦称彩色多层、多阶光存储)。该技术采用不同敏感波段的单层混合或多层光致变色材料作为记录层; 用多种波长激光通过合光和分光装置实现多记录层的并行读写, 将光存储向频率维进行了扩展; 通过控制记录层的总厚度在焦深之内实现了对多个记录层的统一寻址; 使用超分辨掩膜的方法, 对长波段光斑进行拦截, 形成小于衍射极限的读写光斑; 采用多阶存储的方法进一步提高了存储密度。这为实现低成本的高密度光存储开辟了一条崭新的研究思路, 其主要特点是: ①采用吸收带彼此分离的多层光致变色材料作为记录层, 以避免层间串扰的发生; ②采用分光合光装置实现对多层材料的并行写入和读出; ③各波长读写激光通过消色差物镜聚焦在同一焦点, 多层光致变色材料厚

度总和在聚焦光斑的焦点深度以内。各记录层共用一个物理地址, 从而解决了多层光盘的寻址问题, 并使数据的纵向编码成为可能; ④采用超分辨率掩膜技术实现对长波长光斑的拦截, 实现超分辨存储; ⑤利用材料的分阶特性实现在一个记录点的多阶存储, 进一步提高了存储密度; ⑥盘片的制造可以采用旋涂工艺, 并与现有标准光盘有很大的兼容性。这两种存储方式对存储材料提出了不同的要求: 用于彩色多层光存储的材料除应具备较高的分辨率、灵敏度、信噪比、可擦写和长寿命等特点外, 还必须要求记录材料具有特定的吸收波长范围, 即要求各种染料的吸收光谱彼此无重叠或重叠很小 (10%), 以减少彼此间的串扰, 并通过信号处理 (数学方法) 来消除或降低串扰。否则将无法利用光的频率特性, 或因为存在不同材料吸收的交叉而无法实现多波长存储。用于多阶存储的材料除能与相应激光器波长匹配外, 还需具备较高的分辨率、灵敏度、稳定性及在光电作用下呈阶跃变化特性。

多波长存储是一类扩展记录维度的方法, 或称多频率存储 (Multifrequency Storage), 即将存储维度扩展到频率维。其主要思想是利用记录材料对不同波长的激光具有不同的反应特性 (折射率、反射率或偏振态不同等), 利用多种波长的激光在同一记录点上同时记录信息。

多阶存储是另外一种可以提高存储容量和数据传输率的重要途径。在一般的存储系统中, 每一个记录单元只记录两种可能状态之一, 因此只能记录 1 bit 的信息。而在多阶存储中, 每个记录单元上可能记录的状态数多于 2; 为计算机处理方便, 状态数一般取为 2 的幂。如果可能的状态数为  $M$ , 则每个记录单元上可记录  $\lg_2 M$  比特的信息。与同等记录密度的二值记录相比, 可以提高容量  $\lg_2 M$  倍; 同时, 数据读取速率也提高了  $\lg_2 M$  倍。这也是多阶存储技术的一个突出特点。本篇第 9 章重点介绍二芳基乙烯、螺吡喃等作为多波长多阶存储材料的研究与应用。

## 4 磁性和磁光存储材料

磁性存储 (磁记录) 经过一个世纪的发展取得了巨大进步。自 1898 年丹麦工程师 Poulsen 发明钢丝录音机以来, 记录波长由最初的 1 000  $\mu\text{m}$  缩短到目前的亚微米量级。作为计算机外部存储媒体, 磁记录至今仍处于记录密度逐年提高的发展态势。磁存储介质的主要形式为软磁盘、硬磁盘、磁带 (包括商业领域使用的数字磁带和消费领域使用的模拟音像磁带)、磁卡等。磁存储材料涉及到的是: 颗粒磁记录材料介质, 薄膜磁记录材料介质等。磁记录头 (磁头) 材料主要有: 体型磁头材料、金属合金磁头材料、铁氧体磁头材料。20 世纪 80 年代初期和后期高密度光存储和磁光存储技术相继问世。其记录密度的起点之高, 已开始动摇磁记录在外存储领域一统天下的局面。异军突起的光 (磁光) 存储和生机勃勃的磁记录相继发展, 21 世纪初正在开发新的高密度记录技术如垂直磁记录技术、热辅助磁记录技术、图形化介质技术和高性能 GMR (GMR, Giant Magnetoresistance) 以及 TMR (TMR, Tunneling Magnetoresistance) 磁头技术, 还有光磁混合存储技术等。

### 4.1 磁性存储材料

在众多的信息存储材料系统中, 磁信息存储是当前最主要的信息存储方式之一。无论在消费领域还是在商业应用领域, 磁存储产品仍是应用最广的存储产品。产品记录密度不断提高, 存储密度越来越大。软磁盘从传统的 MFD (1.44 MB) 发展到大容量的软盘, 具有代表性的产品主要有 Super Disk (120 MB) 和 ZIP 系列 (100 MB、250 MB、750 MB)。软磁盘和消费性音像磁带的使用量目前正呈逐年



下降的趋势,但数字磁带至今仍然是计算机中使用最广的数据备份和资料存档介质。数字磁带从目前的数十到数百 GB 提高到 1 000 GB 以上。根据目前的发展情况来看,Super-DLT, LTO-UI trium 和 Super-ATT 等超级磁带格式均有望在 2006 年或 2007 年提供 1 TB 以上的存储容量。

硬磁盘的记录密度和存储容量进一步的提高。预计在未来的 5~10 年,面密度将从目前的  $3.94 \text{ Gb/mm}^2$  ( $100 \text{ Gb/in}^2$ ) 继续提高 100 倍。到 2010 年,1 inHDD 的存储容量将达到 50 GB, 3.5 inHDD 的存储容量将达到 100 TB。硬磁盘的应用领域将越来越广。微型硬盘将在消费电子领域获得越来越多的应用。预计 2010 年,硬磁盘在消费领域的应用将取代 PC 中的应用成为市场主流。

本篇第 10 章介绍了磁粉涂布型介质和连续薄膜型介质两大类磁记录材料。应用于涂布型介质的颗粒磁记录材料(磁粉)主要包括各种氧化铁磁粉(如  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{Co}$ ), 二氧化铬( $\text{CrO}_2$ )磁粉、金属磁粉(MP)和钡铁氧体磁粉( $\text{BaFe}$ )等。用来制备软磁盘和多种磁带。连续薄膜型介质适用于信息密度高密度化发展的要求,目前使用的薄膜介质主要为 Co 基合金膜。(如  $\text{CoCrTa}$ 、 $\text{CoCrPt}$ 、 $\text{CoCrPtB}$  等)。用来制备硬磁盘和部分薄膜磁带。另外还介绍了高密度水平磁记录连续薄膜介质的物理和化学制备方法以及对超高密度水平磁存储薄膜介质的要求和多层膜结构等。

随着记录密度的不断提高和位尺寸的不断减小,传统的纵向记录介质面临自退磁效应增强和热稳定性降低等诸多问题。为了解决这些问题,除了改进和提高现有技术外,需要开发新的高密度技术。本篇第 10 章还集中介绍了垂直记录技术和垂直磁记录材料以及最新进展。

## 4.2 磁记录磁头材料

磁记录的两种记录剩磁状态( $\pm M_r$ )是由正、负脉冲电流通过磁头反向磁化介质来完成的。在读出被记录的信号时,磁头是磁记录的一种磁能量的转换器,即磁记录是通过磁头来实现电信号和磁信号之间的相互转换。磁头同磁记录介质一样是磁记录中的关键元件。

磁头在磁记录发展进程中经历了三个重要的飞跃阶段,即体型磁头-薄膜磁头-磁阻磁头。薄膜磁头的主要优点是工作缝隙小,磁场分布陡和磁迹宽度窄,故可提高记录速度和读出分辨率。磁阻磁头的特点是读出电压由磁通感生,产生的输出电压电平高,特别是在低频信号下。而感应式磁头是对磁通变化率的响应,所以使用磁阻磁头适合于高记录密度的读出。1991 年使用磁阻磁头后,磁记录密度以每年 60%~100% 的增长率提高,而在此前的增长率为 40%。

本篇第 11 章介绍了体型磁头,以环形磁头为代表的体型磁头是应用历史最久,在音像和商业数字记录设备中应用范围最广的磁头。它所用的磁芯材料主要包括坡膜合金(Permcolloy,  $\text{Fe-Ni-Mo-Mn}$ )、森达斯特合金(Sendust,  $\text{Fe-Si-Al}$ )以及  $\text{Fe-Al}$  合金和  $\text{Fe-Al-B}$  合金。这些合金的  $H_c$  在  $1.2 \sim 4 \text{ A/m}$  之间,  $B_s$  在  $0.8 \sim 1.0 \text{ T}$  之间。为了提高磁头的高频性能,开发了铁氧体磁头,其材料分为两大系列: $\text{MnZn}$  铁氧体和  $\text{NiZn}$  铁氧体。由于它们的耐磨性能好,适用于制作视频磁头。

薄膜磁头是采用薄膜工艺和半导体工艺制成的高密度磁头。磁头应用最多的材料有  $\text{Ni-Fe}$  系坡膜合金薄膜和  $\text{Fe-Si-Al}$  系的森达斯特合金软磁薄膜材料。目前开发的高性能磁头材料有①非晶态合金磁材料有  $\text{Fe}$  基合金、 $\text{FeNi}$  基合金、 $\text{Co}$  基合金和金属-非金属系非晶合金如  $(\text{Fe-Co-Ni})_{90}\text{Zr}_{10}$  等;②纳米晶软磁材料有  $\text{TM-M-X}$ 。TM 代表过渡元素( $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ ), M 代表 III A-V A 和 III B-V B 元素(如  $\text{La}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Hf}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$  等), X 代表 O、N、C 元素;③金属-非金属颗粒膜软磁材

料,这是一种铁磁金属和绝缘体混合纳米颗粒高阻抗软磁薄膜。这类薄膜体系为  $(\text{Fe}, \text{Co}) - (\text{B}, \text{Si}, \text{Hf}, \text{Zr}, \text{Al}) - (\text{F}, \text{O}, \text{N})$ , 绝缘体化合物可以是  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{HfO}$ 、 $\text{BN}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等;④巨饱和磁化强度材料  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  ( $B_s = 2.83 \text{ T}$ ), 它是一种高密度介质的良好磁头材料。

磁阻磁头是利用软磁材料的磁阻效应制成的磁头,是一种高灵敏度的高密度磁头,但这种磁头只能用作读出磁头,磁阻磁头的读出电压比一般的感应式磁头大,间隙长度可以控制得很小,有利于提高道密度。这种磁头使用时一般与实现数据记录的感应式薄膜磁头集成为双元磁头。磁阻磁头材料主要有:各向异性磁阻(AMR, Anisotropic Magnetoresistance)材料、巨磁阻(GMR)材料、自旋阀巨磁阻(Spin Valve - GMR)材料、磁隧道结(TMR)巨磁阻材料、颗粒膜巨磁阻(是由  $\text{Co}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$  及其合金的纳米颗粒分散在  $\text{Cu}$ 、 $\text{Ag}$  的基质中形成的)材料和超巨磁阻(CMR, Colossal Magnetoresistance)材料。同时还介绍了各类磁头对材料的性能、加工、制备和应用。

## 4.3 磁光盘存储材料

磁光存储是光存储中的佼佼者,因为它有光存储的大容量及可自由插换的特点,又有磁性存储的可擦重写和与磁性硬盘相接近的平均存取速度的优点。第一、第二代磁光盘采用的记录方式是在固定的外磁场作用下,通过激光束加热磁记录层,记录信息由调制激光束提供,这种记录方式的主要缺点是已经记录信息的部分不能直接重写。第三代磁光盘,采用了直接重写技术,避免了传统的先擦后写的操作方式,数据写入只需一次完成,读/写速度可提高一倍。此类技术的介质可分为两种:磁场调制直接重写介质和光强调制直接重写介质。

磁光存储原理由威廉斯(H.J. Williams)在 1957 年提出,并在次年用居里点原理在磁化矢量垂直膜面的  $\text{MnBi}$  薄膜上实现了磁光记录和擦除,但由于当时激光技术和光存储系统尚不成熟,另外,也没有合适的磁光存储介质,所以研究工作进展缓慢。直至 1980 年,日本国际电报电话公司(KDD)的今村武修首次报道了磁光存储驱动器实验装置,选择了非晶态  $\text{GdCo}$  薄膜作为存储介质,虽然载噪比(CNR)与数据传输速率分别只有 35 dB 和 1 Mb/s,但已表明有实用化前景的可能。经过 10 余年的发展,目前磁光盘的 CNR 已超过 67 dB,数据传输速率大于 30 Mb/s, 88.9 mm (3.5 in) 磁光盘单面存储容量也从 128 MB 增加到 2.3 GB。本篇第 12 章首先介绍了磁光材料目前唯一实用化的稀土-过渡金属非晶态薄膜; $\text{Pt-Co}$  系和石榴石氧化物薄膜用于短波长磁光记录介质。其他材料还有  $\text{MnBi}$ 、 $\text{PtMnSb}$ 、合金薄膜、尖晶石型铁氧体薄膜、磁铅石型铁氧体氧化物薄膜等在工艺上或性能上还需要进一步深入研究的磁光材料。

## 4.4 光磁混合存储材料

磁信息记录和存储一直以很快的速度发展,但当磁记录点尺寸达到纳米级时,由于受热扰动磁畴壁不稳定,产生超顺磁效应。要形成垂直磁存储,磁性介质材料必须有很高的矫顽力( $H_c$ ),由此使磁感应探测十分困难。磁光信息存储中由于热-磁效应,容易获得垂直磁存储,但用光克尔效应探测信号却比较困难。因此,欲克服各自的短处而发挥长处,可采用光磁混合信息记录和存储方式,用热磁方式的光记录,采用近场光学方法缩小记录点,而用巨磁阻(GMR)磁头来读出磁信号。光磁混合信息存储的示意图如图 8.1-3 所示。

广义上,光磁混合存储可分为三类:光记录光读出,光记录磁读出和光辅助磁记录和磁读出。光记录光读出实质上



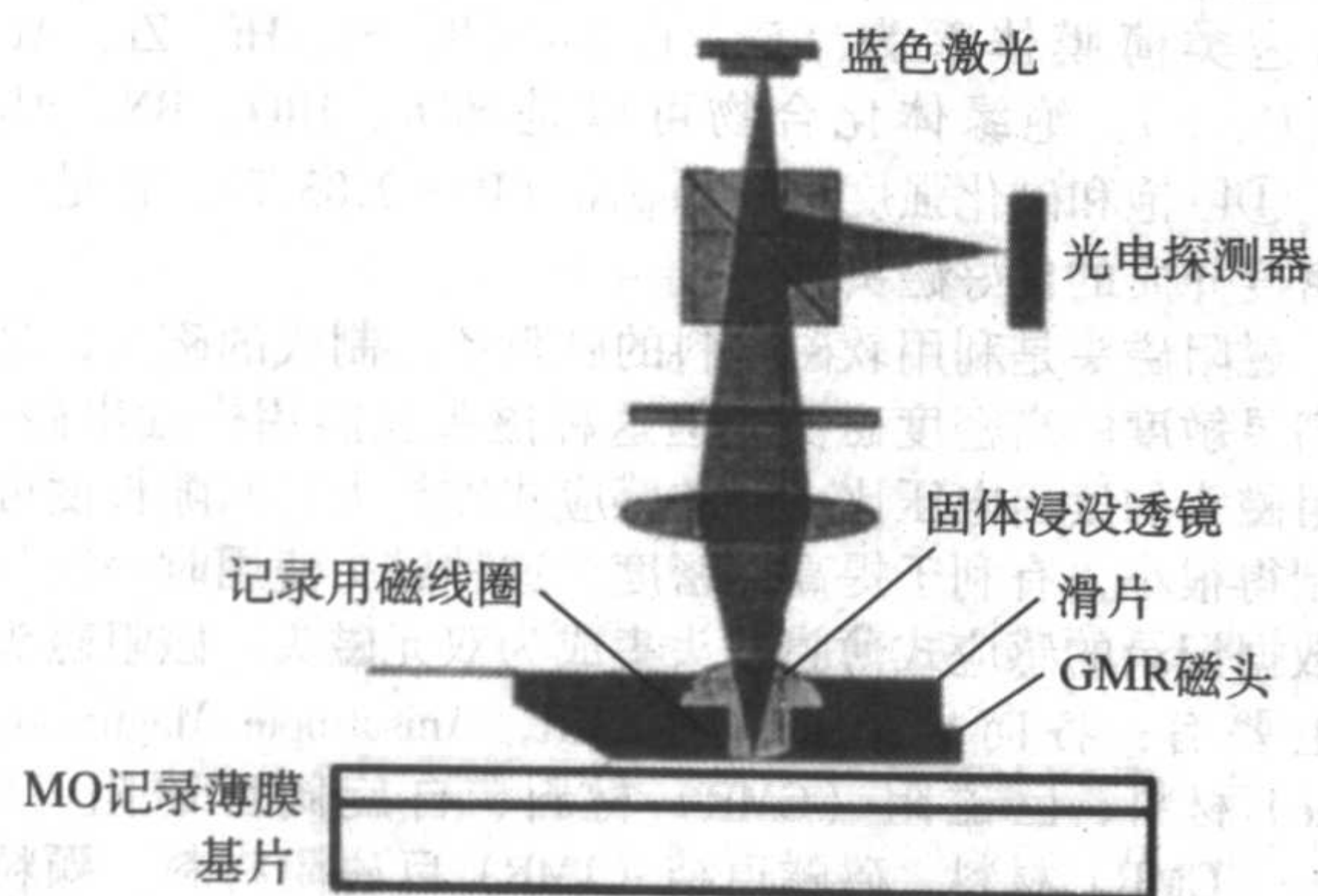


图 8.1-3 光磁混合式记录系统

就是磁光记录；光记录磁读出技术结合了磁光记录和硬盘记录的优点，记录时采用热磁写入过程，但读出时采用巨磁电阻读出头。光辅助磁记录和磁读出也称为热辅助磁记录技术，使用磁头，或者别的加热方式进行热磁写入，而读出也是采用巨磁电阻读出头。由于磁头提供的磁场可超过 10 000 T，比线圈约大 2 个数量级，可以在较低的温度下完成信息写入，极大地拓宽了记录介质的选择范围而不局限于 TbFeCo 介质，允许采用具有更高磁各向异性材料（主要是 FePt 基材料）作为记录介质，使超高记录密度存储变得可行。非晶态稀土-过渡金属元素（RE-TM）合金磁光薄膜也可作为光磁混合存储介质。本篇第 13 章将以热辅助磁记录技术为主，介绍光磁混合存储材料，分别从该项技术的特点、实验验证、介质材料的选择、磁头设计（光的引入）等方面作了详细介绍。

## 5 非易失性存储材料

近年来由于消费性电子产品的飞速发展，尤其是便携式电子产品市场的快速增长，使得传统的磁式和光电式的存储器件无法满足市场对其轻、薄、小的要求。在目前已有的多种半导体存储技术中，主要可以分为常规的易失性（volatile）存储技术和非易失性（Non-volatile）存储技术两种。所谓易失与非易失的差别就在于，易失性存储器在外加电场消失后，存储的数据便随之消失；而非易失性存储器在同样情况下，仍然能够将数据完整地保存下来。经过相当一段时间的发展，易失性存储技术已较为成熟，也是目前存储技术的主流（如 SRAM, Static Random Access Memory 和 DRAM, Dynamic Random Access Memory）；而非易失性存储器技术包括过

去的掩膜 ROM（Read-Only Memory）、EPROM（Erasable Programmable Read-Only Memory）、EEPROM（Electrically Erasable Programmable Read-Only Memory）、近年来迅速崛起的固体闪存（Flash）存储器以及新兴的相变随机存储器（OUM）、磁阻随机存储器（MRAM）与铁电随机存储器（FeRAM）等。近年来对于 OUM、MRAM 和 FeRAM 这三类非易失性随机存储器的实用化研究开发表明，这三类存储技术都有望满足新一代存储器对低成本、低功耗、高读写速度、高寿命和非易失性的要求。

OUM 的存储原理是利用硫系化合物合金相变材料在晶态（低阻）与非晶态（高阻）之间相互转换实现信息的写入与擦除，信息的读出则依靠测量相变前后材料的电阻变化来实现。硫系化合物合金相变材料是指至少含有一种硫系（第六主族）元素的合金相变材料，这些材料大多由元素周期表中 III~VI 族的一些半导体元素构成，主要分为二元、三元、四元、甚至五元合金等四大类。其中，GeSbTe 系列已经被广泛地应用在光存储领域中。MRAM 是利用铁磁材料多层膜结构中的巨磁电阻效应，即多层膜的电阻随其各铁磁层磁化强度方向的不同而发生显著变化的原理来实现信息记录。大量的研究表明，巨磁电阻效应广泛存在于过渡金属磁性多层膜、纳米尺度的磁性颗粒膜、自旋阀结构、磁隧道结以及氧化物薄膜中。FeRAM 是利用铁电晶体的铁电效应实现数据存储的，数据保存是通过附加电场来改变存储单元电容中铁电晶体的中心原子位置来完成的。由于铁电效应是铁电晶体所固有的一种偏振极化特性，所以 FeRAM 存储器具有非易失性的存储特性。

本篇第 14 章在简单介绍了 OUM、MRAM 和 FeRAM 三种非易失性固体存储器的存储原理和器件结构的基础上，主要从材料研究的角度，详细介绍了相变材料、磁阻材料和铁电材料作为非易失性固体存储器中的记录介质的研究历程和最新进展，同时也指出了这几类材料在将来信息存储领域应用中的发展趋势、面临的挑战和可能的解决途径。

信息存储的发展趋势一直是提高存储密度和提高传输速率。信息存储技术是构建信息技术强国的主要组成部分。近年来，各国信息存储领域为此展开了激烈的竞争，有关高密度、高速度信息存储的新思想、新概念和新理论不断涌现，各种新材料、新器件和新技术也竞相问世。

本篇比较系统地总结了近 10 年来国内外在光存储、磁和磁光存储以及非易失性存储材料的科研成果。在介绍存储材料的存储机理、制备方法、物理化学特性、存储性能、使用范围等基础上，重点介绍已实用化的存储材料以及未来存储新技术发展所涉及的超高密度光存储材料。

编写：顾冬红（中国科学院上海光学精密机械研究所）



## 第2章 可录光盘存储材料

光存储最早的形式——缩微照相是从20世纪初开始的。它一度成为文档资料长期保存的主要形式。

光盘存储技术是20世纪70年代发展起来的一种新型信息存储技术。1972年，荷兰飞利浦公司首先向国际新闻界展示了播放电视节目的光盘系统，这就是六年后正式投放市场的光盘播放机原形。1977年，日本的日立、松下、东芝、三菱等公司以及欧洲的飞利浦公司相继开发出了用于图像和文件存储的光盘系统。光存储技术发展到80年代，不仅在声频领域促进了激光唱片（包括激光声盘CD和激光视盘LD）

和激光唱机产业的迅猛发展，从只读式（Read Only Memory ROM）、一次写入多次读出式（Write Once and Read Many, WORM）后来称可录式（Recordable, R）发展到可擦重写式（Rewritable, RW）。光盘的存储容量（ $\phi 5$  in, 单面）从CD（Compact Disk）的0.6~0.7 GB，发展到DVD（Digital Versatile Disk）的4.7 GB及HDDVD（High Density DVD）的15~20 GB和BD（Blu-ray Disk）的23~27 GB。数据传输速率也有很大的提高。表8.2-1列出光盘技术的发展进程和趋势。

表 8.2-1 光盘存储技术的发展进程

| 时间       | 型号         | 记录波长<br>/nm | $\phi 5$ in 单面容量/Gbit | 存储密度<br>/Gbit·in <sup>-2</sup> | 道间距<br>/ $\mu\text{m}$ | 最小记录<br>长度/ $\mu\text{m}$ | 扫描速度<br>/m·s <sup>-1</sup> | 存取时间<br>/ms | 数据传输<br>速率/Mbit·s <sup>-1</sup> |
|----------|------------|-------------|-----------------------|--------------------------------|------------------------|---------------------------|----------------------------|-------------|---------------------------------|
| 目前       | CD 系列      | 780         | 0.6~0.7               | 0.25                           | 1.6                    | 0.83                      | 1.2~1.4                    | 100         | 4.32                            |
|          | DVD 系列     | 650         | 4.7                   | 2.0                            | 0.74~0.59              | 0.44~0.28                 | 3.84                       | 30          | 26~27                           |
| 约 2005 年 | 蓝光系列       | 405         | 23~27                 | 10                             | 0.32                   | <0.2                      | 10~20                      | 10~20       | 50~100                          |
| 约 2010 年 | SHD-DVD 系列 | 200~350     | 250                   | 100                            | <0.1                   | 0.05~0.1                  | 30                         | 2~5         | 500~1 000                       |

存储材料作为信息的直接载体，一直是存储技术的关键和核心，存储技术的发展依赖于性能优良的存储材料的研究和发展。本章介绍可录光盘存储材料，包括CD-R光盘存储材料、DVD-R光盘存储材料和正在研发中的蓝光可录光盘存储材料。

### 1 CD-R 光盘存储材料

CD-R光盘盘片的厚度是 $1.2^{+0.3}_{-0.1}$  mm，外径是 $(120 \pm 0.3)$  mm。盘片有中心孔，内孔直径是 $15^{+0.1}_{-0}$  mm。盘片的夹持区直径是26~33 mm。CD-R盘片由注塑模压成型的聚碳酸酯（PC）盘基，有机染料记录层，金属（金或银合金）反射层，保护层蜡刻和油墨印刷标识层构成。如图8.2-1所示。

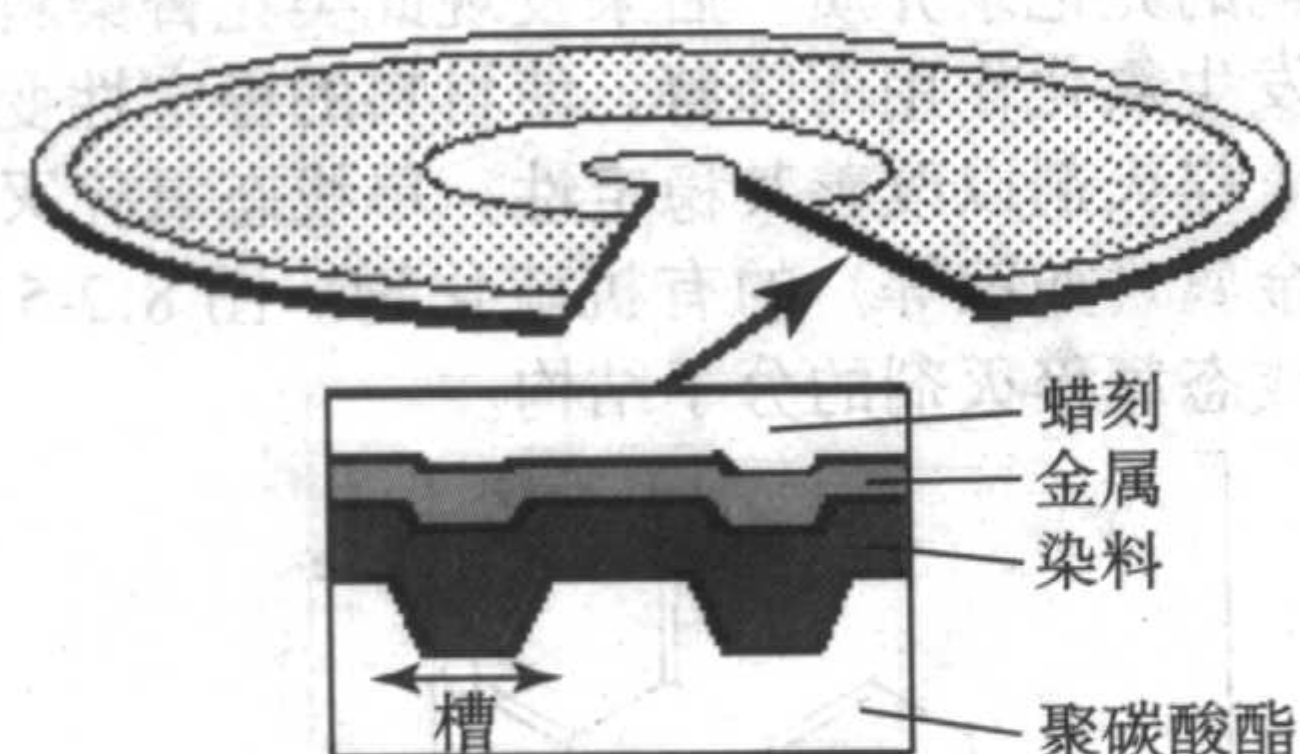


图 8.2-1 CD-R 光盘的结构

未记录的CD-R光盘上有螺旋状沟槽（或称预刻槽），沟槽的典型尺寸是：槽深200 nm、槽宽600 nm。预刻槽的作用是使光盘驱动器的读写光斑能由内圈向外圈跟踪沟槽，在槽内读写数据。读写光斑以恒定的线速度扫描预刻槽轨道，扫描速度规定为1.20~1.40 m/s（对1倍速度）。为了实现等线速度，在读盘片内圈时的转速快（7.5~9 r/s），而在读盘片外圈时转速慢（约4 r/s）。两相邻预刻槽之间的距离称为轨道节距，一般在1.5~1.7  $\mu\text{m}$ ，典型值是1.6  $\mu\text{m}$ 。

CD-R光盘的数据存储容量与线速度、轨道节距有关，线速度慢，轨道节距小，存储容量大。如700 MB，80 min的

CD-R光盘，线速度为1.2 m/s，轨道节距为1.5  $\mu\text{m}$ ；650 MB，74 min的CD-R光盘，线速度为1.2 m/s，轨道节距为1.6  $\mu\text{m}$ 。

CD-R光盘数据的记录原理是：写入激光被光盘预刻槽内有机染料层吸收形成不同的热效应，包括：预刻槽底的畸变；染料的分解、漂白；形成小气泡；染料的膨胀使反射层凸起鼓包，使染料层烧蚀出类似只读光盘数据凹坑（pit）形式的写入标记，从而改变染料的吸收率、干涉和光的散射。使写入点的反射率发生变化引起记录部分和未记录部分在读出时的光学性质差异。同时，我们把预刻槽和两预刻槽之间的区域分别称为槽（groove）和岸（land），把记录凹坑和两凹坑之间的区域分别称为坑（pit）和台（land）。记录后的CD-R基片表面如图8.2-2所示。

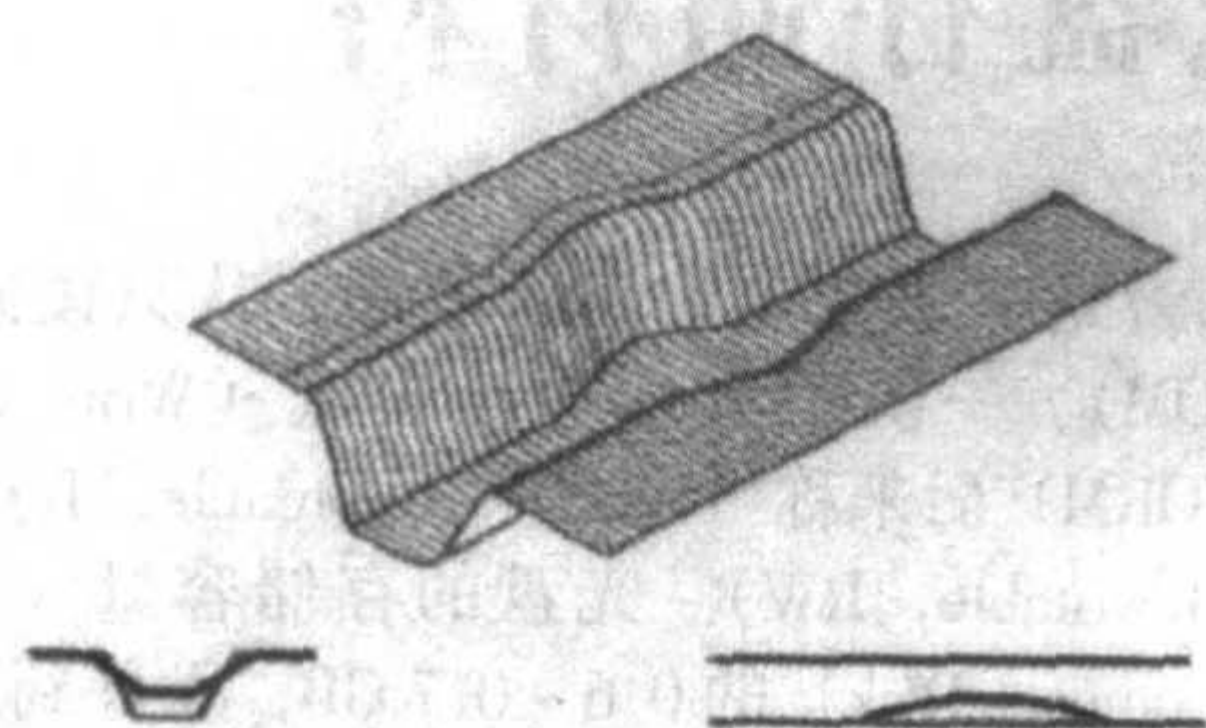
可录光盘存储材料按其组成可分无机材料和有机材料两大类。目前实用化的可录光盘存储材料均为有机材料，因为有机材料作为可录型光盘存储介质具有以下优点：

- 1) 熔化和分解温度低，有较高的记录灵敏度；
- 2) 热传导性较小，记录位较小，有利于信噪比的提高；
- 3) 成本低，可用旋涂法制备薄膜；
- 4) 利用有机结构多样化，通过改变分子结构来调整理想的光学、热学性质；
- 5) 毒性小。

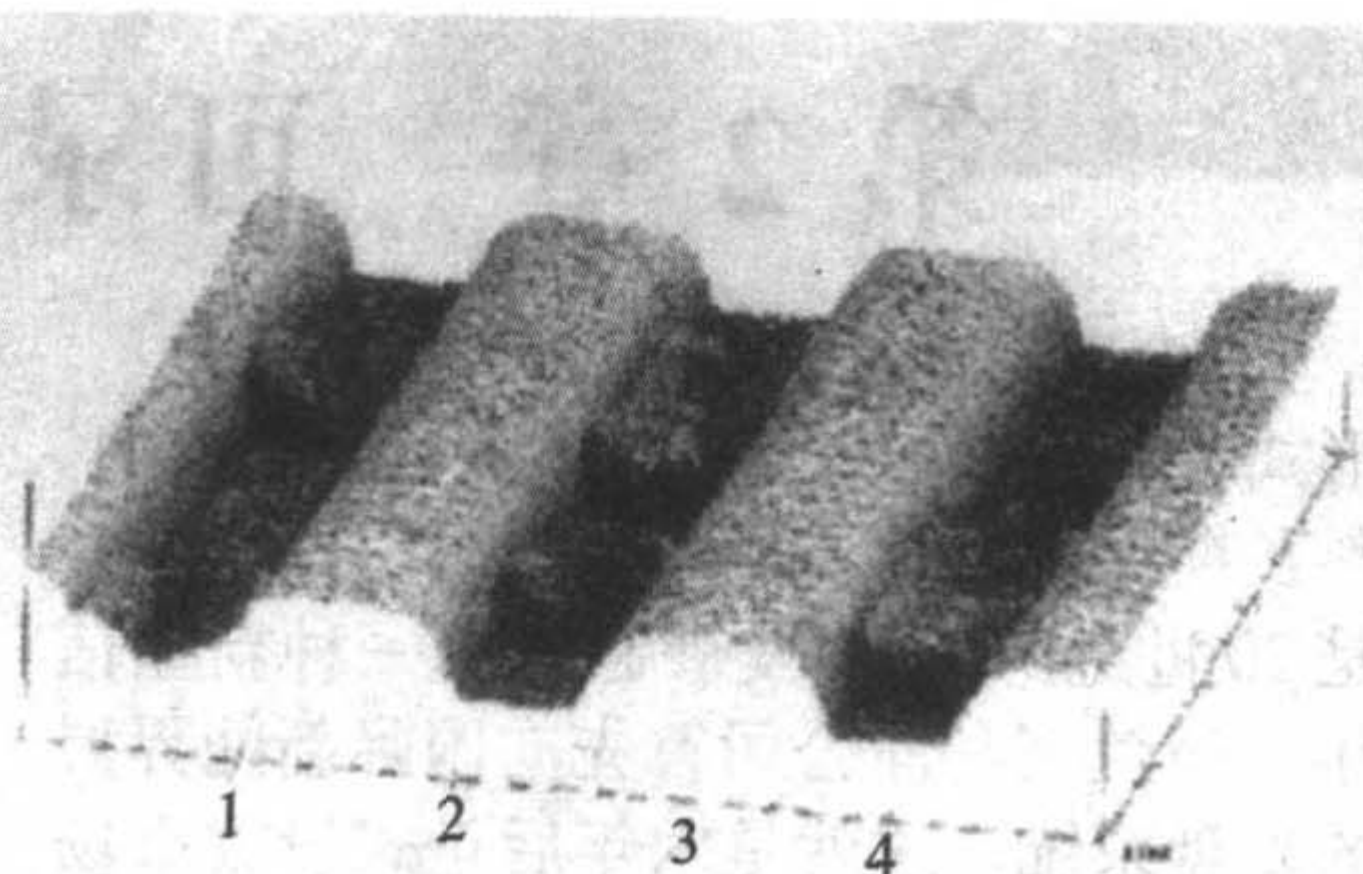
有机材料作为可录光盘存储介质应满足以下基本要求：

- 1) 材料薄膜的吸收光谱应与激光工作波长相匹配。通常，薄膜的最大吸收波长 $\lambda_{\text{max}}$ 应比记录、读出波长小30~50 nm，且长波边的峰形要陡峭，以便获得适宜的光学参数。
- 2) 材料薄膜在记录波长处应具有适当的折射率和消光系数。一般地，具有较高的折射率 $n$ 与较低的消光系数 $k$ 的材料，可以获得较高的薄膜初始反射率。
- 3) 材料的热分解特性应与记录激光的辐射能量匹配。材料应具有适当的热分解温度、较大的热分解速率和较高的热失重百分比，以便在记录时获得边缘清晰且不宜窜扰的记录点。
- 4) 具有良好的溶解性和成膜性，以便使用易于工业化、





(a) 槽内形变模拟



(b) 记录后的CD-R盘基

图 8.2-2 记录后的 CD-R 基片表面图

且成本低廉的旋涂法获得均匀性好、光学性质符合记录要求的薄膜。

5) 具有较高的环境稳定性 对如潮湿、光、热等环境条件不敏感,以便使记录的信息具有较长的寿命。

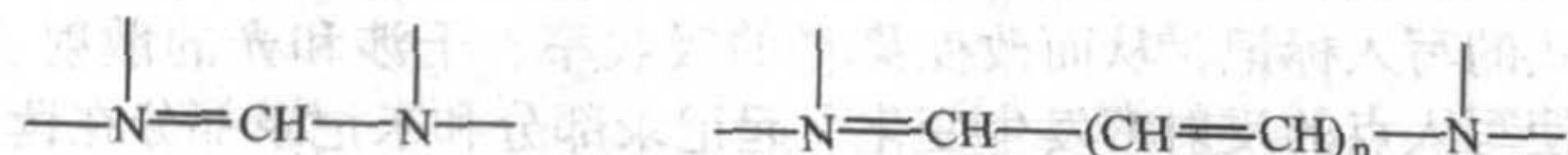
已实用化的有机材料 CD-R 光盘记录介质主要有花菁、酞菁和偶氮。

### 1.1 CD-R 光盘存储材料概述

#### 1.1.1 花菁染料

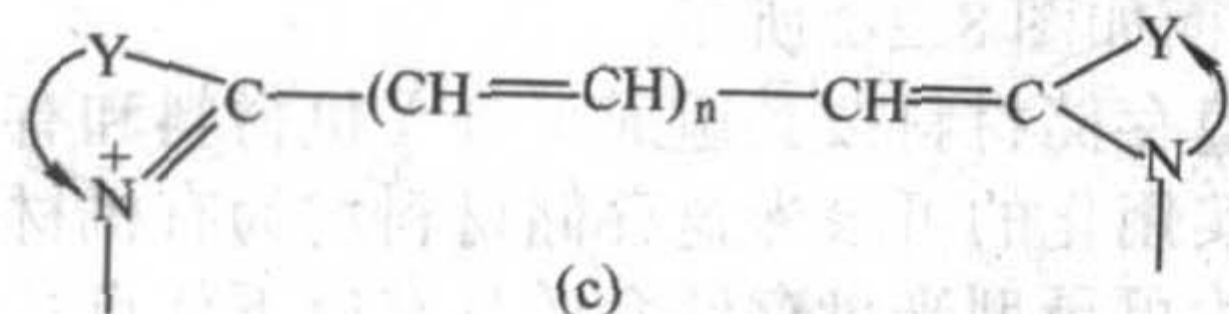
花菁染料在 1856 年由 G. Williams 发现,最早被用做感光材料的光敏剂。在最初的 60 年中,花菁染料是单甲川类型。到 1920 年, Mills 等人首次合成了三甲川喹啉核和苯并噻唑核花菁染料,从此开始了多甲川花菁染料的历史。

花菁染料是一种发色团共轭体系两端建立在 N—N 原子间的脒离子插烯物的多甲川染料的衍生物,当两个氮原子及部分多甲川链为杂环核的组成部分时,即形成典型的花菁染料。图 8.2-3 给出了典型的花菁染料的结构式。



(a) 脒离子

(b) 脒离子插烯物,含氮多甲川染料



(c)

图 8.2-3 典型的花菁染料结构式

Y 可组成杂环的杂原子

在多甲川链两端的次甲基或多次甲基上通常可以连接杂环类化合物,如喹啉、异喹啉、苯并噻唑、苯并吡唑、吡咯等。此类染料化合物可分为直链类、桥链类、环丁烯二酮类、克酮酸类等。花菁染料的最大吸收波长主要取决于:

1) 杂环 杂环的碱性是影响花菁染料发色及其他性能的重要因素,杂环碱性越大,杂环氮原子获得正电荷的能力就越大,正电荷从完全离域逐渐向定域在这个杂环氮原子上的状态转变,从而使染料的最大吸收波长变短。

2) 多甲川链 一般地共轭体系越大,分子基态与第一激发态之间的能差越小。这种能差决定着吸收波带向长波方向移动。在花菁染料中,几乎每增加两个甲川基,吸收波长就向长波方向移动 100 nm 左右,例如三甲川基花菁染料的最大吸收波长约 550 nm 左右;而五甲川类的最大吸收波长可达 650 nm 左右。用于 CD-R 光盘的花菁染料最大吸收波长为 670 nm,由此可见五甲川和七甲川类花菁染料较为合适。同时,对花菁染料而言,甲川链越长其分子的稳定性以及对

光、热的稳定性就越差。为改善其对光、热的稳定性,可以引入拉电子基团或环体结构。

3) 成盐烷基和阴离子 对于直链花菁染料,其氮原子上基团对染料最大吸收波长的影响很小,但对花菁染料的溶解度影响很大。随着氮原子上烷基碳数的增加,其在乙醇中的溶解度增大,如图 8.2-4 所示。

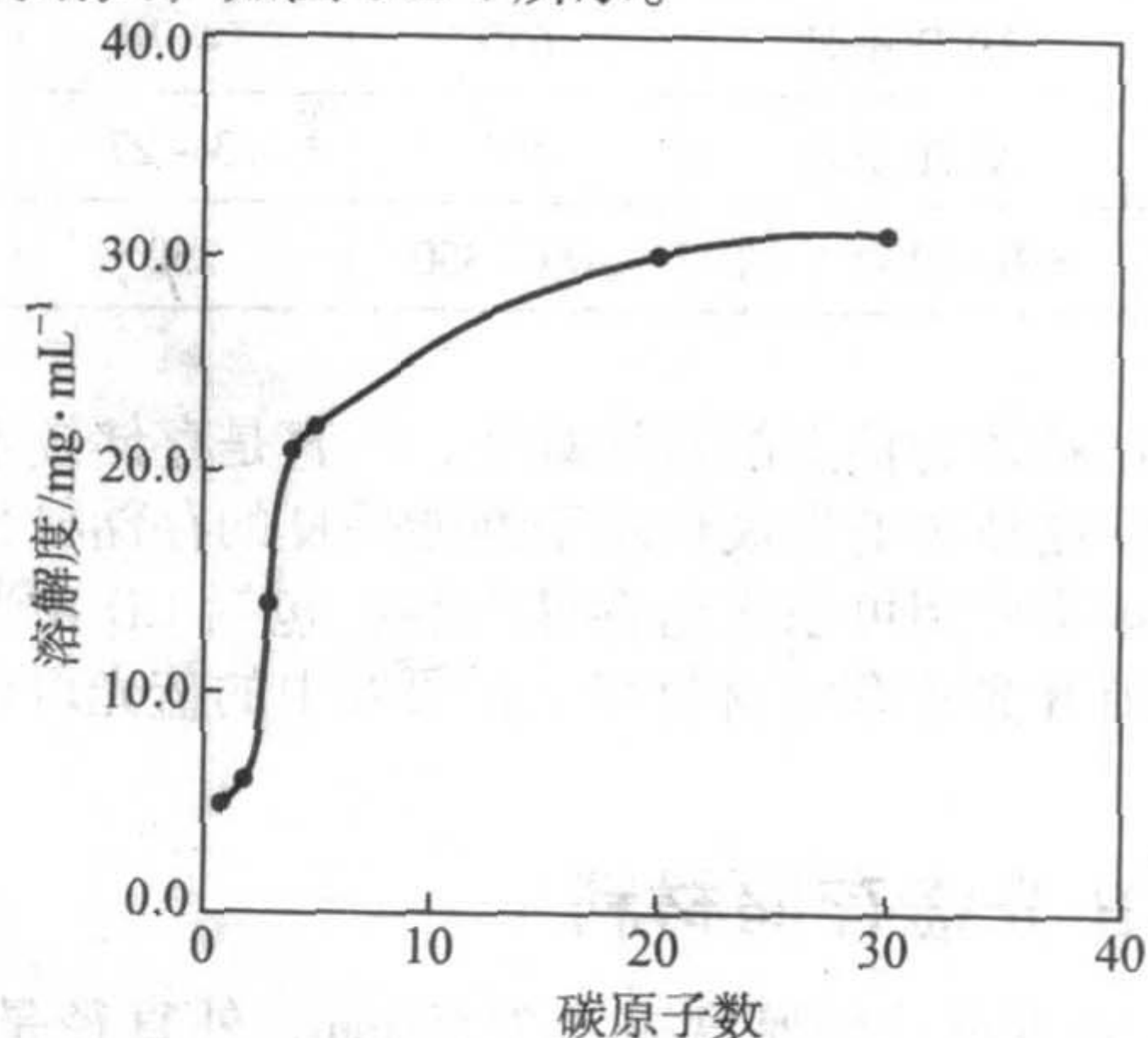


图 8.2-4 花菁染料氮原子上烷基碳数与在乙醇中溶解度的关系

花菁染料合成的研究已经相当成熟,可参见有关文献。

通过调整花菁染料的结构可以得到特定的吸收波长, Law 等人首先将一种花菁染料用于与 780 ~ 830 nm 半导体激光器相匹配的光记录介质。后来发现此类花菁染料很容易与单线态氧发生氧化作用而降解,使材料的稳定性变差,需添加单线态氧猝灭剂以改善其稳定性。单线态氧猝灭剂主要是一些过渡金属(如镍等)的有机硫化物。图 8.2-5 给出几种典型的单线态氧猝灭剂的分子结构。

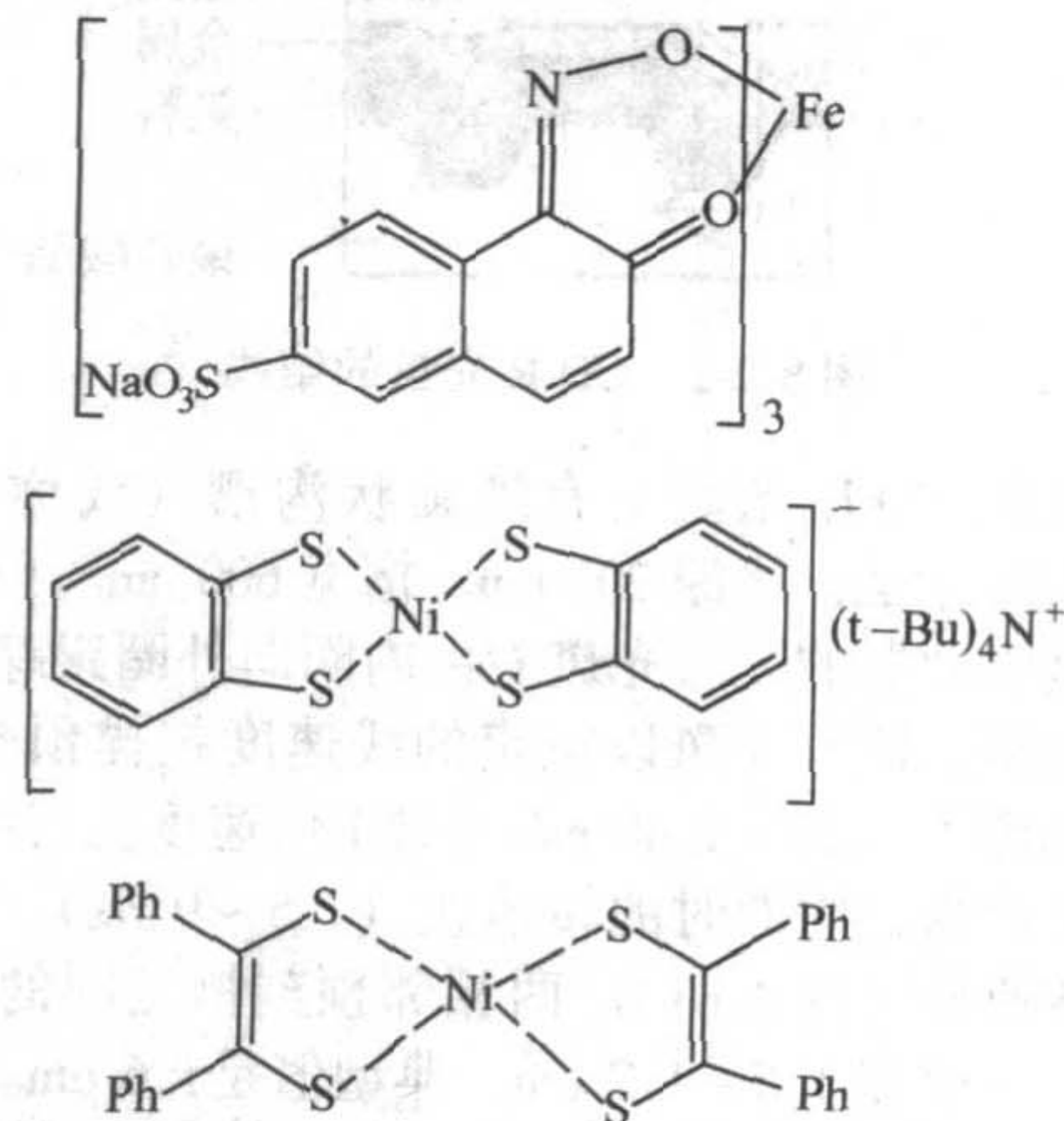


图 8.2-5 花菁染料用单线态氧猝灭剂



花菁染料中单线态氧猝灭剂的添加量可达花菁染料质量的15%，甚至更多（如图8.2-5中的两种镍络合物，本身也是一种光记录用有机介质）。添加单线态氧猝灭剂，可使暴露在可见光中的记录介质降解程度减少75%~80%以上。添加单线态氧猝灭剂的花菁染料在各种不同类型的CD-R、DVD-R的记录介质中都得到了广泛应用。

### 1.1.2 酞菁染料

英语中酞菁 Phthalocyanine 一词是由希腊语中的 naphtha (rock oil) 和 cyanine (dark blue) 组合而成的。1907年 Braun 等在实验中偶然发现酞菁，1927年 Diesbach 等获得第一个金属酞菁化合物：酞菁铜，1934年 Linstead 等合成并研究了多种金属酞菁化合物，指出酞菁是一个高度共轭的体系，并首次以 phthalocyanine 命名之。1935年 Roberston 用单晶 X-射线分析确定了酞菁配合物的结构。酞菁分子的环平面由四个异吡咯单位互连形成，为离域的  $\pi$  电子共轭体系，大环中央空穴可分别容纳铁、铜、铝、镍、钙等多种金属元素，并与之形成不同的金属酞菁化合物。金属酞菁的基本结构如图8.2-6所示。

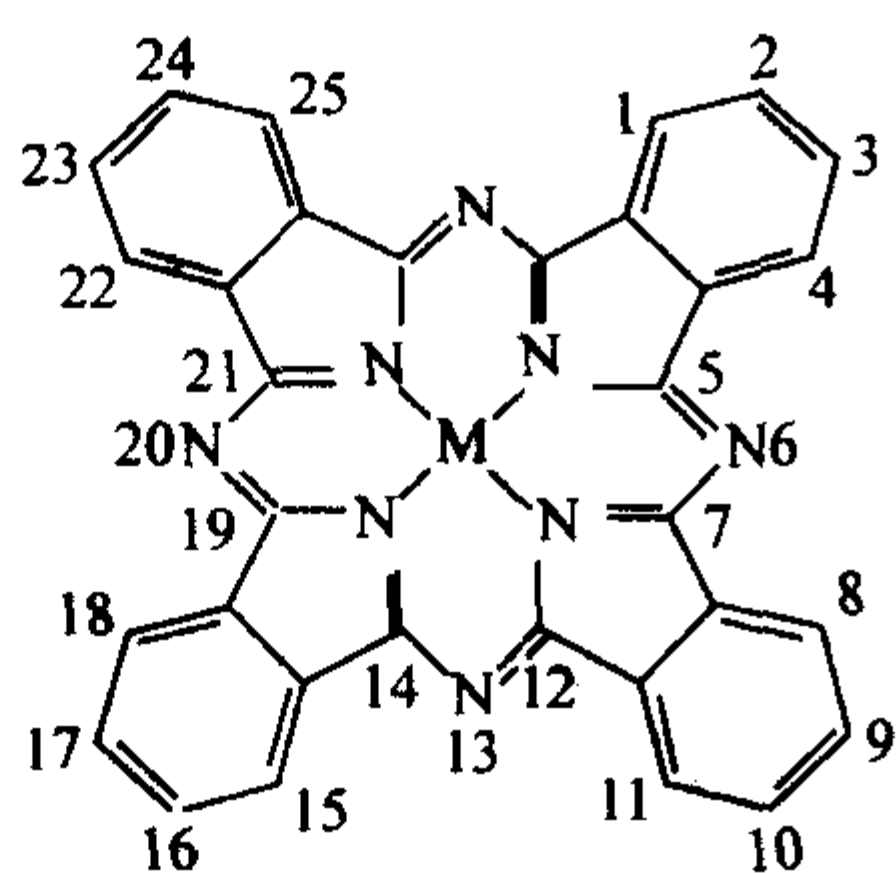


图 8.2-6 金属酞菁的基本结构

金属酞菁化合物可以通过改变中心金属，轴向配体或周环取代基团来实现分子剪裁，以达到分子特性和功能的调节。当中心金属的轴向位置再配位一个或两个配体时可形成四方锥型的五配位金属酞菁化合物或八面体型的六配位金属酞菁化合物。当酞菁环上的氢被其他基团取代时，又可形成各种酞菁配合物的衍生物。

按中心元素的配位数和配位原子在中心元素周围所形成的配位多面体或配位多边形可将金属酞菁化合物分为三类。

1) 四配位平面四边形金属酞菁配合物 中心元素的配位数为4，配位原子形成平面四边形配位的金属酞菁配合物，如图8.2-7a所示。例如：中心元素为 Mg(II)、Zn(II)、Cu(II)、Ni(II) 等的酞菁配合物。

2) 五配位四方锥型酞菁配合物 中心元素的配位数为5，配位原子形成四方锥配位的酞菁配合物，如图8.2-7b所示。例如：中心元素为 Al(III)、Ga(III)、In(III)、Mn(III) 等的酞菁配合物。

3) 六配位八面体型酞菁配合物 中心元素的配位数为6，配位原子形成八面体配位的酞菁配合物，如图8.2-7c所示。例如：Si(IV)、Ge(IV)、Sn(IV) 等的酞菁配合物。

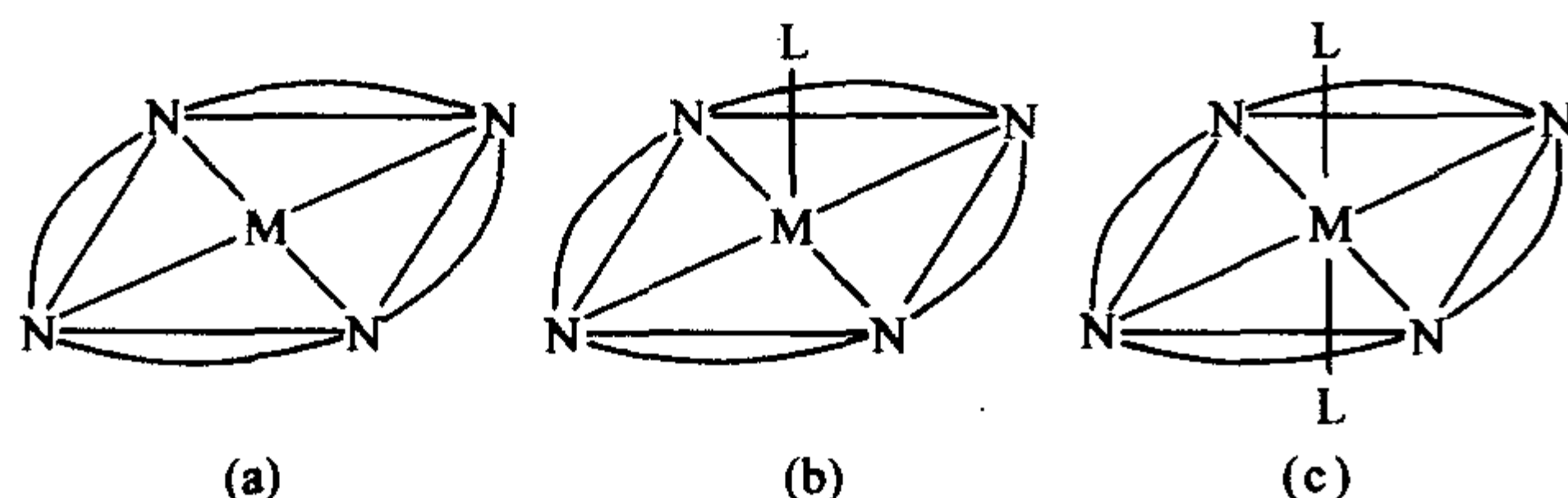


图 8.2-7 金属酞菁的配位结构

上述三类酞菁化合物的酞菁环上的氢可被适当的基团取代。根据取代基团种类数可将金属酞菁化合物分为：单一取代型金属酞菁化合物（只含有一种取代基团的金属酞菁化合物）和混合取代型金属酞菁化合物（含有两种或两种以上取代基团的金属酞菁化合物）。

另外，按取代基团在酞菁环上的取代位置，也可将取代的金属酞菁化合物分为： $\alpha$ 位取代酞菁（在酞菁环上1、4、8、11、15、18、22、25位取代的酞菁衍生物）和 $\beta$ 位取代酞菁（在酞菁环上2、3、9、10、16、17、23、24位取代的酞菁衍生物）；还可按酞菁环上取代基的数目将其分为四取代酞菁、八取代酞菁和十六取代酞菁等。

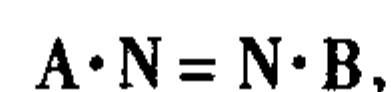
金属酞菁在650~750 nm具有强的吸收带，光和热稳定性好。酞菁化合物的合成方法在20世纪30~40年代就有合成化学家开始进行研究。酞菁是一类具有18- $\pi$ 电子体系的大环共轭平面配位体，它可以与多种金属元素配位，芳环上还可以引入各种取代基团 R，改变中心金属和芳环上的取代基的性质，可以得到具有不同光谱和光学性质以及溶解性能各异的金属酞菁衍生物，以满足作为光记录介质的要求。通过对苯环周边的取代、中心金属的变换及部分轴向取代，不但可以得到不同的光谱，而且可以得到在醇类溶剂中具有较高溶解度（大于3%）、适合于旋涂（spin-coating）的酞菁染料。一般可通过在周边引入大的基团如叔丁基、长链的醇酯及聚酯增加其溶解度。其中双轴向、边周、边周及轴向同时取代的萘硅酞菁尤其引人注目，不但合成成本低，而且性能优越。用作 CD-R 记录介质的酞菁的最大吸收波长一般在700~730 nm。

Mitsui Toatsu（三井）化学公司和 Kodak 公司首先研究了用于 CD-R 的酞菁染料。酞菁染料是一类具有较高稳定性的有机金属螯合物，抗光性能好，可延长存放数据的寿命；而且灵敏度高。现已广泛应用于高倍速 CD-R 光盘的记录介质中。

### 1.1.3 偶氮染料

偶氮化合物是一类  $\pi$  电子高度离域的共轭型化合物，偶氮染料与过渡金属形成金属螯合物后，又赋予其更高的光和热稳定性，如作为有机光存储介质、光电子材料、有机分析试剂等，具有广泛应用价值。偶氮染料金属螯合物在光存储领域的应用成为开发新型光存储材料的一个热点。

不饱和单偶氮化合物的通式为：



式中，A 和 B 是与偶氮基共轭的环状不饱和体系。在没有给电子基存在的情况下，这些化合物的吸收能力很弱。相当于偶氮基的低强度  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁。倘若 A 或 B 引入一个给电子基，常常会在可见区产生一个新的强吸收带，电子密度从给电子基向这类发色体的其余部分迁移。为了要得到最大的深色位移，常常把全部给电子基局限在 A 上；如果有吸电子基存在，则将全部吸电子基局限在 B。由于吸电子基与 B 相连接，所以使分子的极性进一步增加，从而使吸收带的波长也进一步增加。常见的偶氮染料 A，总是碳环或杂环不饱和体系，它可能带有一至三个给电子基团，而 B 可以是带有（或不带有）吸电子取代基的相似的环境体系。

单偶氮染料中，偶氮苯染料的一个或两个苯环被杂环所代替，也可以得到有效的红移。重氮组分为苯并噻唑的偶氮染料要比相应的偶氮苯染料的吸收峰红移 50~90 nm；重氮组分为噻唑或噻吩体系的偶氮染料虽然比苯并噻唑的共轭体系稍短，但吸收带却比苯并噻唑的吸收带长，这是因为噻唑或噻吩环具有典型的双烯性质。

偶氮染料的偶合组分在偶氮基邻位带有一  $\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{—OH}$ 、 $\text{—NHSO}_2\text{Y}$  等成盐基团，与金属离子形成金属螯合物内盐，螯合过程相当于共轭  $\pi$  键两端离子化，结果大大增强



了 $\pi$ 共轭体系的极化状态,导致偶氮染料金属螯合物的吸收峰与偶氮染料本身比较有较大的红移(80~120 nm)。红移的幅度与成盐基团的酸性和偶氮染料金属螯合物内盐的解离程度有关。

一般偶氮染料金属螯合物在极性溶剂中溶解程度比偶氮母体要差一些。通过调整取代基或者选择合适的旋涂溶剂可以提高其溶解度。偶氮染料金属螯合物不易结晶,旋涂时极易获得厚度均匀的薄膜。偶氮染料金属螯合物化学稳定性和热稳定性比偶氮染料要高,在氮气中偶氮染料热分解的温度在250℃左右,而偶氮染料金属螯合物热分解的温度大约在300℃附近。

通过对偶氮染料结构的修饰,引入适当的取代基,并与不同的金属形成金属螯合物,它们可以满足光盘驱动器对其匹配的有机光存储介质的光谱与热学特性的要求,是一类很有发展前途的有机光存储介质。

通过在偶氮染料的重氮组分中引入吸电子基团,并在偶合组分中引入给电子基团,使偶氮染料的最大吸收波长大幅度红移,形成金属螯合物后,其最大吸收波长可以达到近红外区域,从而可以很好地与长波长的半导体激光器匹配。图8.2-8给出了偶氮染料的分子结构。

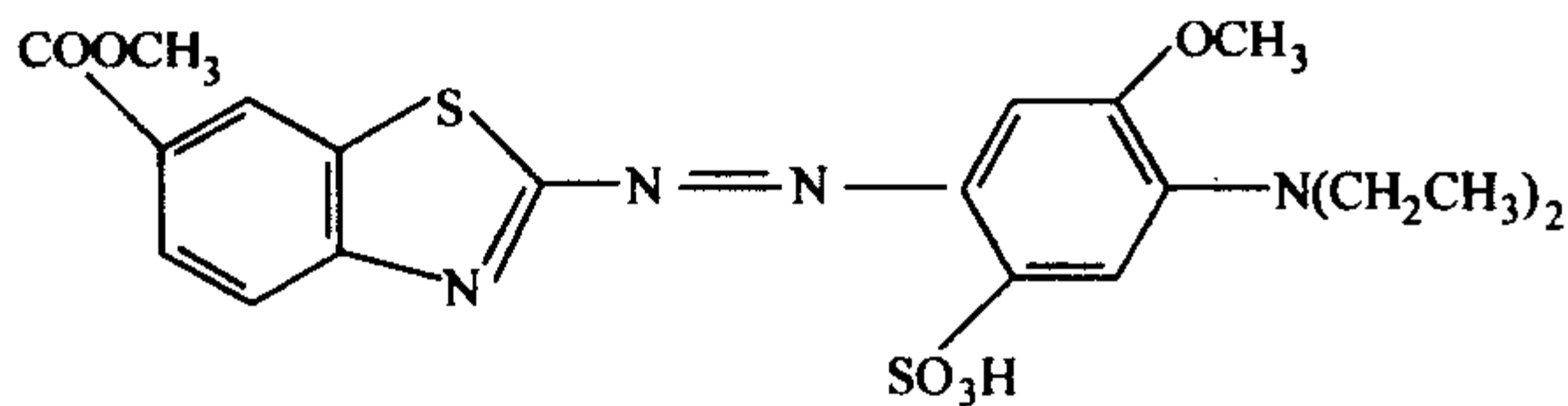


图 8.2-8 苯并噻唑偶氮染料的分子结构

偶氮染料作为 CD-R 记录材料已经达到商品化应用的金属螯合物尚不多见。日本 Verbatim (万胜) 和 Mitsubishi (三菱化工) 首先研制了以偶氮(Azo-Metal Complex)为记录介质的 CD-R 光盘。偶氮染料金属螯合物的结构如图 8.2-9 所示。

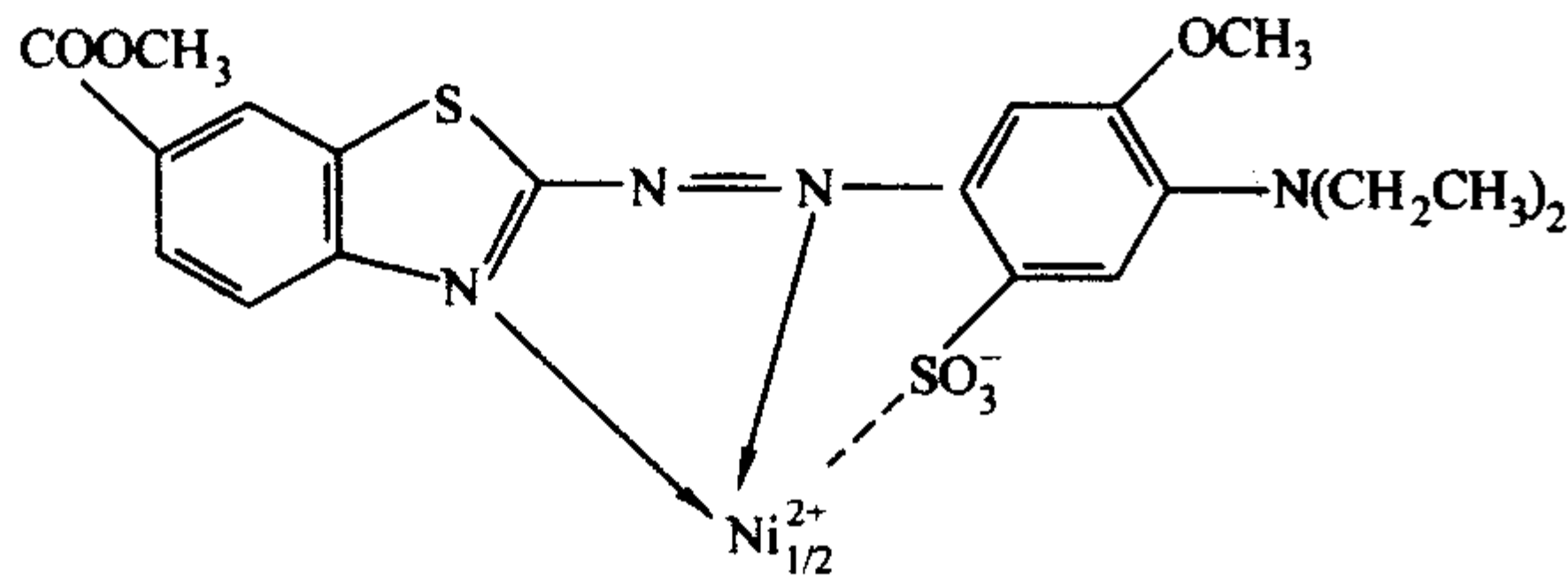


图 8.2-9 偶氮染料金属螯合物的结构

偶氮染料比花菁染料和酞菁染料具有以下突出的优点:①光稳定性好;②吸收强度大;③没有荧光和磷光损失;④制备成本低,易实用化,是一类很有发展前途的光存储材料。

## 1.2 CD-R 光盘存储材料的光谱性质

CD-R 可作为一个多层膜系组成的光学系统。信息层(染料层)是其中的关键。研究表明,与 780 nm 匹配的 CD-R 光盘染料薄膜的最大吸收,酞菁染料在 700~730 nm,花菁染料在 650~680 nm,染料在写入波长和读出波长(780 nm)处只能有很小的吸收,处于染料吸收峰陡峭的右边缘。研究有机可录光盘染料薄膜的光谱性质对有机染料结构与性能的优化有很重要的作用。

### 1.2.1 花菁染料的光谱性质

花菁染料薄膜的制备采用旋涂方法。旋涂工艺制备染料薄膜所用的溶剂对预刻槽的聚碳酸酯 PC 基板侵蚀必须很小,而对有机染料要有较好的溶解性和良好的成膜性能。表 8.2-2 列出三种溶剂的主要参数。

表 8.2-2 溶剂的主要参数

| 溶剂名称                              | 二丙酮醇   | 四氟丙醇  | 乙二醇乙醚  |
|-----------------------------------|--|---|--|
| 分子式                               | $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COCH}_3$ | $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ |
| 沸点/℃                              | 166  | 109~110                                       | 135  |
| 着火点/℃                             | 61   | 45.5  | 44   |
| 密度/ $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ | 0.931  | 1.485   | 0.931  |
| 溶解度                               | 强  | 很强  | 强  |
| 对 PC 侵蚀                           | 很弱   | 很弱  | 很弱   |

图 8.2-10 是同一浓度花菁染料在四氟丙醇(TFP)、二丙酮醇和乙二醇乙醚中的吸收光谱。在四氟丙醇中的最大吸收峰位置在 675.5 nm,而在二丙酮醇和乙二醇乙醚中的最大吸收峰位置略向长波方向移动,分别为 680 nm 和 682 nm。

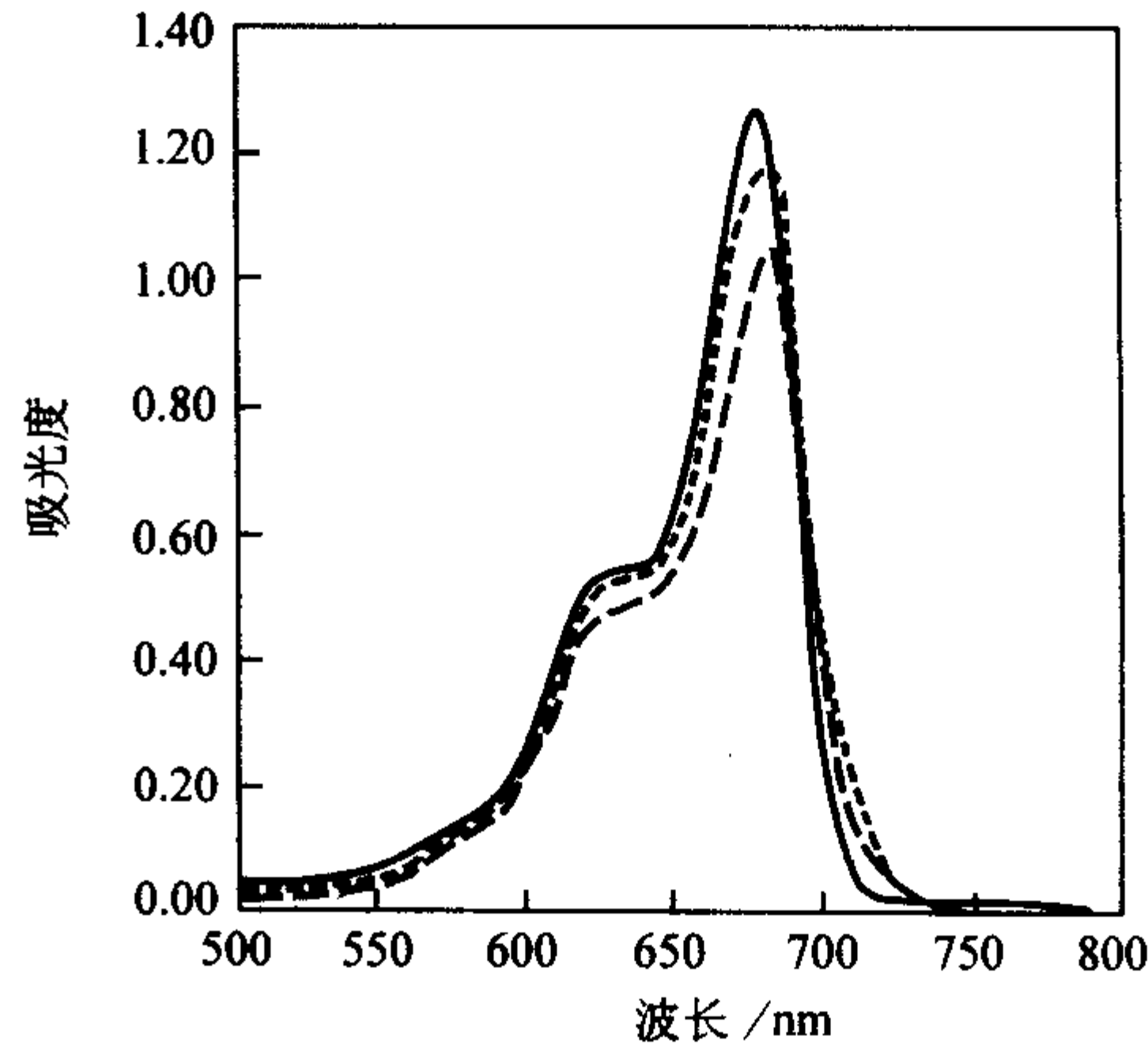


图 8.2-10 CD-R 花菁染料在不同溶剂中的吸收光谱  
— 四氟丙醇; ··· 二丙酮醇; - - - 乙二醇乙醚

浓度分别为  $1 \times 10^{-5}$  mol/L、 $0.8 \times 10^{-5}$  mol/L 和  $0.6 \times 10^{-5}$  mol/L 的花菁染料 TFP 溶液的吸收光谱如图 8.2-11 所示。花菁染料 TFP 溶液在 675.5 nm 处有一个尖锐的强吸收峰,630 nm 附近有一较平滑的吸收峰。图 8.2-11 显示了花菁染料 TFP 溶液的典型特征,在 675 nm 和 630 nm 附近存在着染料分子单体和聚集体的吸收峰。其成分的可以从吸收峰的相对强度反映出来,即染料分子单体吸收峰处的吸收与聚集体吸收峰处的吸收的比值。在浓度为  $1 \times 10^{-5}$  mol/L 的染料溶液中,675 nm 和 630 nm 处的吸光度比值  $A_{675}/A_{630}$  为 2.23。浓度为  $0.8 \times 10^{-5}$  mol/L 的染料溶液中,  $A_{675}/A_{630}$  为 2.185,浓度为  $0.6 \times 10^{-5}$  mol/L 的染料溶液中,  $A_{675}/A_{630}$  为 2.18。

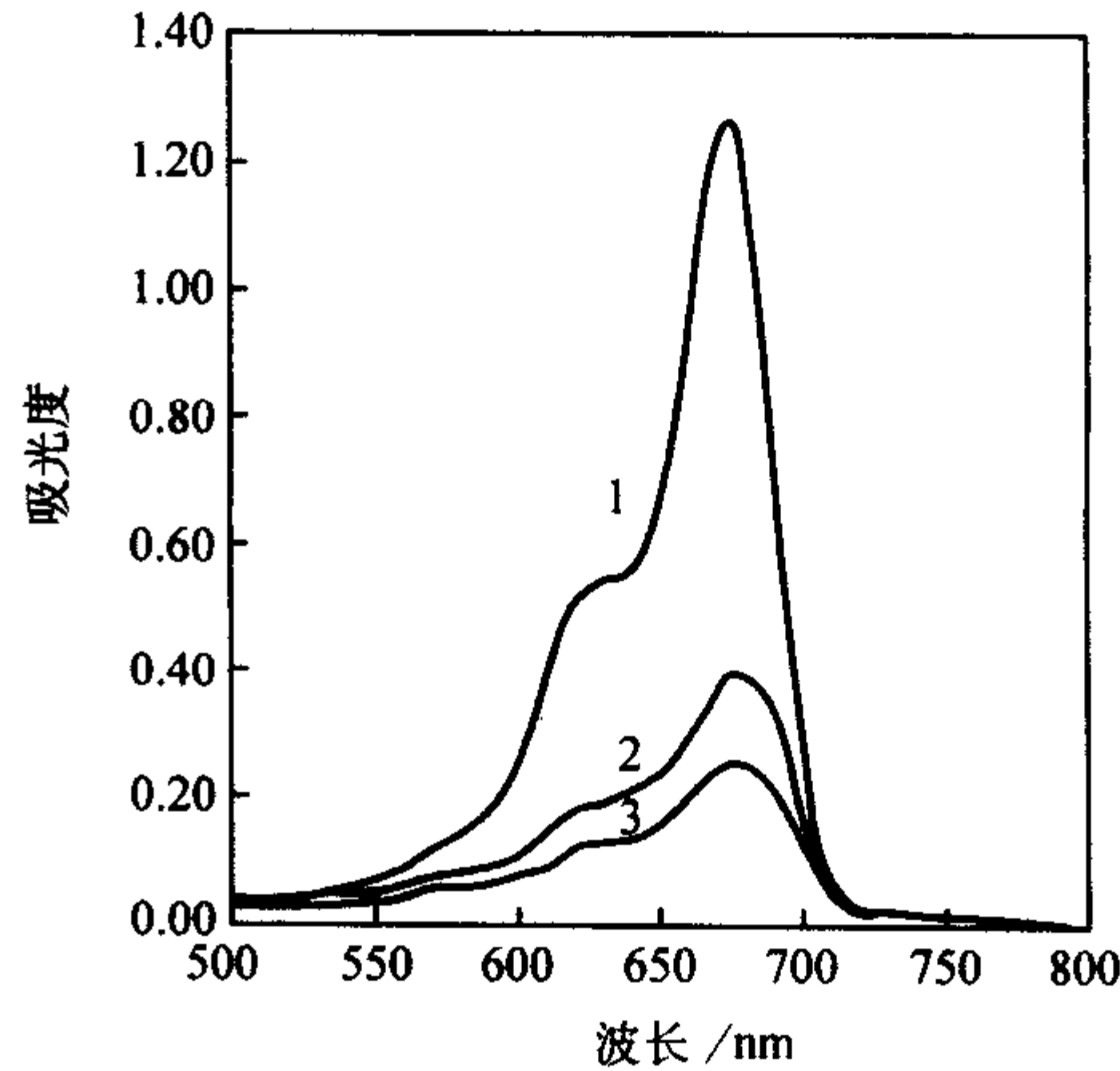


图 8.2-11 不同浓度 CD-R 花菁染料的 TFP 溶液吸收光谱  
1— $1 \times 10^{-5}$  mol/L; 2— $0.8 \times 10^{-5}$  mol/L; 3— $0.6 \times 10^{-5}$  mol/L



图 8.2-12 为花菁染料单层薄膜的吸收、反射和透过光谱。从图中可看出该染料在 653 nm 和 715 nm 处有两个吸收峰，与在 TFP 溶液中的吸收光谱相比，最大吸收峰红移了 40 nm（溶液中为 675 nm）且吸收峰变宽了。这主要是由于固态时染料分子间的聚集行为，即形成了二聚体、三聚体或更高的分子聚集体。染料分子的有序排列使得染料分子的跃迁偶极距之间的相互作用，导致吸收峰展宽且有红移现象。

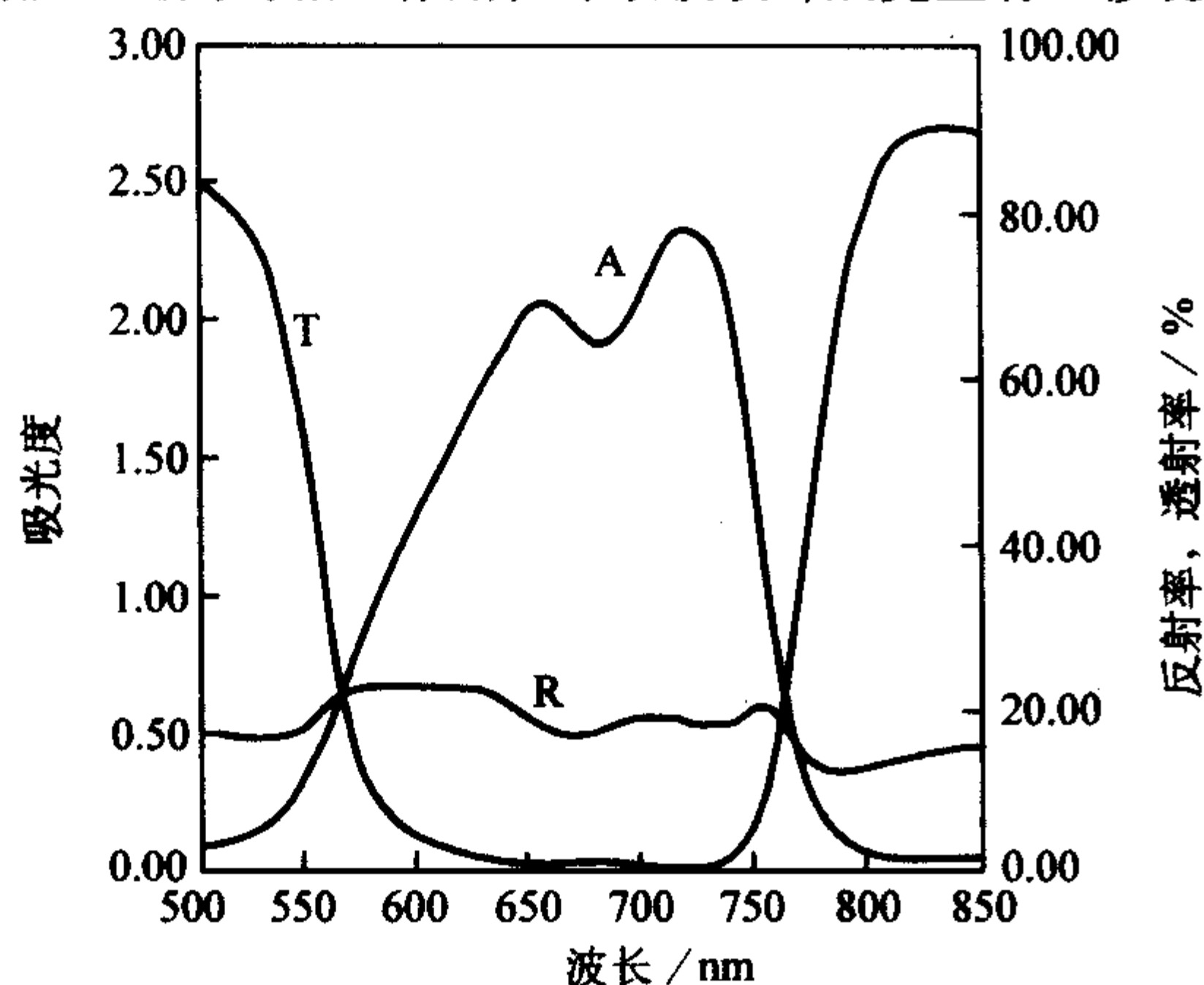


图 8.2-12 CD-R 花菁染料薄膜的反射 (R)、透过 (T) 和吸收 (A) 光谱

### 1.2.2 酞菁染料的光谱性质

图 8.2-13 和图 8.2-14 分别为中心金属相同、取代基的结构和位置不同的酞菁薄膜的吸收光谱和相同取代基、不同中心金属的酞菁薄膜的吸收光谱。酞菁染料薄膜的吸收光谱，与溶液中相比，在薄膜上由于酞菁环的排列堆砌相互靠近，使其吸收光谱变宽，并向长波方向移动，移动多少与取代基的结构、中心金属、取代基的位置密切相关。

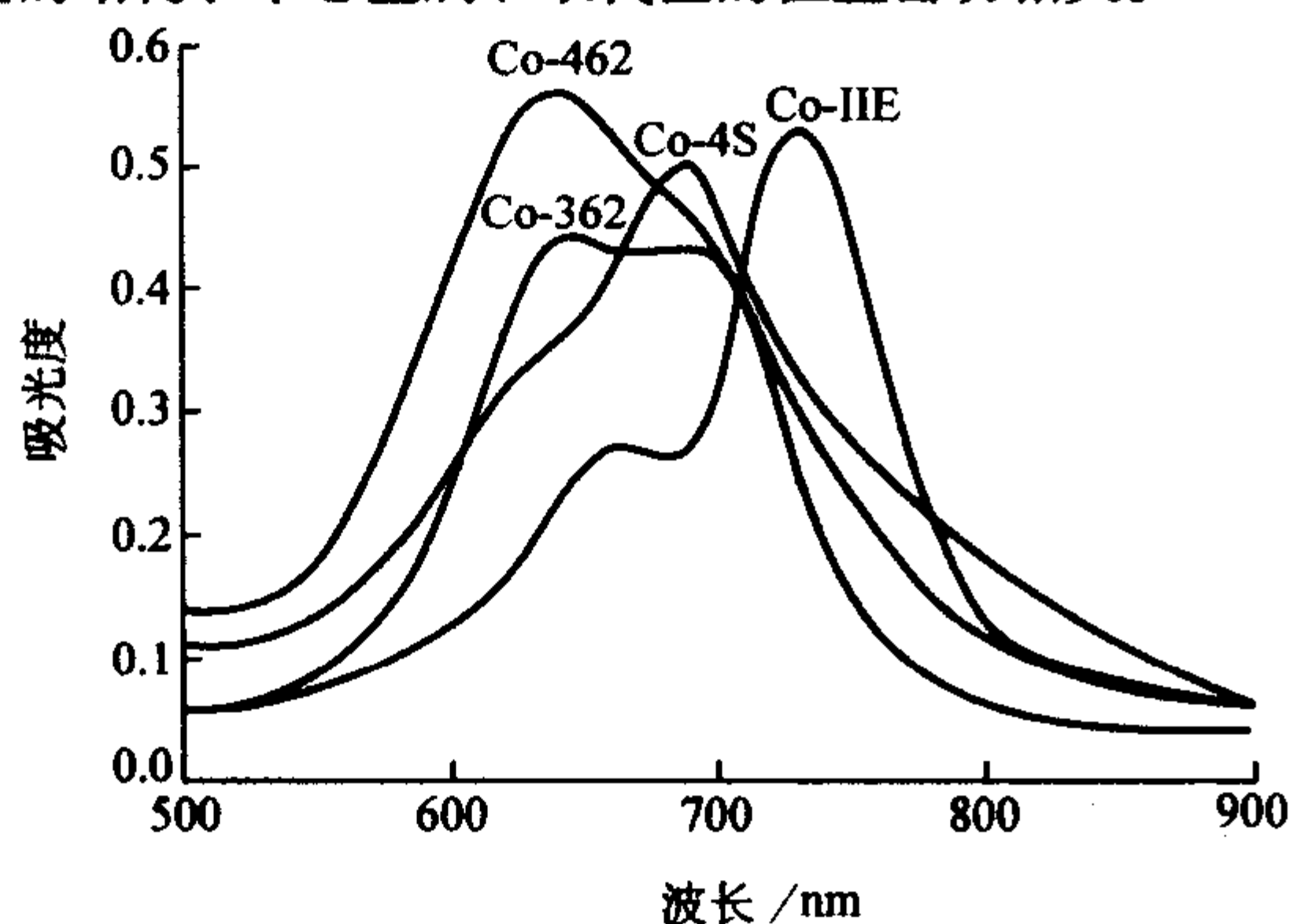


图 8.2-13 中心金属相同取代基的结构和位置不同的酞菁薄膜的吸收光谱

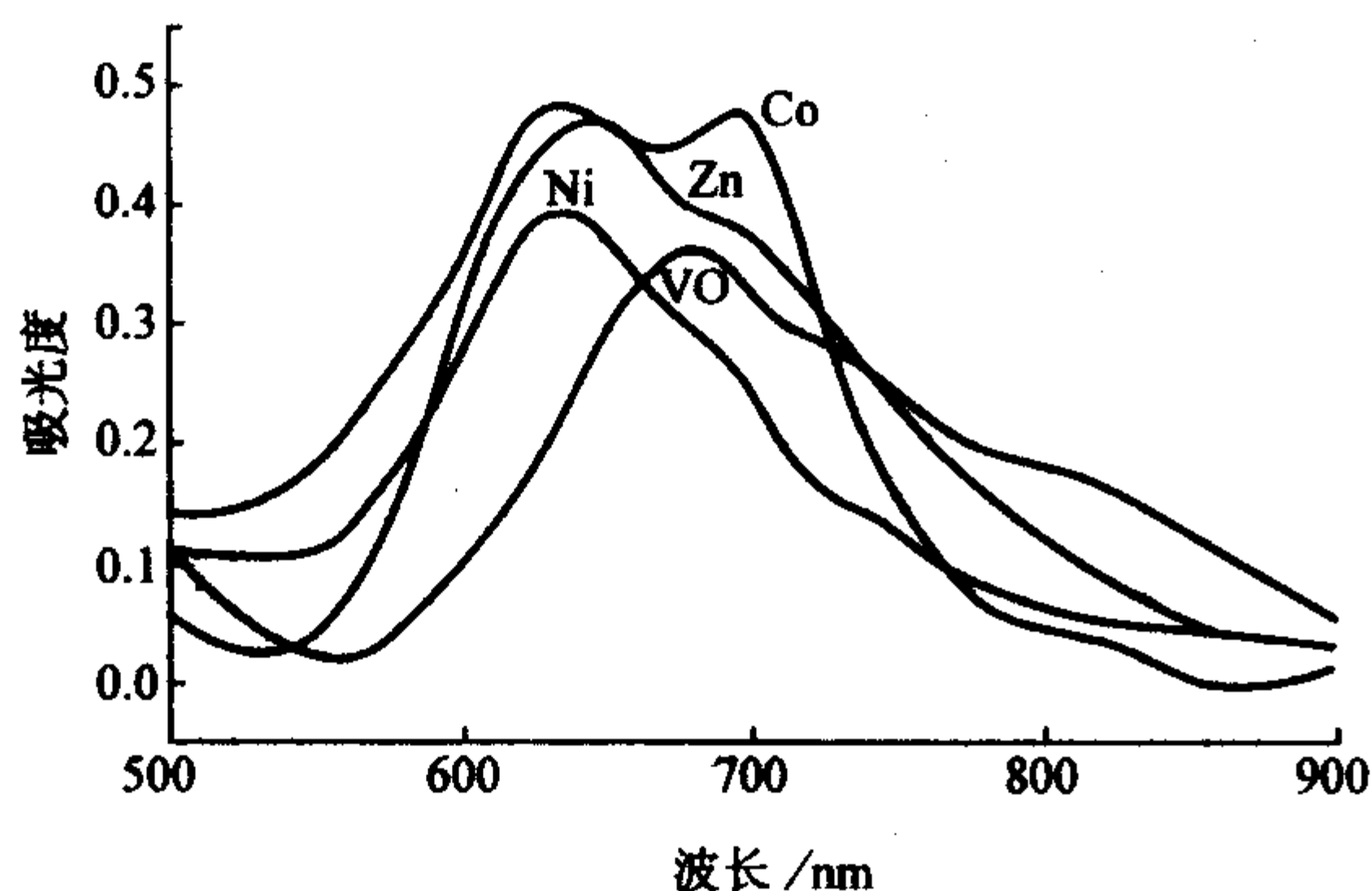


图 8.2-14 取代基相同中心金属不同的酞菁薄膜的吸收光谱

制盘用酞菁染料的溶液与薄膜的吸收光谱如图 8.2-15 所示，这种酞菁化合物薄膜在 780 nm 时吸收较小。吸收光谱曲线的拖尾现象，会导致在半导体激光发射波长 780 nm 处吸收较大，影响盘片反射率的提高。通过对染料结构设计优化，改变酞菁芳香环上取代基的位置和中心金属的种类，使染料主吸收峰位于 710 ~ 720 nm 处，使吸收峰不出现拖尾，从而使在 780 nm 处的反射率达到 60% ~ 70%，载噪比 > 45 dB，记录功率为 7 mW，满足制盘工艺的要求。

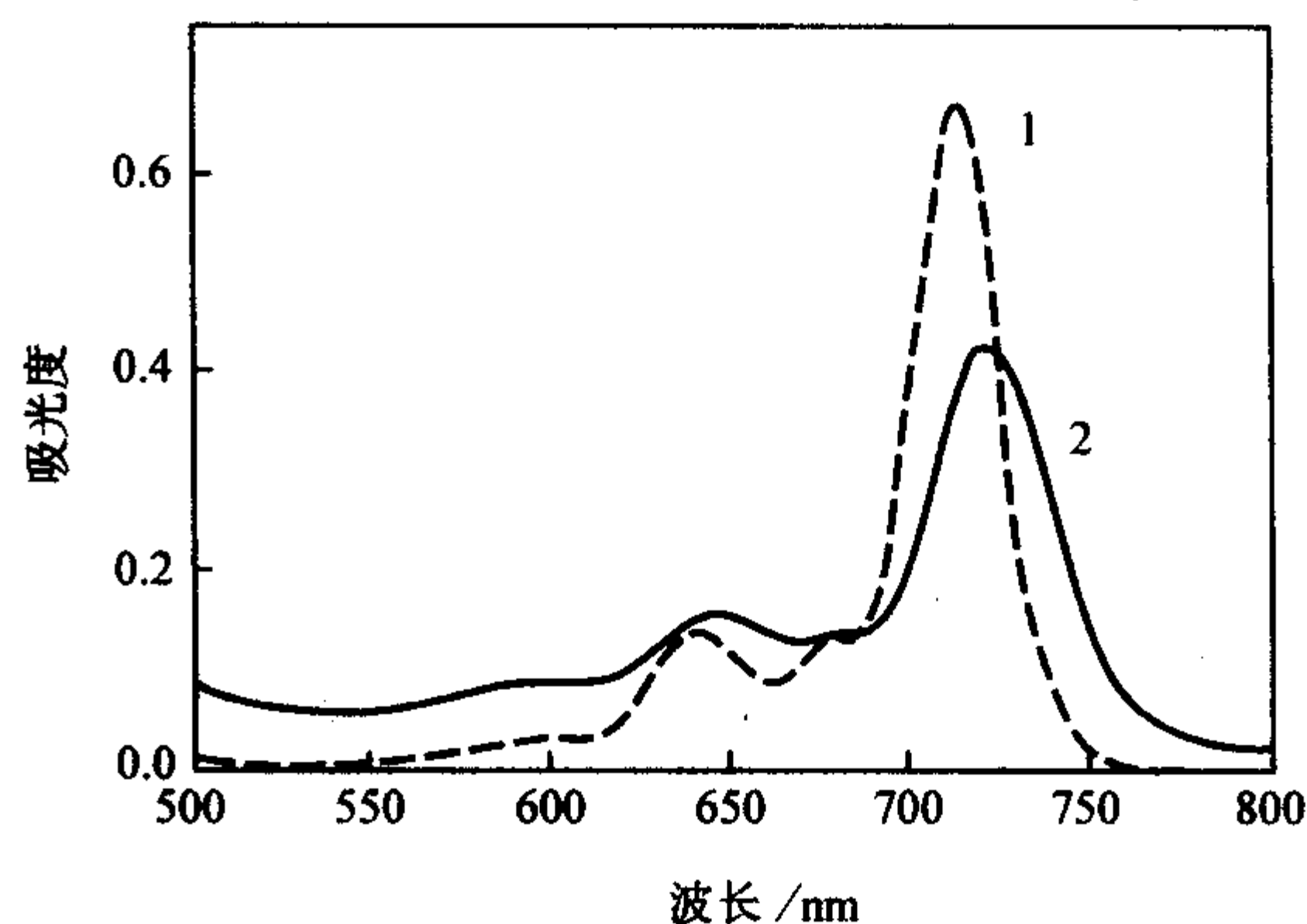


图 8.2-15 金属酞菁溶液与薄膜的吸收光谱  
1—溶液（乙二醇单乙醚）；2—薄膜

### 1.2.3 偶氮染料的光谱性质

偶氮染料的吸收光谱一般包括三个吸收带，相当于  $n \rightarrow \pi^*$ ， $\pi \rightarrow \pi^*$  和  $\phi \rightarrow \phi^*$  跃迁。

图 8.2-16 给出偶氮染料及其镍金属螯合物的吸收光谱。图中吸收曲线 1 的最大吸收即为偶氮染料的  $\pi \rightarrow \pi^*$  吸收带。偶氮染料在溶液中吸收峰位置位于 559 nm 处 ( $\epsilon = 1.45 \times 10^4$ )，其镍螯合物的吸收峰后移，在 600 ~ 700 nm 区域内显示出 625 nm ( $\epsilon = 4.65 \times 10^4$ ) 和 683 nm ( $\epsilon = 5.58 \times 10^4$ ) 两个吸收峰。偶氮染料金属螯合物是通过金属离子与偶氮基团中一个氮原子的  $sp^2$  孤对电子以及杂环上的氮原子键合而形成环状结构。在磺酸基端形成螯合物分子内盐  $-SO_3^- \cdots M^+$  (见图 8.2-17)，增加了偶合组分的给电子能力，使  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁能级差大大减小，因此偶氮金属螯合物的吸收峰与偶氮染料本身比较发生明显的红移。在薄膜中，由于染料分子相互作用增强而发生聚集，吸收峰分别红移至 640 nm 和 706 nm 处。另一方面，由于金属离子的螯合，使染料的稳定性增加。从溶液及薄膜的吸收光谱可以看出，达到最大吸收波长后，吸收曲线强度迅速下降，在 780 nm 处有一定的吸收，从而可在此获得较高的反射，此类偶氮染料金属螯合物的吸收光谱特性可以满足 780 ~ 830 nm 波长的半导体激光器对记录介质选择的要求。

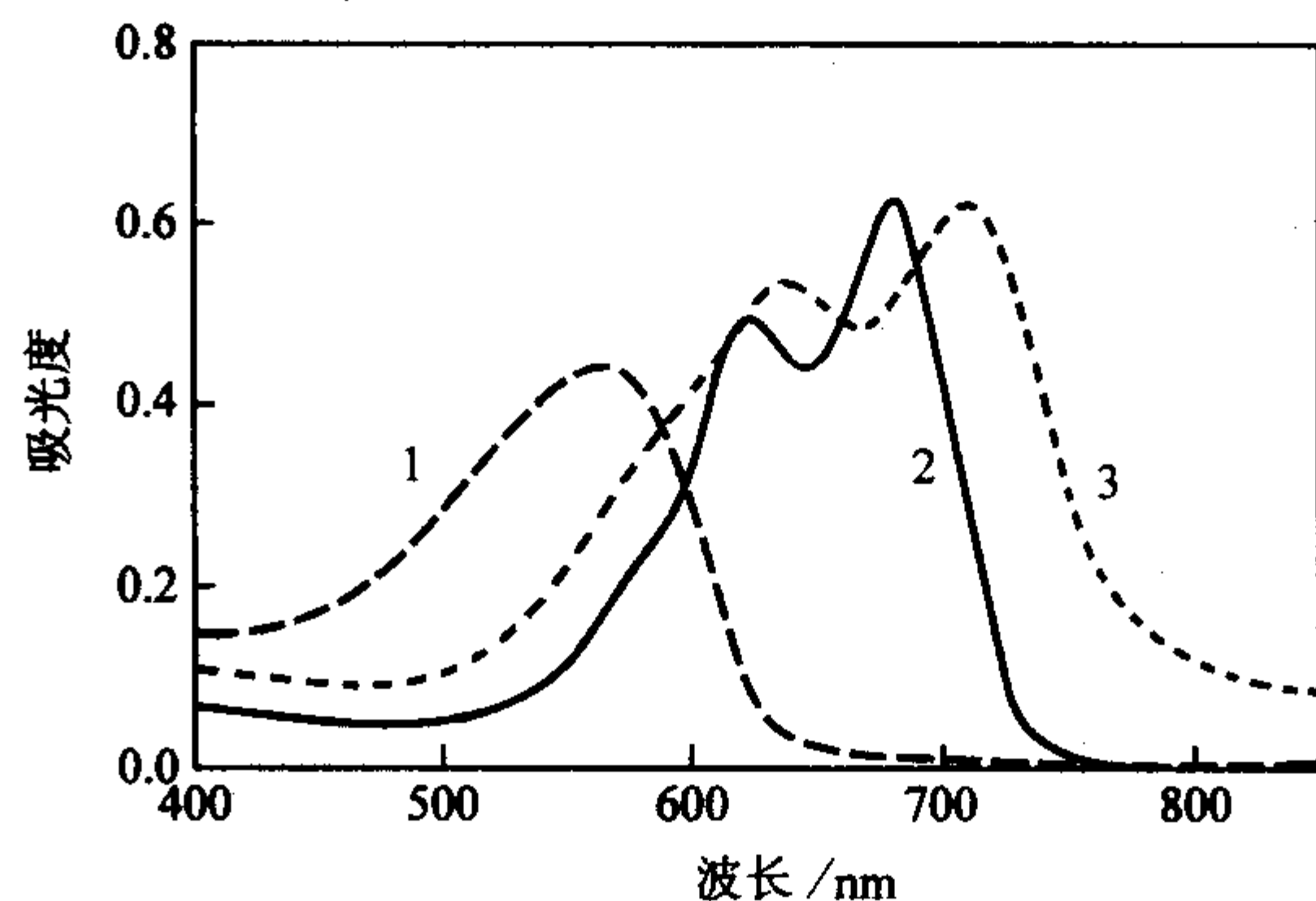


图 8.2-16 CD-R 偶氮染料及其镍螯合物的吸收光谱  
1—偶氮染料苯并噻唑的甲醇溶液；2—偶氮染料镍螯合物的氯仿溶液；3—偶氮染料镍螯合物薄膜



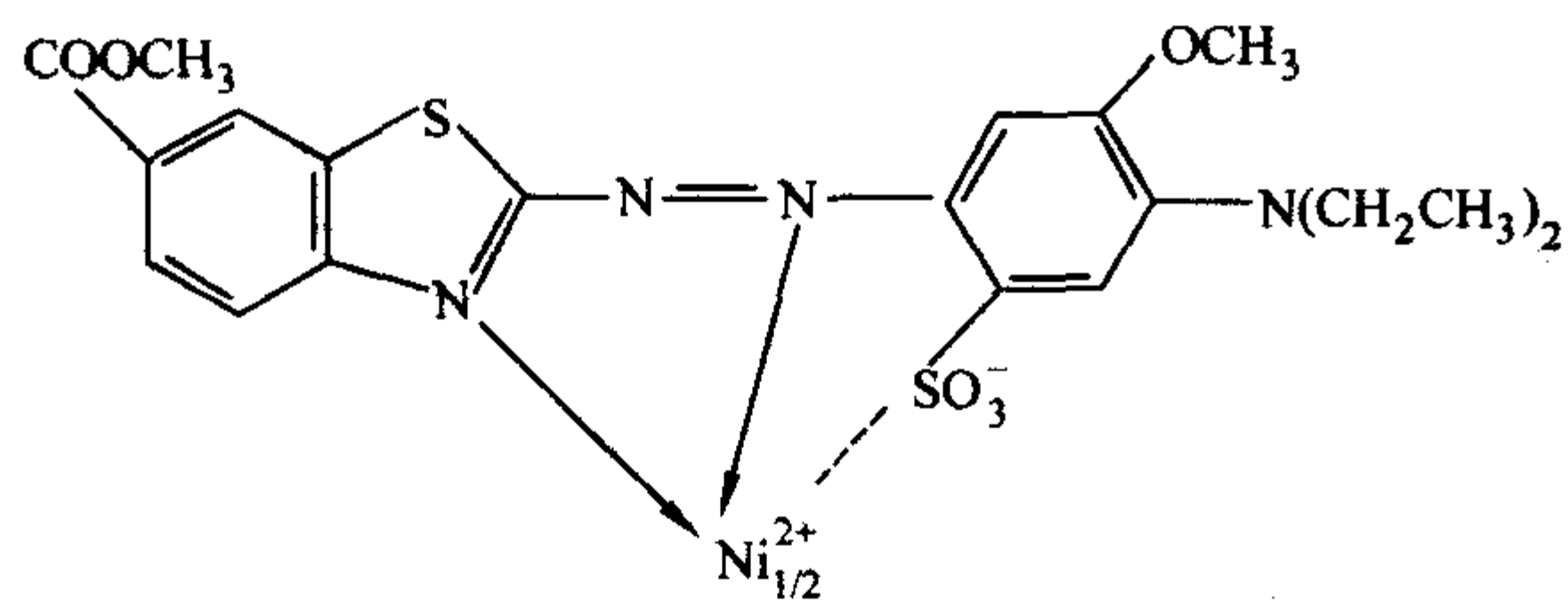


图 8.2-17 CD-R 苯并噻唑偶氮染料的镍螯合物的结构式

### 1.3 CD-R 光盘存储材料的光学常数

染料层薄膜光学常数折射率  $n$  和消光系数  $k$  构成复折射率:  $n + ik$ 。折射率在很大程度上反映了薄膜在界面上的反射性质,而消光系数  $k$  则反映了薄膜的吸收能力。

可录光盘在工作波长处要有较高的载噪比 (CNR)。一般要求  $\text{CNR} > 45 \text{ dB}$ 。而载噪比与染料记录层在记录前后的反射率对比度  $C$  有关,反射率对比度  $C$  越大,载噪比越高。薄膜表面反射率取决于染料的光学常数  $n$  和  $k$ 。因此  $n$ 、 $k$  对可录光盘的性能有重要影响。

1) 反射率 按照 CD-R 光盘标准,记录前反射率  $R_0 > 70\%$ 。通常,适当大的  $n$  值和较小的  $k$  值匹配,可获得较好的薄膜反射率性能。对于具有尖锐吸收峰的染料来说,其  $k$  值随波长增大而增加,在最大吸收峰处达到极大值,然后随波长增大而降低; $n$  值先随波长的增加而下降,然后增大并在吸收带下降边缘达到极大值。

2) 读出性能 对于已记录光盘,为了确保记录坑点(已记录标记)和岸区(坑点间未记录部分)具有足够的对比度,必须有足够高的折射率。消光系数太低,将导致记录时吸收不足,影响坑点的形成;消光系数太高,将导致读出时吸收太大,降低反射率,记录层的反射和吸收交互影响,必须严格选择  $n$ 、 $k$ ,以确保盘片的读出特性。

3) 记录电信号 染料层分布包括:岸上染料层厚度 ( $D_1$ )、槽内染料层厚度 ( $D_g$ ) 以及染料层高度差异 ( $D_{\Delta} = D_1 + D - D_g$ ,  $D$  表示预刻槽深度)。

未记录盘片电信号  $R_b$ 、 $R_p$ 、 $\text{ppb}$ 、 $\text{RC}_b$  分别表示未记录前岸上反射率、槽内反射率、推挽信号、信号对比度,都取决于染料的  $n$ 、 $k$ 。 $n$  值升高引起反射率  $R_b$ 、 $R_p$  升高,这是因为  $n$  值升高引起基片和染料交界面上的反射率升高; $k$  值升高将引起反射率的降低,原因是  $k$  值增大引起吸收增加; $n$  值升高引起  $\text{RC}_b$  降低, $k$  值升高引起  $\text{RC}_b$  升高。因为  $n$  值升高引起槽、岸的反射率差异降低,而  $k$  值升高引起槽、岸的反射率差异升高;而  $\text{ppb}$  可以视为  $n$  值的单变量减函数。

染料层槽内染料厚度、岸上染料层厚度与未记录盘片电信号  $R_b$ 、 $R_p$ 、 $\text{ppb}$ 、 $\text{RC}_b$  的关系则是反射率 ( $R_b$ 、 $R_p$ ) 与槽内厚度  $D_g$  成正比,与岸上染料厚度  $D_1$  成反比; $\text{ppb}$  和  $\text{RC}_b$  与槽内染料厚度成反比,与岸上染料厚度成正比。

CD-R 光盘染料中最常用的为花菁和酞菁染料,为保证 CD-R 光盘具有的高反射率 ( $> 70\%$ ),染料在读出波长 (780 nm) 处,适当大的  $n$  值和较小的  $k$  值匹配可获得较高的薄膜反射率。如图 8.2-18 示出酞菁的折射率 ( $n$ ) 和消光系数 ( $k$ ) 随波长的变化。从图中可以看出,消光系数  $k$  曲线与薄膜吸收光谱曲线相似。在波长 720 nm 处,  $k$  值为 1.23,在读出波长 780 nm 处,  $k$  值为 0.023。 $n$  值最高峰是,在 750 nm 达到 2.62,在读出波长 780 nm 处为 2.18。染料薄膜厚度对反射率也有影响。所以选择适当大的  $n$  值和较小的  $k$  值匹配,同时还要选择合适的染料厚度,才能获得较高的反射率。当然,还必须考虑盘基的槽深、槽宽以及槽内染

料层的浓度。图 8.2-19 和图 8.2-20 分别是花菁和偶氮染料的薄膜折射率和消光系数随波长的变化。从图中可知,消光系数曲线都与吸收光谱曲线相似。在波长 780 nm 处  $n$  大  $k$  小,可获得较高的薄膜反射率。

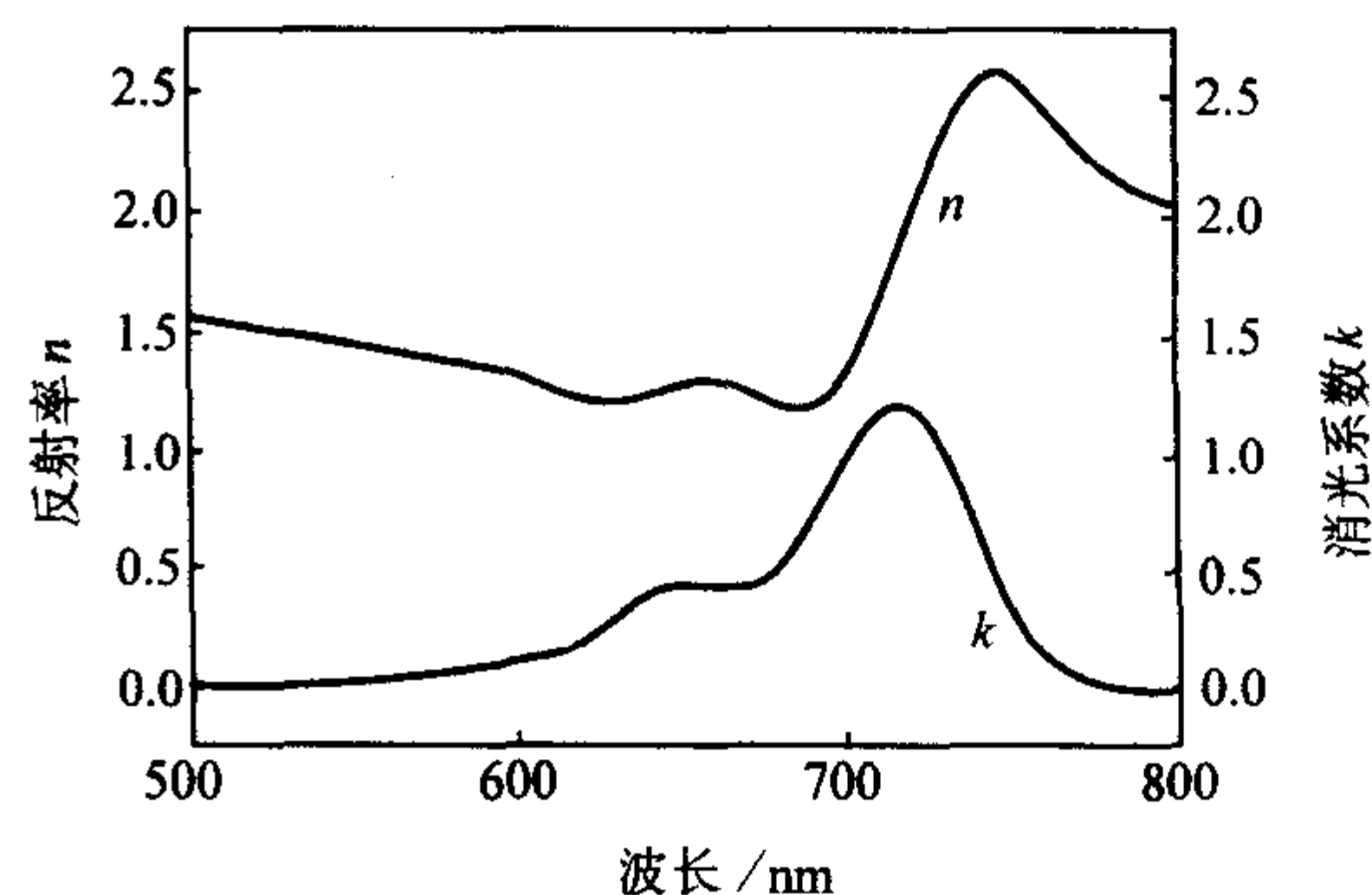


图 8.2-18 CD-R 酞菁薄膜的折射率、消光系数随波长的变化

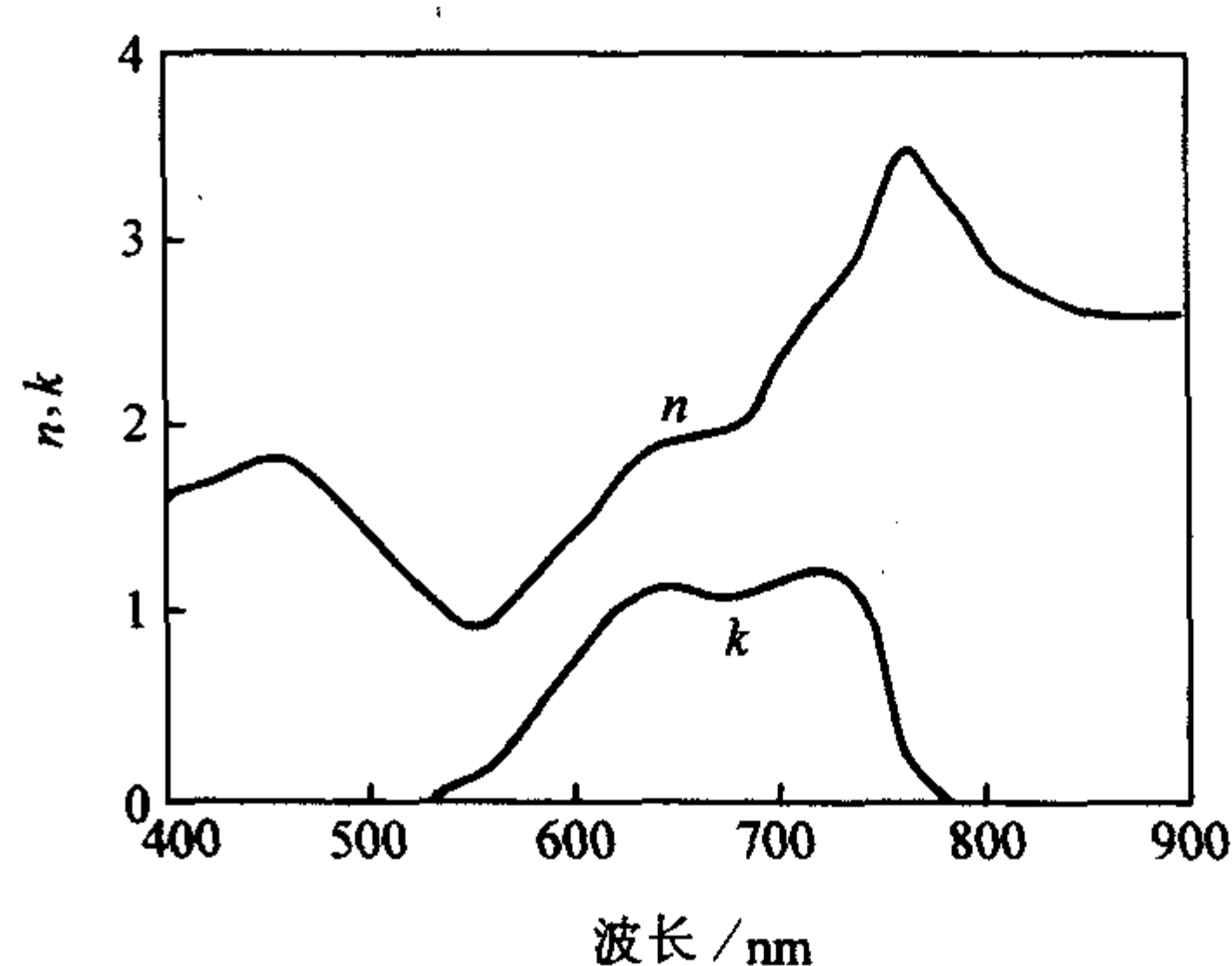


图 8.2-19 CD-R 花菁染料薄膜的折射率、消光系数随波长的变化

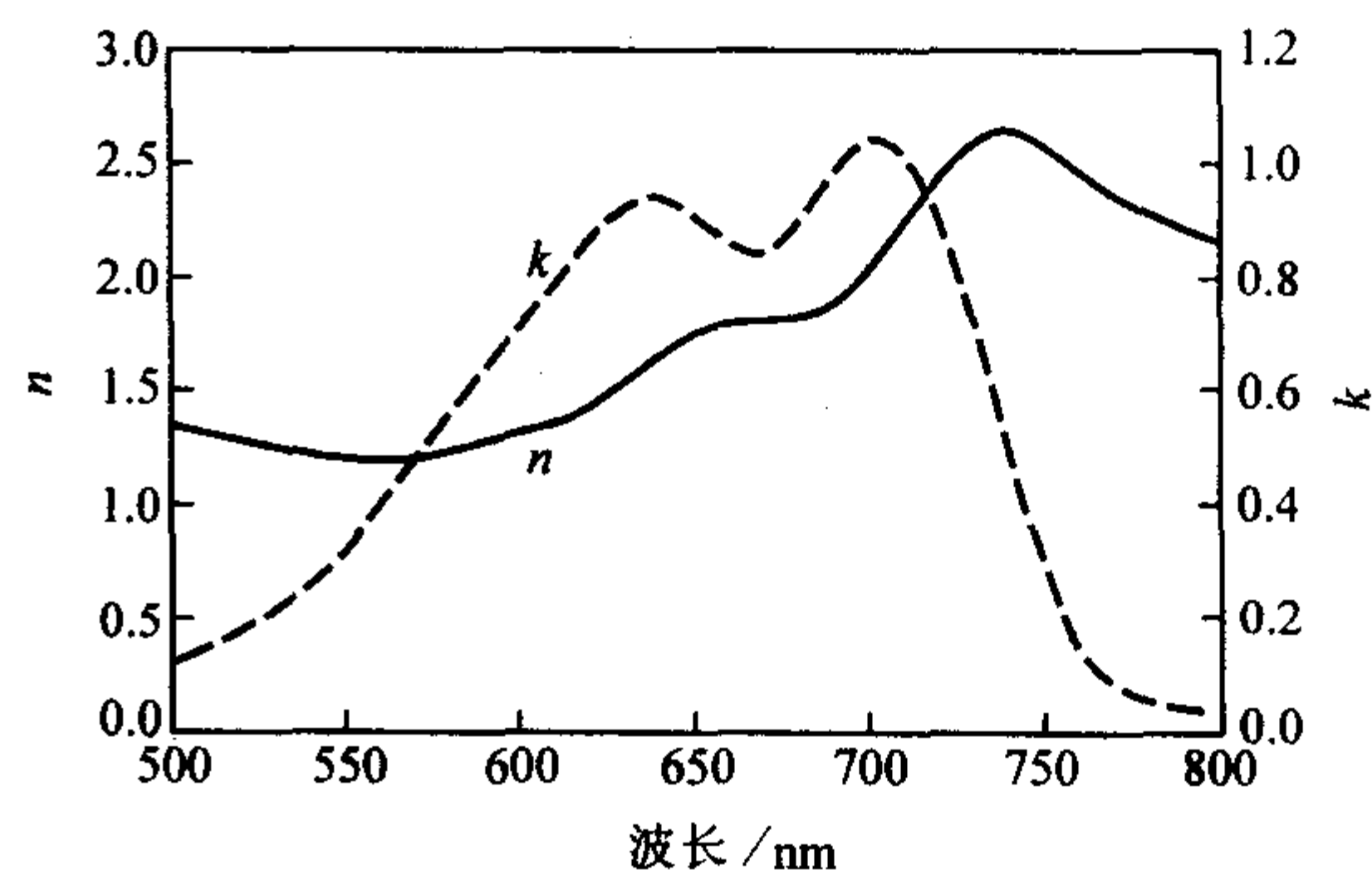


图 8.2-20 CD-R 苯并噻唑偶氮镍螯合物薄膜的折射率、消光系数随波长的变化

### 1.4 CD-R 光盘存储材料的热学性质

在 CD-R 写入过程中,由于记录介质吸收一定的聚焦光束能量后产生足够高的温度使部分有机染料分解,同时相应位置下面的盘基表面产生不可逆的物理、化学变化,从而形成与只读式光盘类似的信号调制幅度。对于高倍速光盘,为了刻录同样尺寸的记录标记,需要更高的记录功率和更短的记录脉冲,以确保染料层吸收同样的能量。这就需要染料有很好的热学性质,在更短的时间内形成同样规整的记录标记。所以光盘记录层介质的热学性质是决定染料好坏的一个重要因素之一,直接影响光盘的记录和读出性能。

作为光盘记录介质,染料应该有一个适当高的分解温度,即具有一定的稳定性。染料分解应对应一个比较尖锐的放热峰,同时伴随一个迅速的失重过程,如图 8.2-21 和图



8.2-22 所示。染料分解迅速,说明在激光的热作用下,染料吸收热能发生热分解的时间短,吸热后的染料来不及热扩散,有利于形成边缘清晰光滑的记录点;有利于信号的读出,减少由于信息的抖动(jitter)而产生的误码。相反,如果染料分解缓慢,在信号写入过程中,染料受热熔化,并开始向边缘扩散引起不规则记录点的产生,在信号读出过程中,信号的抖动(jitter)明显,影响正常读出。

一般认为染料的分解温度在 250~350℃是合适的。因为可录光盘记录过程是染料吸收激光能量产生不可逆的热变化过程,较低的染料分解温度有利于高速刻录,但会影响光盘的记录点和寿命。较高的分解温度有助于染料的稳定性,可提高光盘的寿命,但要求较高的写入能量,会影响信息记录的灵敏度。因此,染料应具有适宜的热学性质,才能满足高速刻录和长寿命的双重要求。

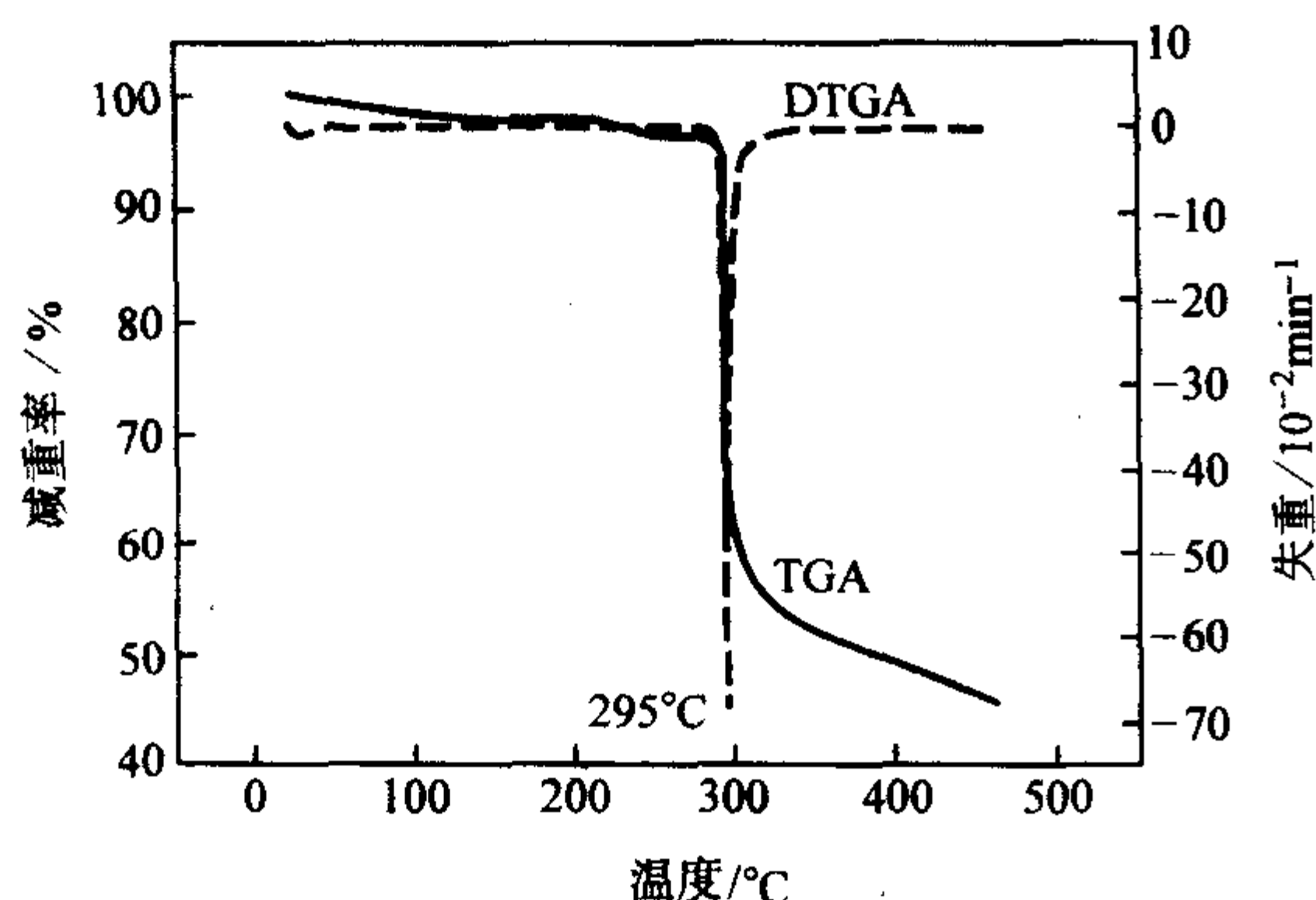


图 8.2-21 CD-R 苯并咪唑偶氮的热分解曲线

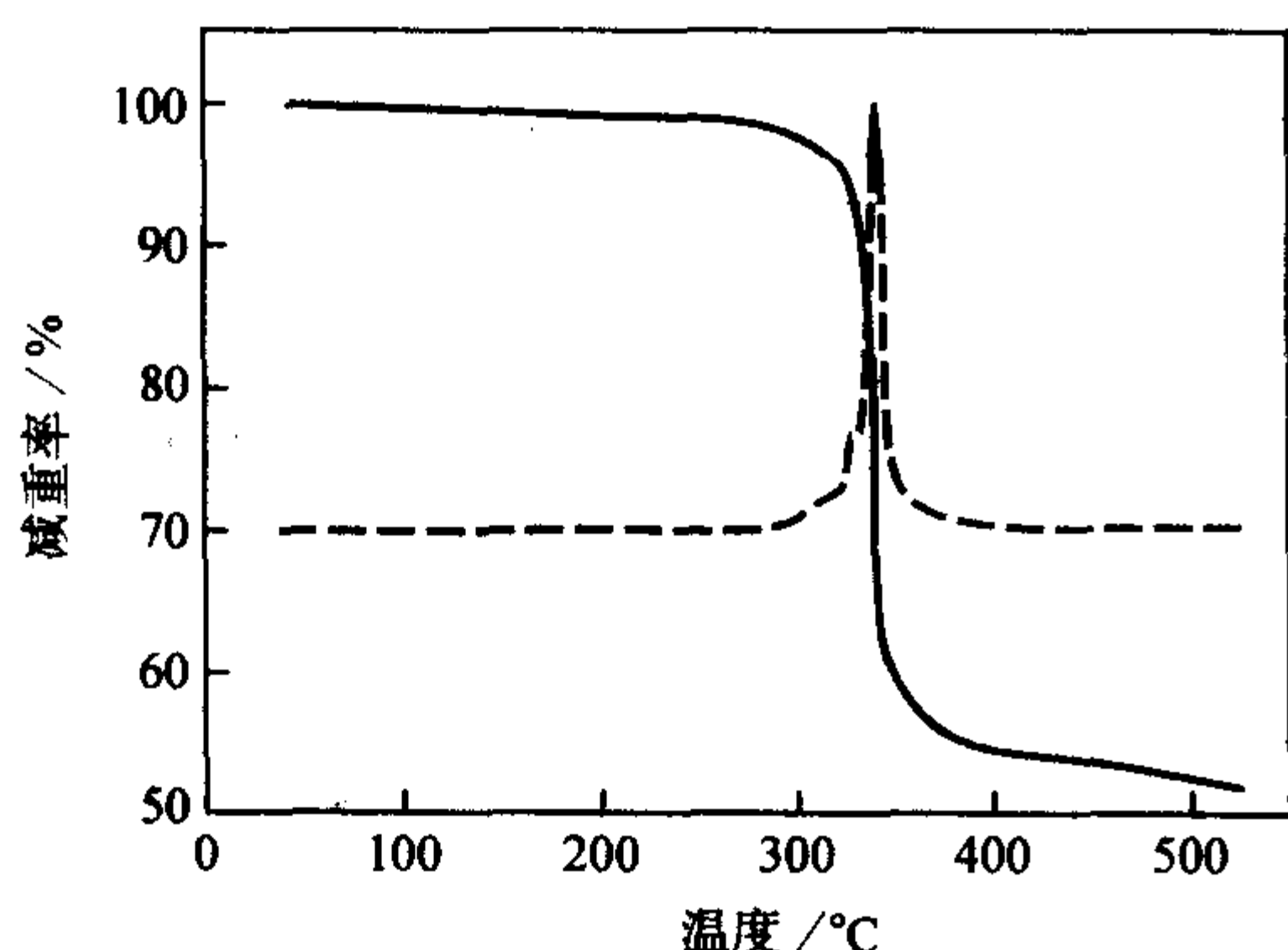


图 8.2-22 CD-R 用偶氮染料的热重曲线

## 1.5 CD-R 光盘的记录性能测试主要参数

可录光盘的性能测试主要分记录前性能测试和记录后性能测试两部分。记录前光盘的性能指标应符合橙皮书Ⅱ(Orange Book)标准,记录后的光盘性能指标按红皮书(Red Book)标准和黄皮书(Yellow Book)标准。记录前和记录后 CD-R 光盘指标主要性能指标见表 8.2-3 和表 8.2-4。

表 8.2-3 未记录 CD-R 光盘的主要性能指标

| 参数                             | 要求                     | 附注                          |
|--------------------------------|------------------------|-----------------------------|
| 最大外径                           | 118 (78) mm            | 括弧内为 8 cmCD 盘               |
| 光盘不平衡                          | <0.04 N                | 在 10 圈/秒下测定                 |
| 反射率                            | >70 %                  |                             |
| 光学质量                           | 波前畸变<br><0.05λ (RMS 值) |                             |
| 信息区开始时间                        | 导入区前 35 s              | 相应开始直径<br>44.7 ± 0.3/0.0 mm |
| 光敏层的 CNR<br>(200 ~ 700 kHz 载频) | (ATIP) 65 帧<br>≥47 dB  | BW = 1 kHz                  |

续表 8.2-3

| 参数  | 要求  | 附注               |
|---|---|------------------|
| 径向跟踪信号<br>归化推-挽比<br>最大推挽幅度变化<br>径向噪声<br>径向对比度         | 0.5 ~ 1.0<br>±15 %<br><br>RCb > +0.05   |                  |
| 切向跟踪信号<br>摆动槽的锁定频率<br>归化摆动信号<br>摆动槽的 CNR<br>ATIP 的误码率 | 22.05 kHz<br>23.035 ~ 0.050<br>>35 dB<br><10 %  | BW = 1 kHz       |
| 记录特性<br>合适的记录功率 ( $P_0$ )<br>一片光盘中 $P_0$ 波动<br>记录波长   | 单速 $4 \text{ mW} \leq P_0 \leq 8 \text{ mW}$<br>双速 $4 \text{ mW} \leq P_0 \leq 11 \text{ mW}$<br>±0.05 $P_0$<br>$775 \text{ nm} < \lambda < 795 \text{ nm}$ | 可以自定合适功率控制 (OPC) |
| 环境<br>温度范围<br>绝对湿度<br>相对湿度                            | -5 ~ 55℃<br>$0.5 \text{ g/m}^3 \sim 30 \text{ g/m}^3$<br>5% ~ 95%   | 可以进行记录的条件        |

表 8.2-4 记录后的 CD-R 光盘的主要性能指标

| 参数   | 要求  | 附注                                  |
|--|---|-------------------------------------|
| 导入区开始的直径<br>反射率  | $46 \pm 0.0/0.2 \text{ mm}$<br>$R_{\text{top}} > 65\%$  |                                     |
| 高频信号<br>记录时间误差<br>单频时间误差<br>跳动<br>偏差 (写入畸变)<br><br>$\beta$ 值 (不对称性)<br>$\Delta\beta$ | 在回放时用 2.5 kHz<br>PLL, 无 $C_2$ 误差 (不可<br>纠正误差)<br><br>对所有凹坑和台面<br>$\sigma < 35 \text{ ns}$<br>$I_n$ 的偏差<br>$n = 3: \pm 40 \text{ ns}$<br>$n = 11: \pm 60 \text{ ns}$<br>$0 \leq \beta \leq 8\%$<br><2% |                                     |
| 径向跟踪信号<br>推-挽幅度<br>径向对比度   | 0.04 ~ 0.09<br>$RC_s > 0.2$   |                                     |
| 切向跟踪信号<br>摆动槽的锁定频率<br>摆动槽的 CNR   | 22.05 kHz<br>>26 dB   | BW = 1 kHz                          |
| 读出条件<br>读出功率<br>读出稳定性<br>读出波长  | ≤0.7 mW<br>>10 <sup>6</sup> 次<br>$770 \text{ nm} < \lambda < 830 \text{ nm}$  | CW, 在中心点<br>在 70℃, 读出<br>功率为 0.7 mW |

### 1.5.1 反射率

为了保证 CD-R 光盘具有高反射率 ( $R_c > 70\%$ ),染料在读出波长 (780 nm) 处只能有很小的吸收,折射率  $n$  在很大程度上反映了薄膜的反射性质,  $n$  值升高将引起反射率  $R_b$ 、 $R_p$  升高,因为,刻录机的激光头利用岸反射率和槽反射率的差异进行伺服,对于记录后的盘片,反射光束分别从坑点(记录标记)和台区(坑点间未记录部分)反射回探测



器,二者的光程差应该与 ROM 的盘片相同,为了能在普通 ROM 播放器顺利读出,记录后的 CD-R 光盘反射率  $R_{\text{wp}} > 65\%$ 。采用  $R_{\text{wp}}$  (盘最高反射率) 表示已记录光盘的反射率:

$$R_{\text{wp}} = R_c \times (I_{\text{wp}} / I_c)$$

式中,  $R_c$  是空白光盘的反射率;  $I_{\text{wp}}$  是空白盘的反射电平。可是,记录后的反射率  $R_{\text{wp}}$  比  $R_c$  更复杂,  $R_c$  只与盘片膜层的反射及基片吸收有关,而  $R_{\text{wp}}$  不仅与  $R_c$  有关,而且与  $I_{\text{wp}}$  与  $I_c$  的比值有关。图 8.2-23 示出 CD-R 光盘的反射率在 ATP (预刻槽的绝对时间) 均大于 70%。

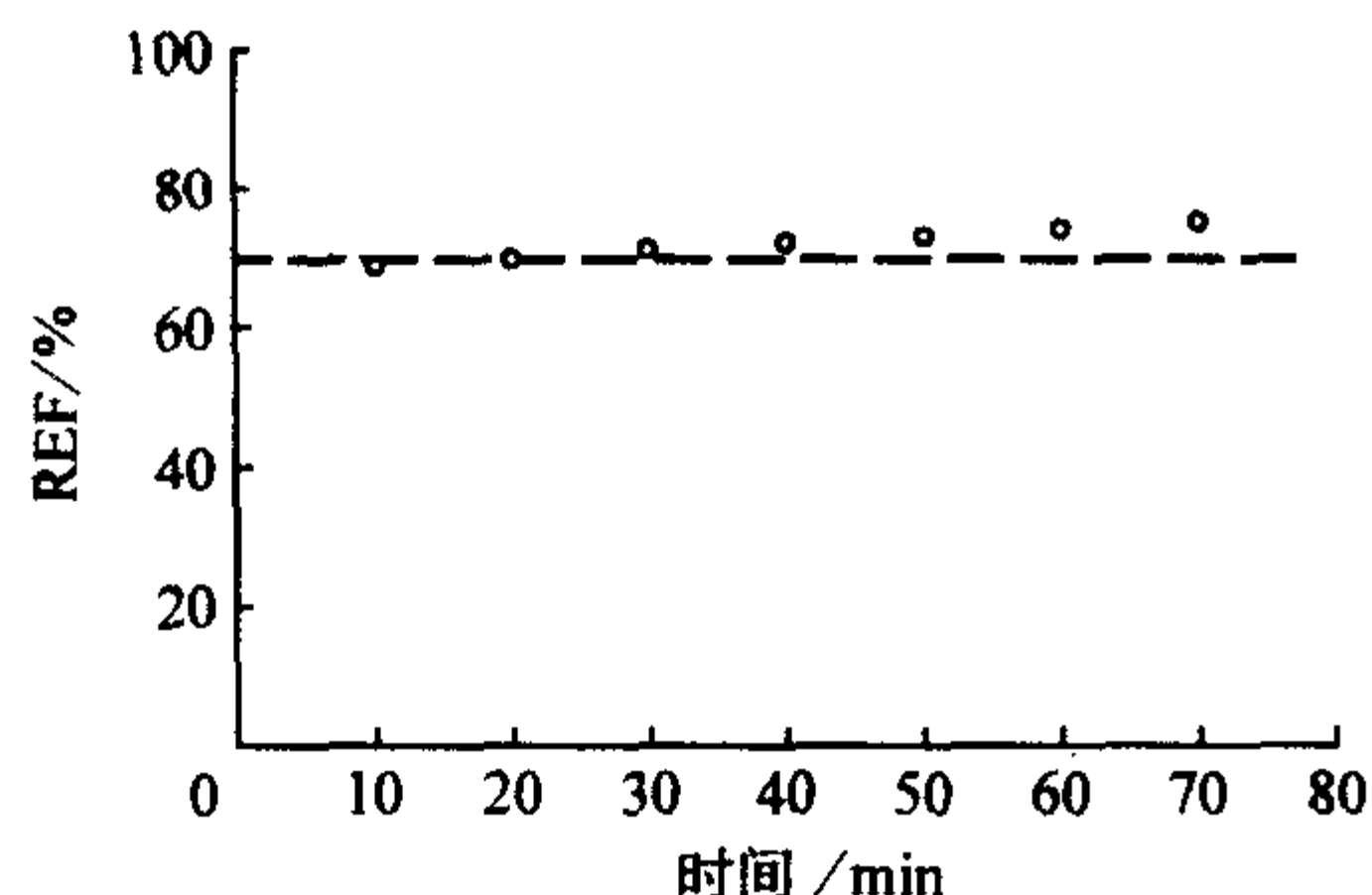


图 8.2-23 CD-R 空白光盘的反射率

### 1.5.2 写入功率

根据盘片的激光功率校正 (OPC) 规定,不同的厂家盘片写入功率各不相同,一般在 4~8 mW 之间,并允许有  $\pm 30\%$  的最大、最小变化范围。图 8.2-24 示出 CD-R 光盘的载噪比与记录功率的关系,在 1 倍速记录条件下,当写入功率为 6 mW 时 CNR 最大可达 46 dB。在 2 倍速和 4 倍速记录条件下,记录功率为 7 mW 时, CNR 最大可达 48 dB 和 47 dB。从图可以看出,最初的 CNR 随记录功率变化较为迅速,曲线在达到最大值前上升的较陡直,当记录功率超过能获得最大 CNR (47 dB 符合 CD-R 橙皮书标准) 值的最佳功率时 (6~7 mW), CNR 会随记录功率的增加而降低,与低功率相比,其下降幅度较为平缓,这说明染料具有合适的热性质,在写入波长和写入功率下,染料分解形成所要求的数据标记,数据标记的形状取决于染料的热分解特性和写入策略。

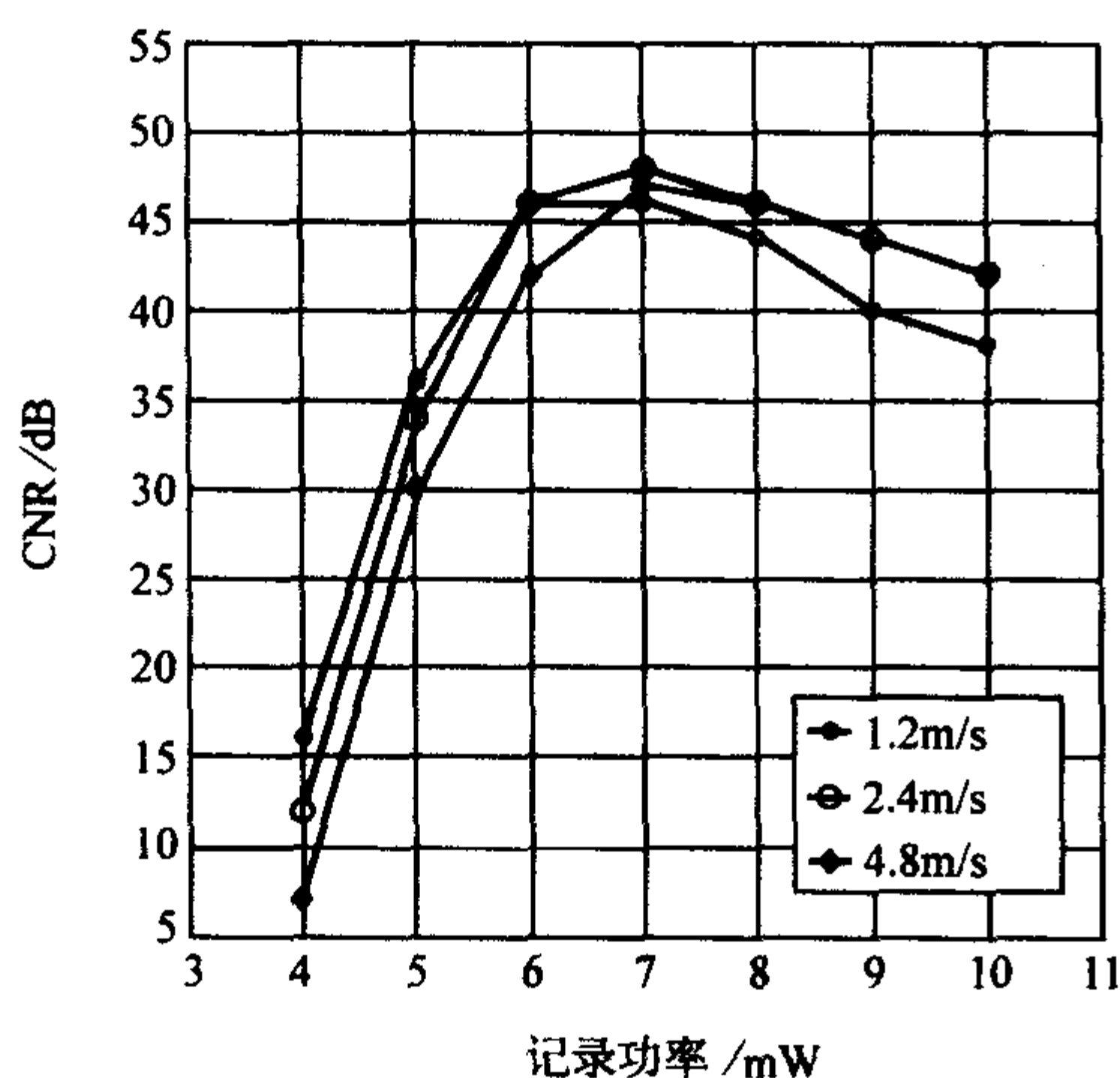


图 8.2-24 CD-R 光盘的载噪比与记录功率的关系

### 1.5.3 径向对比度

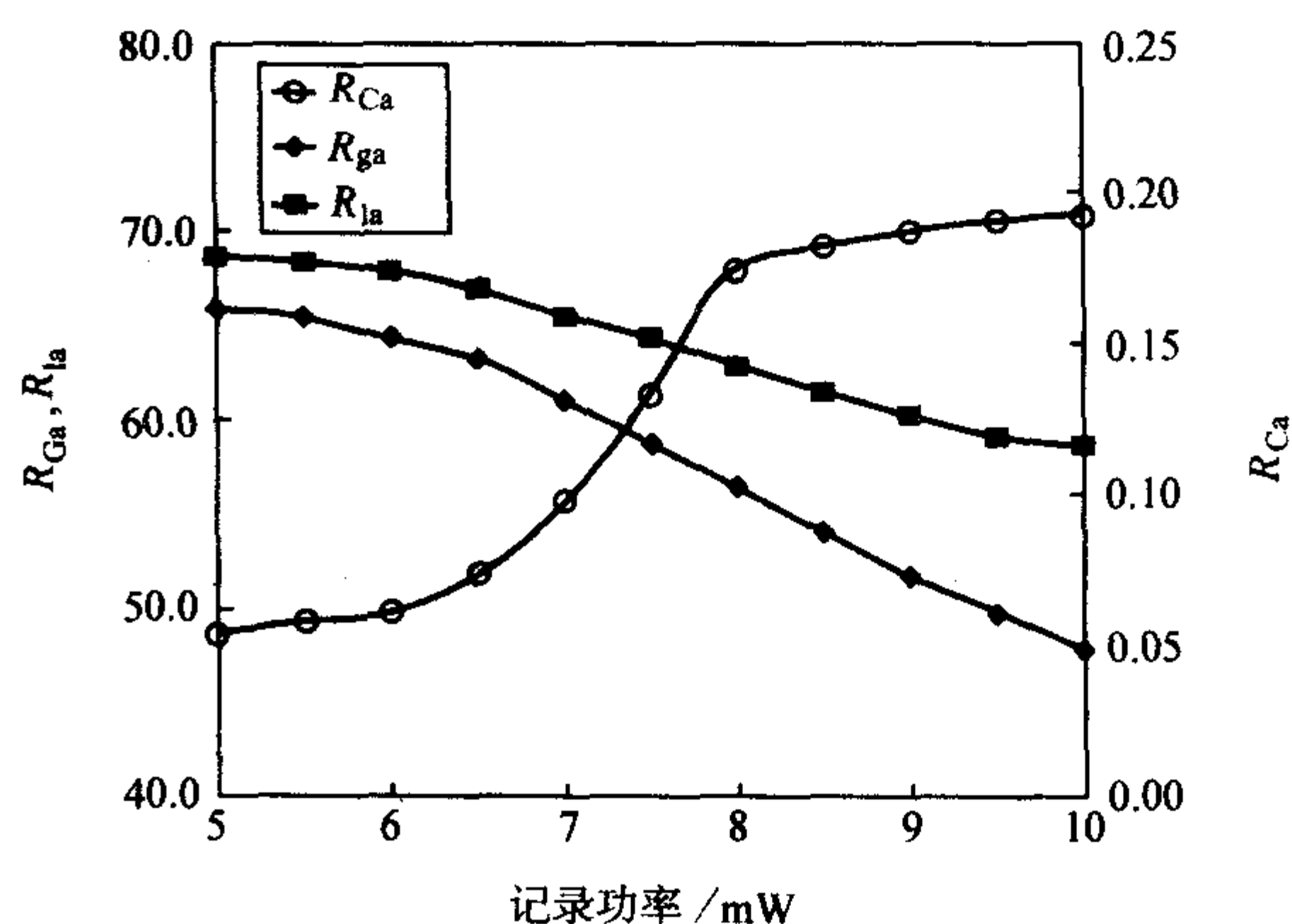
可录光盘记录前的径向对比度 RC 规定了染料层厚度的上限。

$$\text{空白光盘: } RC = 2 \times (I_1 - I_g) / (I_1 + I_g)$$

$$\text{记录光盘: } RC_s = 2 \times (I_{1s} - I_{gs}) / (I_{1s} + I_{gs})$$

式中,  $I_1$  是台阶反射电平;  $I_g$  是沟槽反射电平;  $I_{1s}$  是记录

后台阶平均反射电平,  $I_{gs}$  是记录后沟槽的平均反射电平。而  $I_{1s} \propto R_{1s}$ ,  $I_{gs} \propto R_{gs}$ , 所以  $R_{1s}$  的大小取决于槽内和台阶上反射率 (反射电平) 的大小。如图 8.2-25 所示,  $R_{1s}$  和  $R_{gs}$  随着记录功率的增大呈下降趋势, 当记录功率小于 6 mW 时,  $R_{1s}$  和  $R_{gs}$  下降较为迅速, 且  $R_{1s}$  的下降幅度要大于  $R_{gs}$ 。  $R_{1s}$  在小于 6 mW 时变化不大, 当记录功率大于 6 mW 时, 上升幅度突然增大, 而达到 8 mW 后变化又趋于平稳。在整个记录功率变化过程中,  $I_{1s}$  和  $I_{gs}$  随功率增大而减小的变化趋势是一致的。但是, 在不同的记录功率范围内, 其各自的下降幅度是不同的。因为染料层在槽内和台阶上的厚度分布有个高度差异, 所以当激光束聚焦在预刻槽内染料层上时, 由于激光记录光斑的尺寸要大于预刻槽的宽度, 所引起有机染料受热分解的已记录部分在一定程度上会影响台阶边缘的染料层。在记录功率较低时, 槽内记录点形成程度有限, 反射电平变化不大, 当激光功率达到一定大小时, 这时引起染料层、聚碳酸酯基片、金属反射层的共同变形, 此时, 槽内的反射率 (反射电平) 的下降速度要大于台阶上的反射率 (反射电平) 的下降速度。

图 8.2-25 不同写入功率下 CD-R 光盘染料薄膜  $R_{1s}$ 、 $R_{gs}$  和  $RC_s$  的变化

### 1.5.4 抖动 (Jitter)

抖动特性是指光盘中的高频信号转换成二值的脉冲信号后, 实际脉冲长度与理想长度的偏差以及偏差分布。在 CD 光盘规范中定义了数据对数据的抖动, 包括两个指标: 长度偏差 (Length Deviation) 和数据抖动, 如图 8.2-26 所示。在 CD 光盘规范中定义为在参考扫描速度和设定的高频信号的

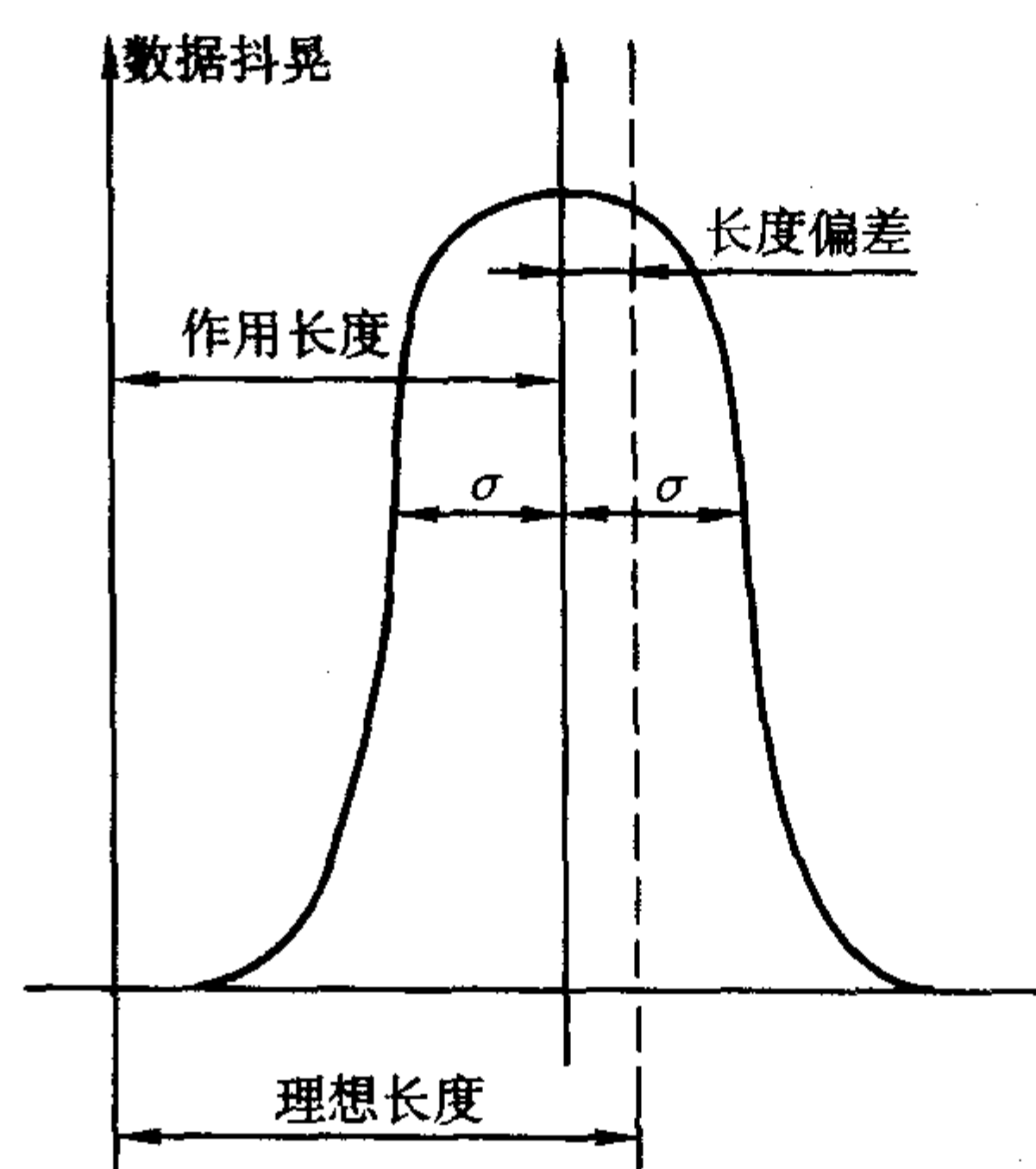


图 8.2-26 数据对数据的抖动



限幅电平下，特定的3~11 T信息坑或信息台的平均长度作为长度，反映信息符长度的平均值，作用长度与理想长度的偏差就是长度偏差。数据抖晃是指特定的3~11 T信息坑和信息台扫描时间的标准偏差。抖晃包括坑抖晃和台抖晃， $n$ 周期坑抖晃  $J_{np}$  (Jitter for  $nT$  Pit,  $n = 3 \sim 11$ )， $n$ 周期台抖晃

$J_{nt}$  (Jitter for  $nT$  Land,  $n = 3 \sim 11$ )。标准规定  $J_{np}$  和  $J_{nt}$  ( $n = 3 \sim 11$ ) 应小于 35 ns。

表 8.2-5 和表 8.2-6 是用自制的酞菁染料制备的 CD-R 光盘，在 Yamaha 刻录机上 20 倍速刻录后由瑞典的 CDCAT 测试设备上获得的平均长度偏差和平均 Jitter。

表 8.2-5 CD-R 光盘的平均长度偏差

|      | 3 T   | 4 T     | 5 T   | 6 T     | 7 T   | 8 T     | 9 T   | 10 T    | 11 T  |
|------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|
| 台    | 0     | -8      | 9     | 18      | 29    | 37      | 39    | 41      | 38    |
| 坑    | -16   | -18     | -11   | -12     | -16   | -8      | -3    | -6      | -14   |
| 长度偏差 | +/-40 | +/-42.5 | +/-45 | +/-47.5 | +/-50 | +/-52.5 | +/-55 | +/-57.5 | +/-60 |

表 8.2-6 CD-R 光盘的平均 Jitter

|   | 3 T | 4 T | 5 T | 6 T | 7 T | 8 T | 9 T | 10 T | 11 T |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|
| 台 | 24  | 24  | 23  | 24  | 26  | 26  | 26  | 26   | 30   |
| 坑 | 30  | 27  | 24  | 22  | 21  | 23  | 24  | 24   | 25   |

表 8.2-5 最后一行是橙皮书 3.1 版本用于不同 CD-R 光盘 3~11 T 台、槽的平均长度偏差标准范围。表 8.2-6 刻录信号的平均抖晃小于 30 ns (标准 < 35 ns)。图 8.2-27 和图 8.2-28 是 CD-R 光盘记录盘槽凹坑频率直方图和 CD-R 光盘记录盘槽台阶 (未刻录点) 频率直方图。图中 3~11 T 信号频率曲线清晰，表明刻录盘误码率较低，信号质量较高。自制的 CD-R 光盘已达到橙皮书规定的指标。

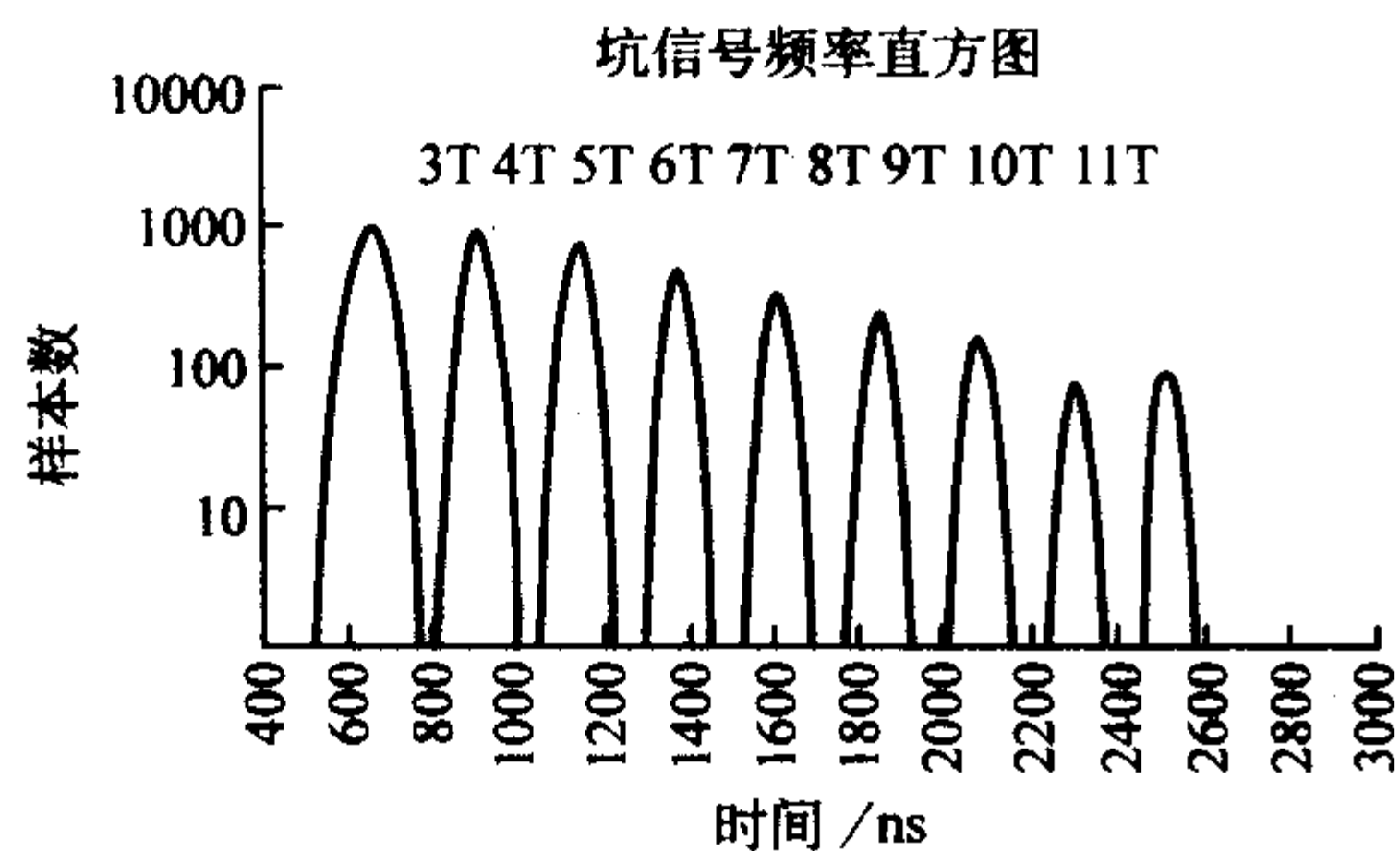


图 8.2-27 记录盘槽凹坑 3~11 T 频率直方图

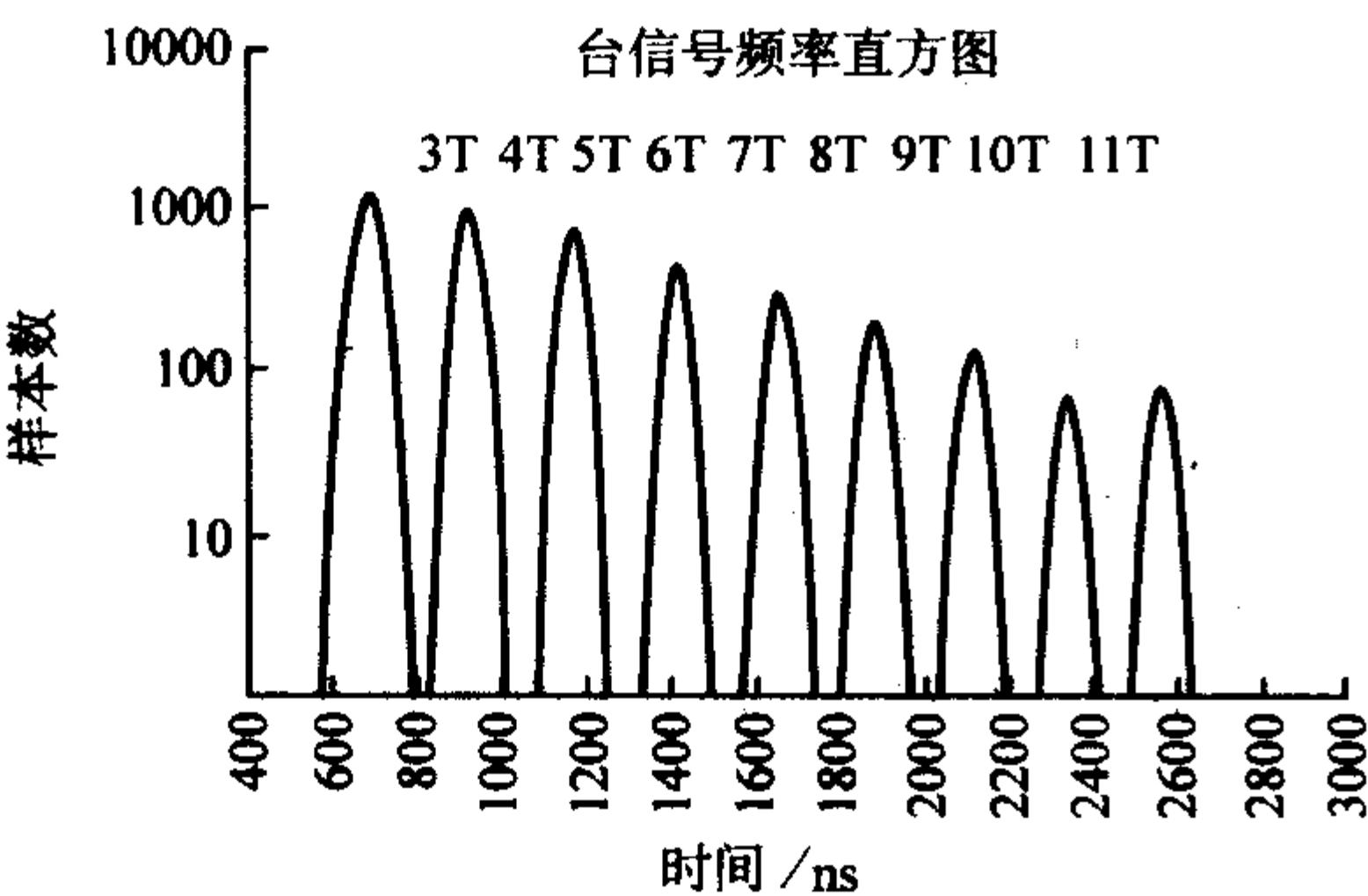


图 8.2-28 记录盘槽台阶 3~11 T 频率直方图

2 DVD-R 光盘存储材料

DVD-R (Digital Versatile Disk-Recordable) 是可录格式 DVD 光盘，其容量 (单面单层) 为 4.7 GB，是 CD-R 容量的 7~8 倍，它与 CD-R 的主要性能参数对比见表 8.2-7。DVD-R 主要用于大量的计算机数据分配、图像处理 and 文件存档，DVD-R 可以记录两小时 DVD 格式的活动图像，记录后 DVD-R 光盘的数据格式和 DVD-ROM 是兼容的，其读出和播放可以在 DVD-ROM 驱动器或 DVD-Video 播放机上进行。

表 8.2-7 DVD-R 和 CD-R 的主要性能参数

| 参数                           | DVD-R  | CD-R    |
|------------------------------|--------|---------|
| 光盘结构/mm                      | 2×0.6  | 1.2     |
| 容量/GB                        | 4.7    | 0.65    |
| 读出记录波长/nm                    | 650    | 780     |
| 反射率/%                        | >50    | >65     |
| 数值孔径 (NA)                    | 0.6    | 0.45    |
| 道间距/ $\mu\text{m}$           | 0.74   | 1.6     |
| 道密度/tracks·in <sup>-2</sup>  | 34 000 | 16 000  |
| 最小记录点长度/ $\mu\text{m}$       | 0.4    | 0.83    |
| 记录点密度 /bits·in <sup>-2</sup> | 96 000 | 43 000  |
| 数据密度 /Gbit·in <sup>-2</sup>  | 3.28   | 0.68    |
| 参考扫描速度/m·s <sup>-1</sup>     | 3.49   | 1.2~1.4 |
| 数据传输速度/Mbit·s <sup>-1</sup>  | 11.08  | 1.2     |

DVD-R 的外形和 DVD-Audio 及 DVD-Video 一样，盘片的厚度是  $1.2^{+0.30}_{-0.06}$  mm，外直径是  $(120.00 \pm 0.30)$  mm (12 cm 盘) 或  $(80.00 \pm 0.30)$  mm (8 cm 盘)。盘片有中心孔，内孔直径是  $15^{+0.15}_{-0}$  mm。盘片的夹持区直径是  $22.3^{+0.5}_{-0} \sim 32.7^{+0}_{-0.5}$  mm。DVD-R 盘片的物理结构由二片注塑模压成形的聚碳酸酯 (PC) 盘基粘合而成，其中一片 (或两片) 盘基上有有机染料记录层、金属 (金或银合金) 反射层，见图 8.2-29。

DVD-R 光盘有两种格式，一种是 DVD-R，这种格式是 DVD Forum 认可的。另一种格式是 DVD + R，是以 Philips、Sony 为首的 DVD + R/RW 联盟支持的。两种格式的 DVD-R 光盘上都有螺旋状沟槽 (或称预刻槽)，但 DVD-R 光盘在沟槽之间的岸上有模压的寻址信息凹坑。螺旋沟槽的方向从读出面看是顺时针由内圈向外圈。

可录数字多用光盘的记录方式属于光-热记录模式，即载有信息的调制激光束通过物镜聚焦在光盘存储介质上，通过记录染料层对光的吸收产生一定的温度场分布，在足够高的温度范围内记录介质在短时间内发生快速变形、熔化和分解等物理/化学过程而形成不可逆的记录点。由于记录点处与未记录点处对光的反射率的差别较大，读出时用低功率密度的激光读取信息。DVD-R 光盘记录后的反射率必须大于 45%。



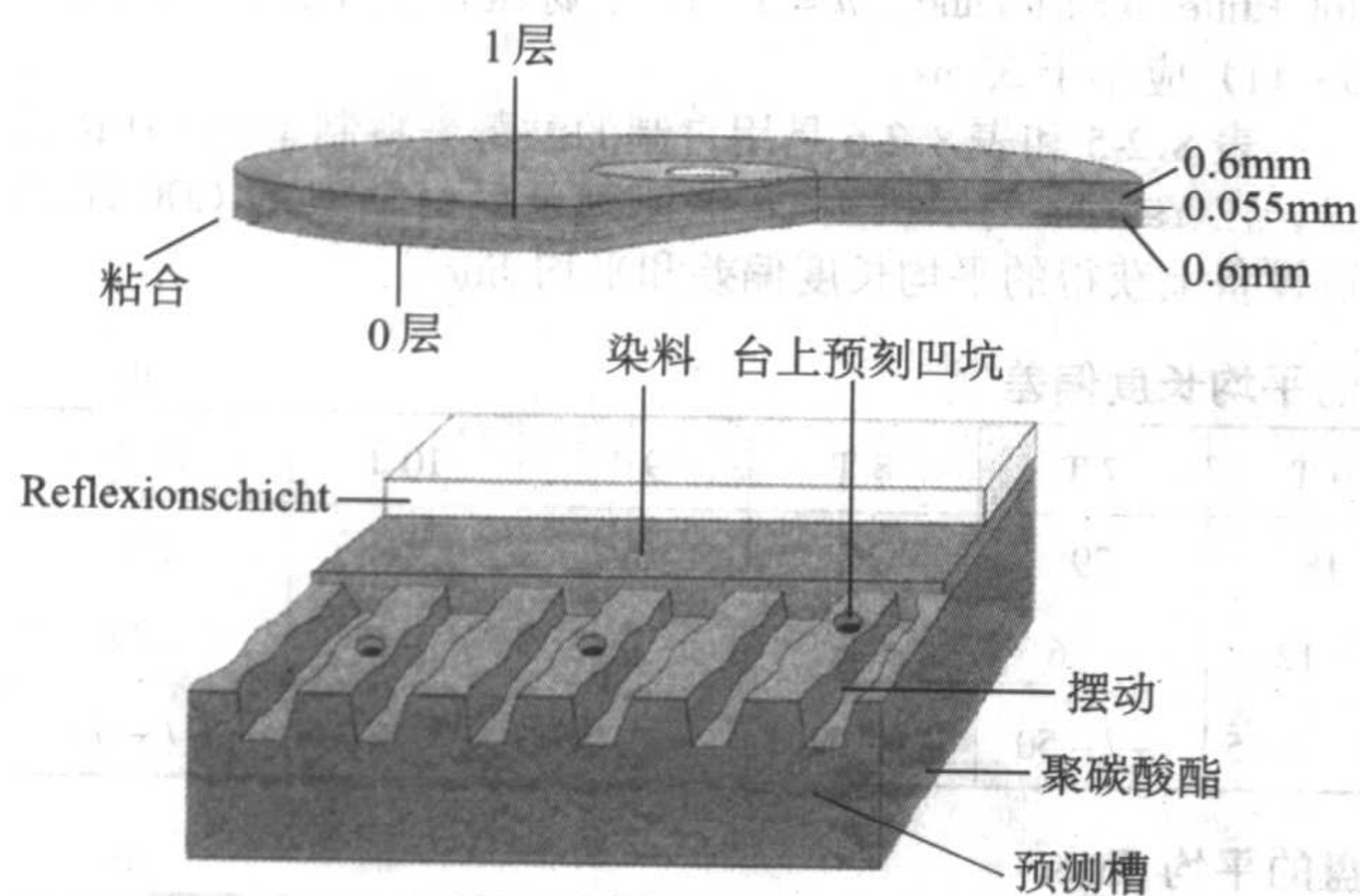


图 8.2-29 DVD-R 光盘的结构

有机染料作为可录数字多用光盘的记录介质，要使 DVD-R 光盘具有良好的记录和回放特性，对其有以下基本要求。

1) 染料记录层的吸收带应与记录激光波长 650 nm 相匹配。染料薄膜的吸收带要求在波长 500 ~ 600 nm 范围内，长波位置的吸收峰在 600 nm 左右，且该吸收峰长波一侧峰型要求陡峭，在达到最大吸收波长后迅速下降，并在记录激光波长 650 nm 处有较小的吸收，以获得较高的记录灵敏度、较好的记录性能和盘片足够高的反射率。

2) 在吸收带附近存在反常色散效应，染料薄膜吸收光谱的形状与  $n$ 、 $k$  值有关。大多数有机染料有两个吸收峰，长波区的吸收峰对光盘的性能有很大的影响。长波区的吸收峰比短波区的吸收峰越高， $n$  值就越大。作为 DVD-R 记录介质的有机染料薄膜要求有较大的  $n$  值 ( $> 1.8$ ) 和较小的  $k$  值 ( $< 0.2$ )。

3) 染料热学特性影响记录的灵敏度、记录点的大小与形状和材料的稳定性。分解温度一般在 250 ~ 350℃，分解温度太高，则要求比较高的写入激光能量，影响信息记录的灵敏度；分解温度过低，会产生不必要的误码和串扰，降低多次读出的稳定性。在热重 - 差热分析 (TG-DTA) 图中，有机染料应该在较窄的温度范围内迅速分解并有较大程度的失重。而在分解温度前不发生明显的失重现象。有机染料应该具有较高的熔点，其融化温度最好接近于分解温度，这样染料记录层吸收一定的激光束能量转化成热能后，染料开始融化并发生分解的时间较短，熔融后的染料来不及向周围扩散即分解，容易形成边缘清晰的记录点，能有效地降低读出信号的误码率和抖晃值。

4) 良好的环境稳定性。对文档存储而言，存储寿命是一个相当重要的指标，而且与磁存储相比，存储寿命长是光存储的主要优点。因此，具有良好的光、热稳定性是选择可录数字多用光盘有机存储材料的基本条件之一。

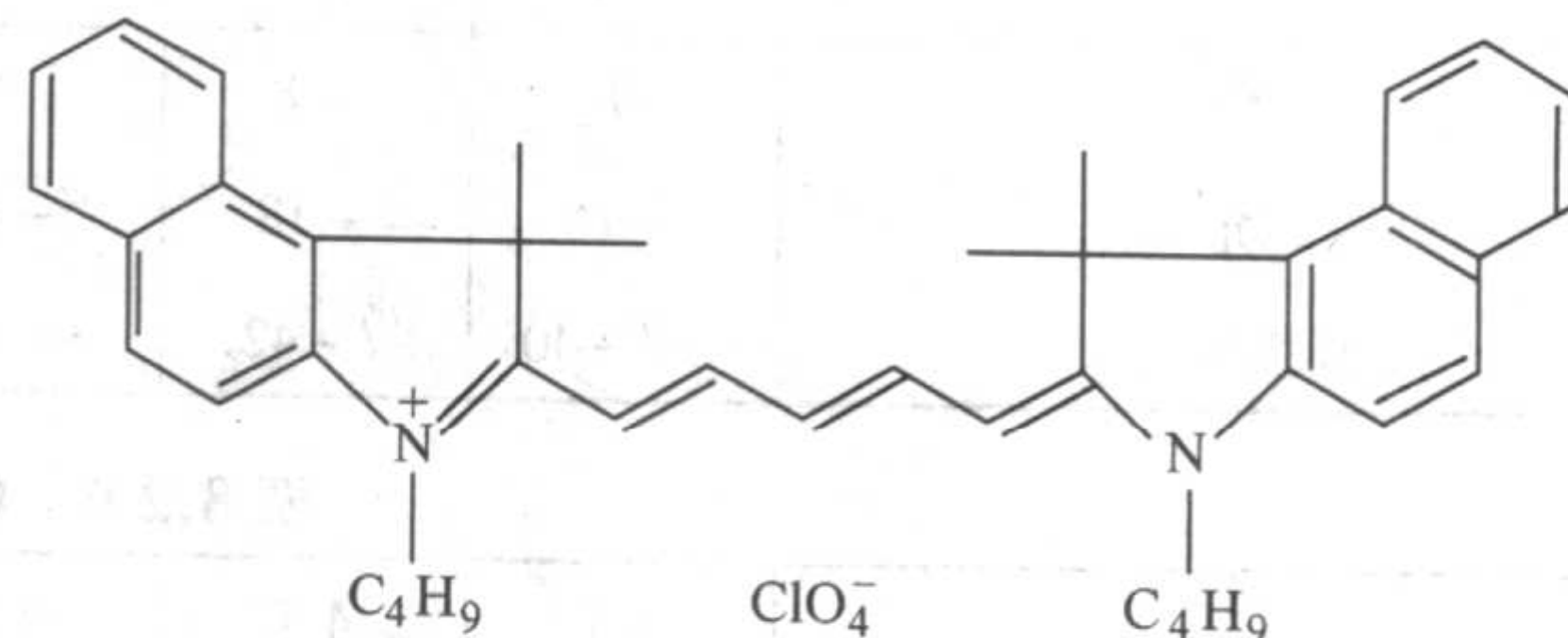
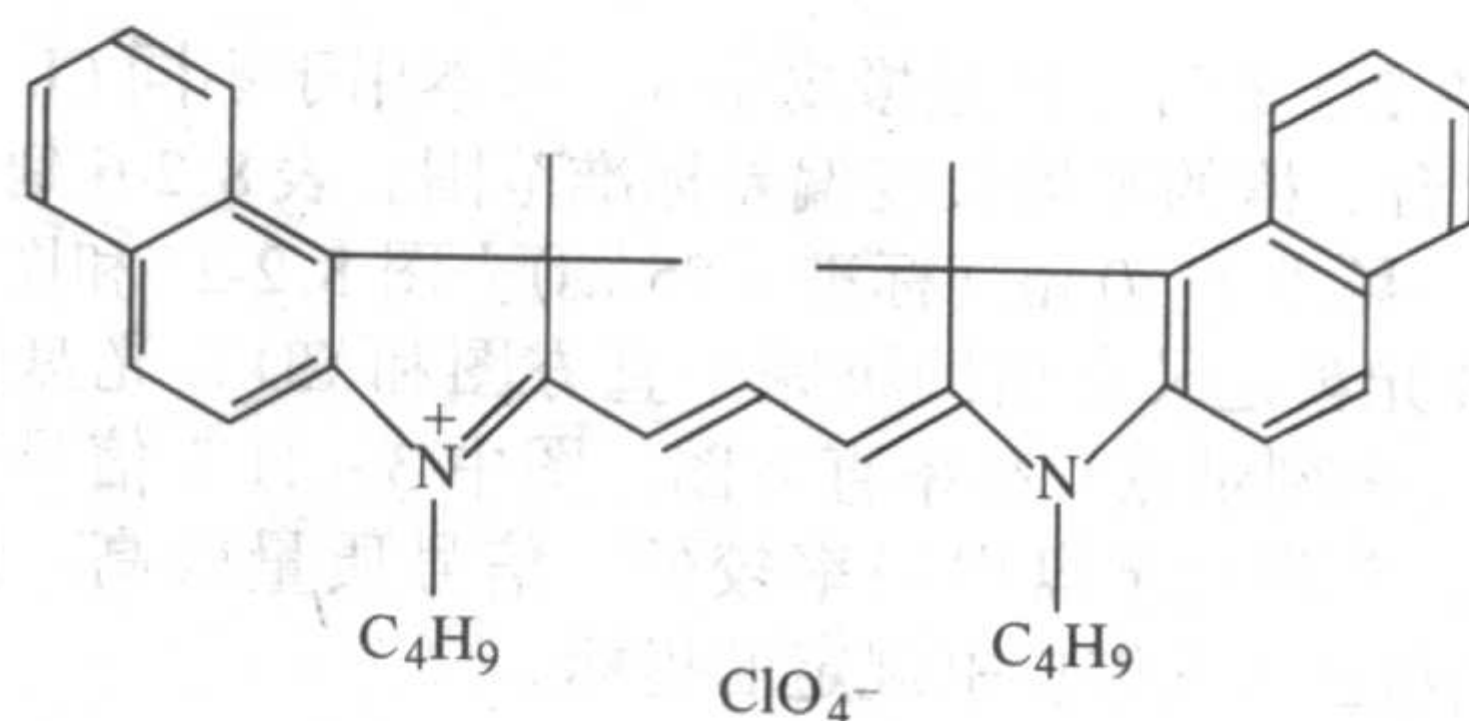
5) DVD-R 有机记录介质层。它采用溶液旋涂法进行制备，有机染料在适当的溶剂中要有良好的溶解性和成膜性，并且要不易结晶。

## 2.1 DVD-R 光盘存储材料概述

### 2.1.1 花菁染料

花菁染料作为 DVD-R 光盘记录介质，是由于花菁染料的最大吸收波长可变范围很宽而且容易调整，花菁染料可以覆盖从可见到红外的全部波谱范围。染料的吸收取决于花菁链杂环端基的性质和链的长度。杂环端基的碱性越强，多甲川链变短都会使染料最大吸收波长蓝移。图 8.2-30 是一种用于 CD-R 的二羰菁染料，杂环间多甲川链上碳原子数为 5，

其薄膜吸收光谱的最大吸收波长为 713 nm。缩短掉一个  $\text{CH}=\text{CH}$  键后杂环间多甲川链上碳原子数变为 3，成为羰菁染料，吸收峰向短波长移动大约 100 nm，该染料已用做红光波段 (630 ~ 650 nm) DVD-R 的记录介质 (图 8.2-31)。用菁染料作为记录介质既可以使用单一菁染料也可使用几种菁染料组成的混合染料，来实现其记录性能。

图 8.2-30 用于 CD-R 花菁染料的分子结构，薄膜最大吸收峰  $\lambda = 713 \text{ nm}$ 图 8.2-31 用于 DVD-R 花菁染料的分子结构，薄膜最大吸收峰  $\lambda = 608 \text{ nm}$ 

由于花菁染料自身光敏化产生的单线态氧均会破坏染料，通过添加单线态氧猝灭剂可以很好地改善其稳定性 (本章 1.1.1 已进行详细介绍)，添加单线态氧猝灭剂花菁染料在 CD-R 和 DVD-R 记录介质中都得到很好的应用。

### 2.1.2 偶氮染料

为了获得稳定性更好的 DVD-R 有机记录介质，当前的趋势是发展偶氮金属螯合物。偶氮染料具有中等程度的光、热稳定性，当引入金属离子形成螯合物后化学稳定性得到提高。能与金属离子 (如  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Li}^{+}$  等) 形成稳定的螯合物。单偶氮染料结构式可表示为  $\text{A} \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{B}$ ，按照偶氮染料的制备工艺，A 称为重氮组分，通常选择含有氮原子的芳香杂环 (如噻唑、苯并噻唑、咪唑、吡啶、苯并吡啶、噁唑等)；B 称为偶合组分，通常选择在偶氮基的邻位连接带有活性氢基团 (如羟基、羧基、氨基、硫酸基和酰胺基等) 或孤对电子基团 (烷氧基、羰基和硫氧基等) 的苯环或萘环。改变偶氮配体的分子骨架结构和取代基以及配位金属离子的种类，可以得到多种金属偶氮螯合物染料。

可以通过适当改变偶氮染料分子的化学结构使得其吸收光谱与 DVD-R 的工作波长 635 ~ 650 nm 相匹配。

Yuko 报道了以含氮杂环为重氮组分，以含有磺酰胺取代基的取代的苯胺衍生物为偶合组分的偶氮染料与过渡金属形成的金属螯合物作为与 635 ~ 650 nm 半导体激光器相匹配的光记录介质，图 8.2-32 给出了含有磺酰胺取代基的偶氮染料的结构式。Yoshiteru 等人采用偶氮基邻位含有羟基的偶氮染料金属螯合物作为 635 ~ 650 nm 半导体激光器相匹配的光记录介质。其偶氮染料的分子结构式如图 8.2-33 所示。Yuki Suzuki 等人研究了偶氮金属螯合物染料在 4 倍速以上刻录的光存储性能，在 6 倍、8 倍速刻录时，盘片的抖晃值分别为 8%、11%，显示了偶氮金属螯合物染料作为 DVD-R 光盘存储介质具有良好的多倍速刻录性能。



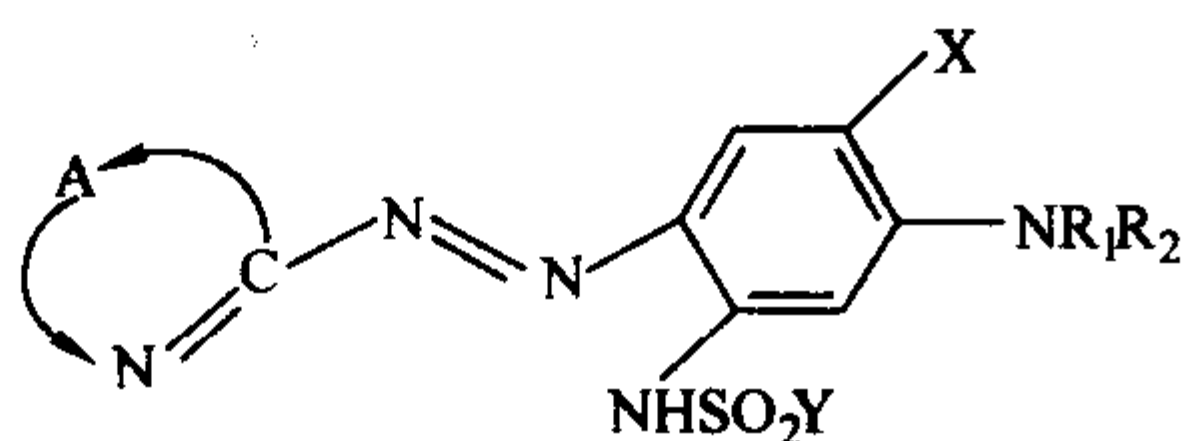


图 8.2-32 含有磺酰胺取代基的偶氮染料的结构式

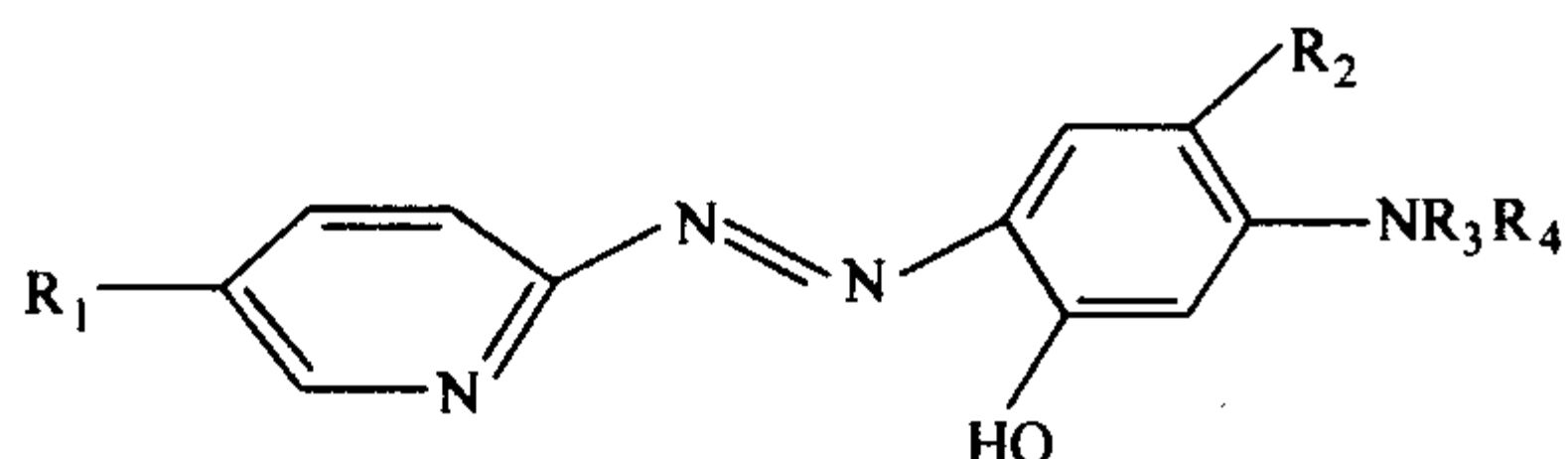


图 8.2-33 含有羟基的偶氮染料的结构式

## 2.2 DVD-R 光盘存储材料的光谱性质

DVD-R 光盘中, 染料层吸收激光 (650 nm) 而产生的热量使得染料发生分解, 并传输这种能量到聚碳酸酯 (PC) 光盘相邻表面, 在此融化, 并与形成的气体和已分解染料的剩余物形成小泡凹陷的信息坑, 由于坑点的衍射效应, 形成了坑 (已记录部分) 和台 (未记录部分) 的反射率差异进行信息的读出。从可录光信息数据的写入/读出原理可以知道, 作为光记录介质的染料薄膜的光谱特性起着很重要的作用。一般认为, 与 650 nm 半导体匹配的 DVD-R 光盘染料薄膜的最大吸收在 600 nm 附近。无论 CD-R 光盘还是 DVD-R 光盘, 其读写激光波长近似落在染料吸收峰陡峭的右边缘, 以便在记录波长 650 nm 处染料薄膜具有较低的吸收和较高的反射特性。

DVD-R 花菁染料的吸收峰处波长一般在 570 ~ 630 nm 范围。如图 8.2-34 所示, DVD-R 染料薄膜的吸收光谱在 591 nm 和 534.6 nm 处有两个吸收峰。与在四氟丙醇溶液中的吸收光谱相比, 最大吸收红移 30.8 nm, 而且吸收峰变宽, 两个吸收峰强度减小。这主要是染料固化时分子间的聚集行为, 在成膜时形成的聚集体。

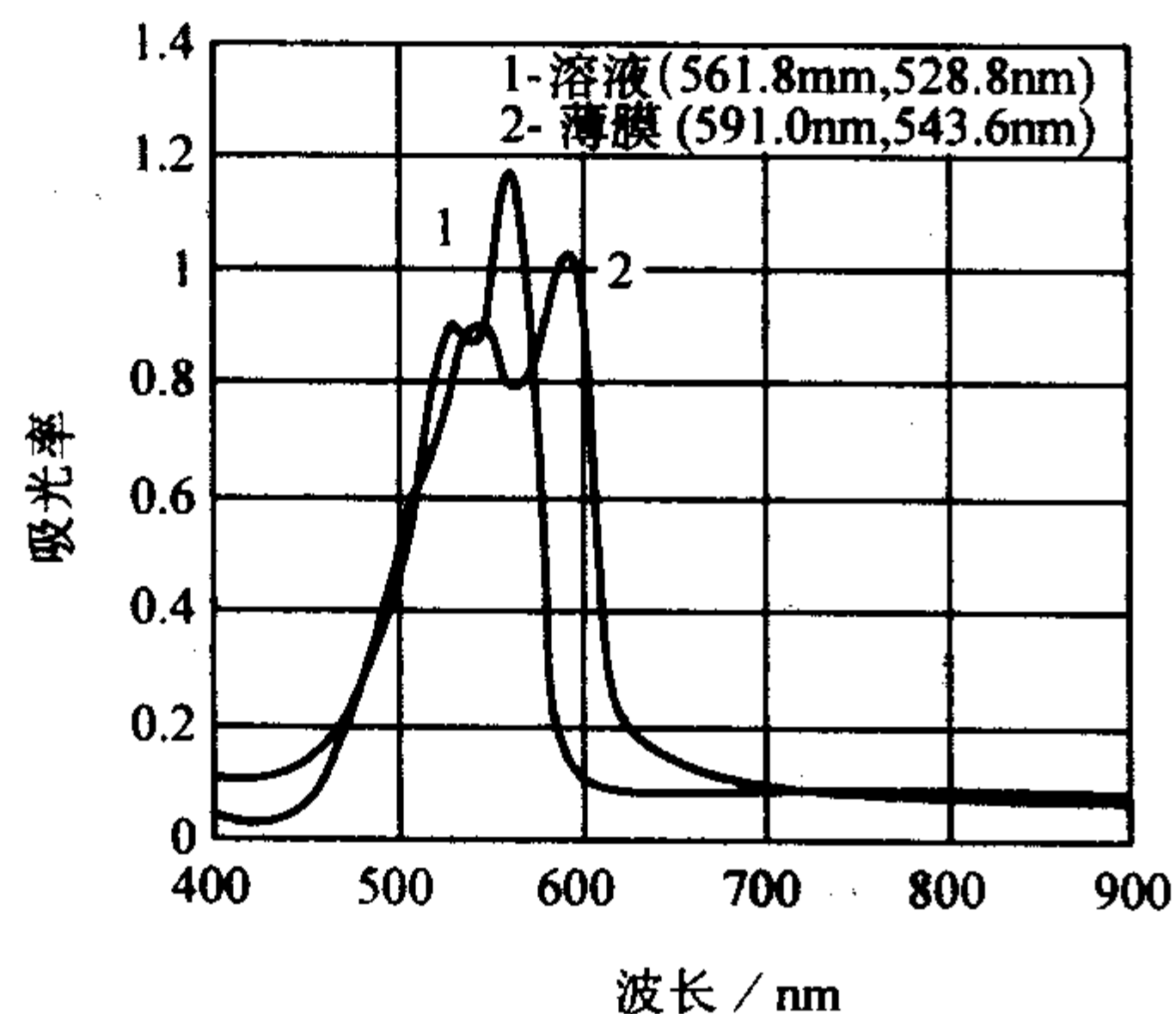


图 8.2-34 花菁染料的吸收光谱

图 8.2-35 是用于 DVD-R 噻唑偶氮染料的镍螯合物薄膜的吸收光谱。在波长 546 nm 和 593 nm 处分别出现单体和聚集体的特征吸收峰, 较 TFP (四氟丙醇) 溶液中的吸收光谱分别红移了 11 nm 和 18 nm。此薄膜吸收峰在长波边一侧下降坡度陡直, 在波长 650 nm 处吸收较小, 说明此染料的光谱特性作为 DVD-R 存储介质是合适的。

## 2.3 DVD-R 光盘存储材料的光学常数

复折射率 ( $n + ik$ ) 的实部  $n$  与散射有关, 虚部  $k$  用来衡量电磁波在介质中的损耗。有关  $n$ 、 $k$  对制备可录光盘的影响在本章 1.3 节中已详细介绍。

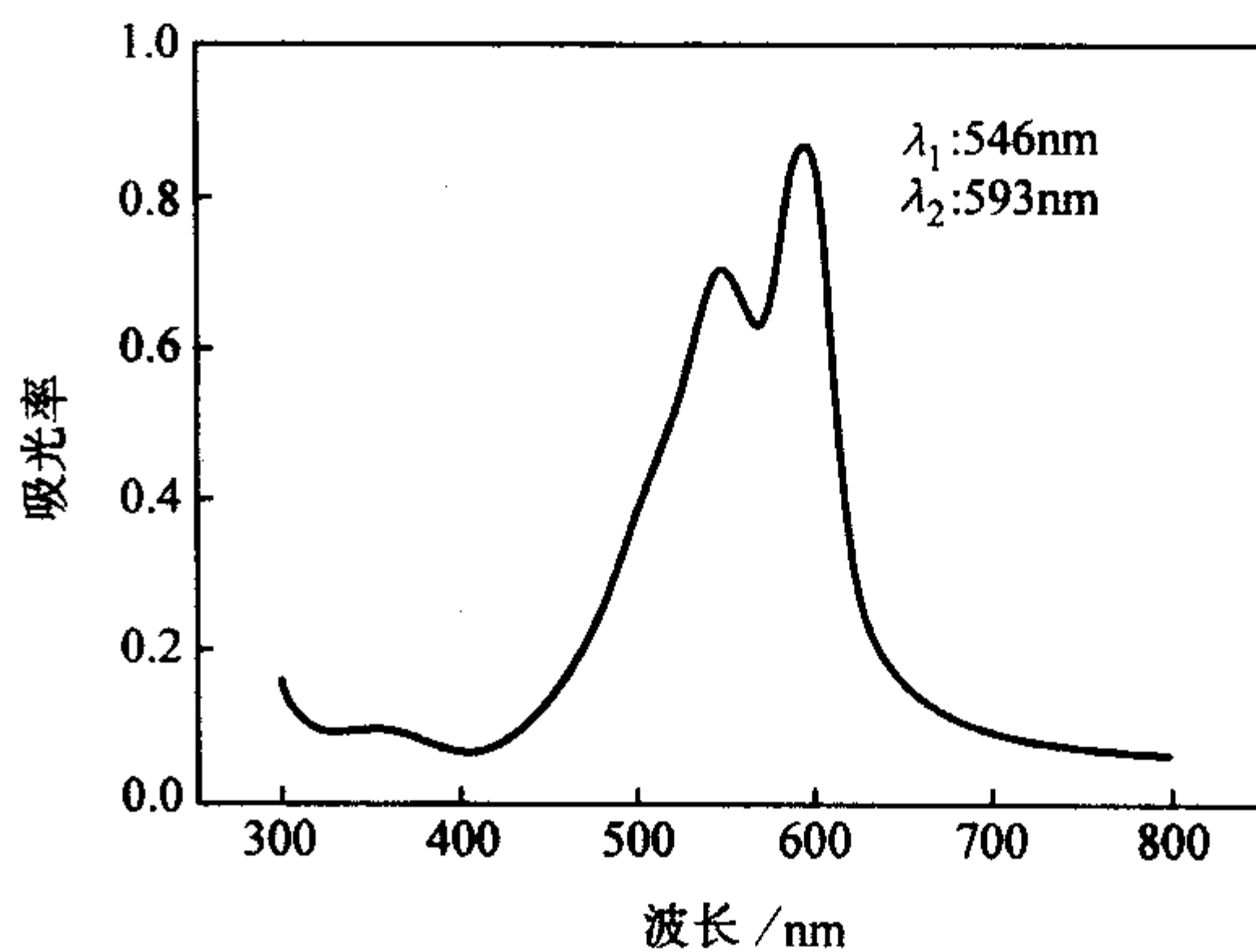
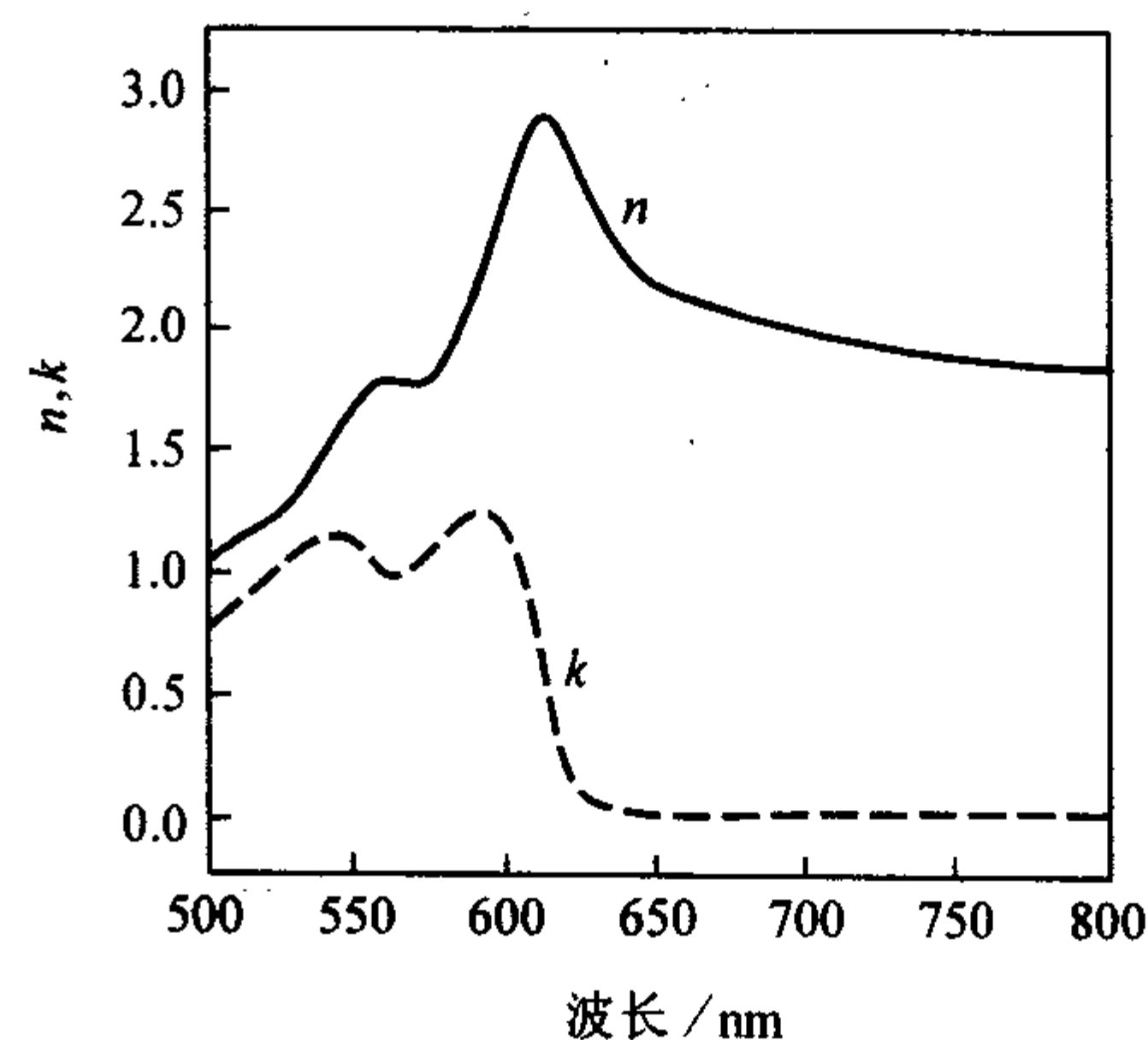
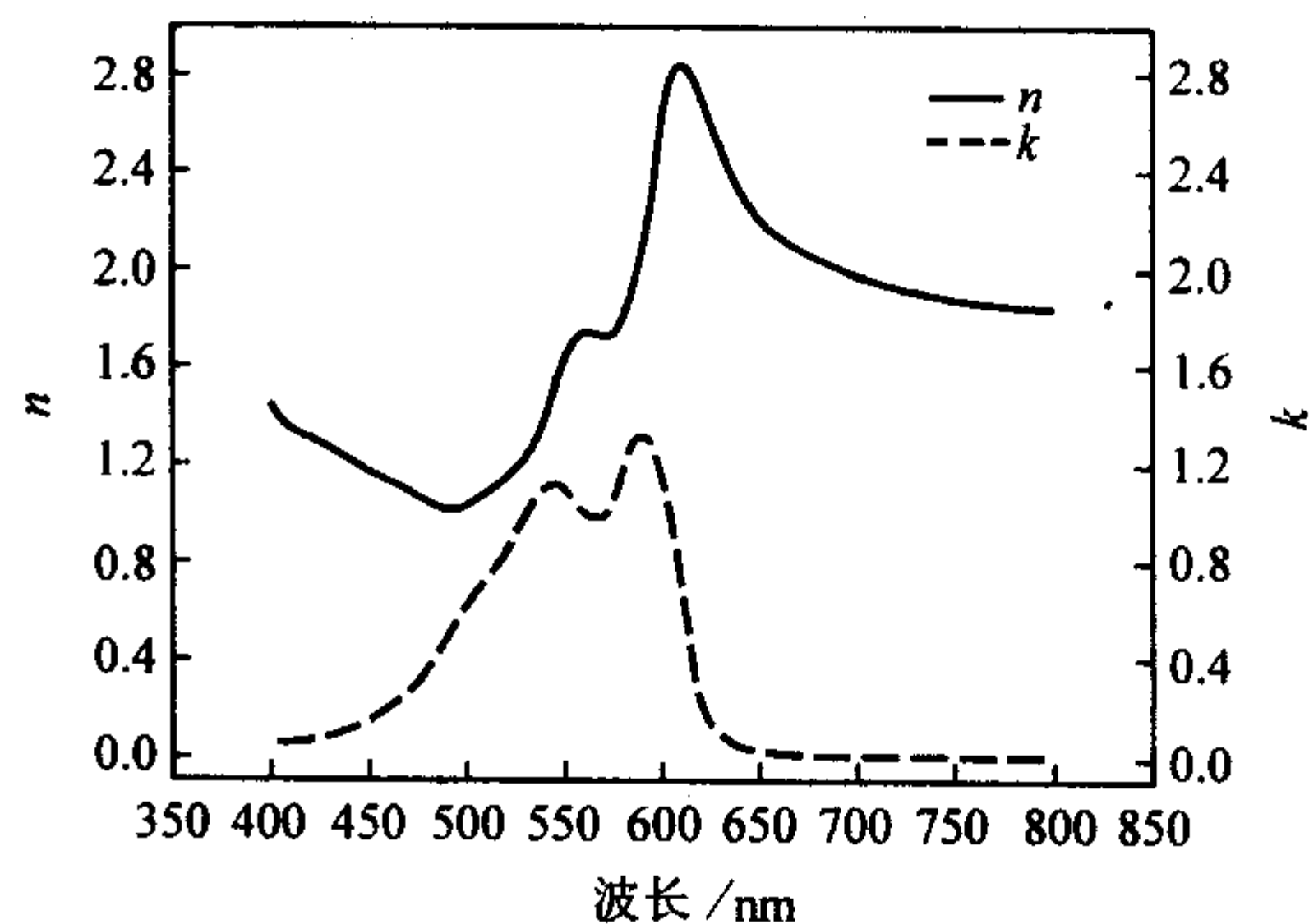


图 8.2-35 DVD-R 噻唑偶氮镍薄膜的吸收光谱

DVD-R 光盘要求反射率在 45% ~ 85% 之间, 作为染料层材料的光学特性参数, 折射率和消光系数 ( $n$ 、 $k$ ) 严重影响盘片的读出性能和记录性能。在光盘记录过程中,  $k$  值会影响激光束形成的温度分布,  $k$  值太低, 将导致记录时吸收激光束能量不足, 影响刻录时坑点形成。 $k$  值太高, 将导致读出时吸收太高, 降低反射率。就 DVD-R 记录介质而言, 要求激光工作波长 650 nm 处  $n$  值在 1.8 ~ 3.0 之间,  $k$  值在 0.02 ~ 0.2 之间。若  $n < 1.8$  调制度会降低; 若  $n > 3.0$ , 记录和读出的误码率会增加。若  $k < 0.02$ , 记录灵敏度会降低; 若  $k > 0.2$ , 反射率太低, 影响空白盘片的读出 (因为激光头利用岸反射率和槽反射率的差异进行伺服)。对于 DVD-R 光盘染料  $k$  的最大值 (吸收峰) 在 500 ~ 600 nm 之间。如图 8.2-36 和图 8.2-37 所示, 染料薄膜在 650 nm 波长处  $n$  和  $k$  分别为  $n = 2.2$ ,  $k = 0.023$ ;  $n = 2.19$ ,  $k = 0.023$ 。

图 8.2-36 DVD-R 花菁染料的折射率 ( $n$ ) 和消光系数 ( $k$ ) 随波长的变化图 8.2-37 DVD-R 噻唑偶氮镍螯合物的折射率 ( $n$ ) 和消光系数 ( $k$ ) 随波长的变化



2.4 DVD-R 光盘存储材料的热学性质

DVD-R 光盘记录方式也属于光-热记录模式。由于染料的分解,已记录部分染料的折射率下降,染料、基片、反射层产生形变的信息坑。DVD-R 光盘的刻录速度和质量主要取决于染料的热分解特性。在高倍速记录情况下,染料的热量吸收是非常重要的。由于在高速刻录时信息凹陷长度(3~14T)不变,激光刻录脉冲就更短,加热时间也较短。由于染料必须在更短的时间内吸收相同的能量,所以,要求染料在低于分解温度时必须稳定。在达到分解温度时必须迅速分解,应对应一个比较尖锐的分解放热峰,同时伴随一个迅速失重的过程。如图 8.2-38 和图 8.2-39 所示,分解温度范围过大或过小和同时产生大量的能量,均不符合制作可录光盘的要求,因为大量的能量会导致热量的聚焦、扩散和干扰。在记录时导致可录凹陷边缘和相邻凹陷区域的变形,影响记录信息的读出。(详细介绍可参见本章 1.4 节)

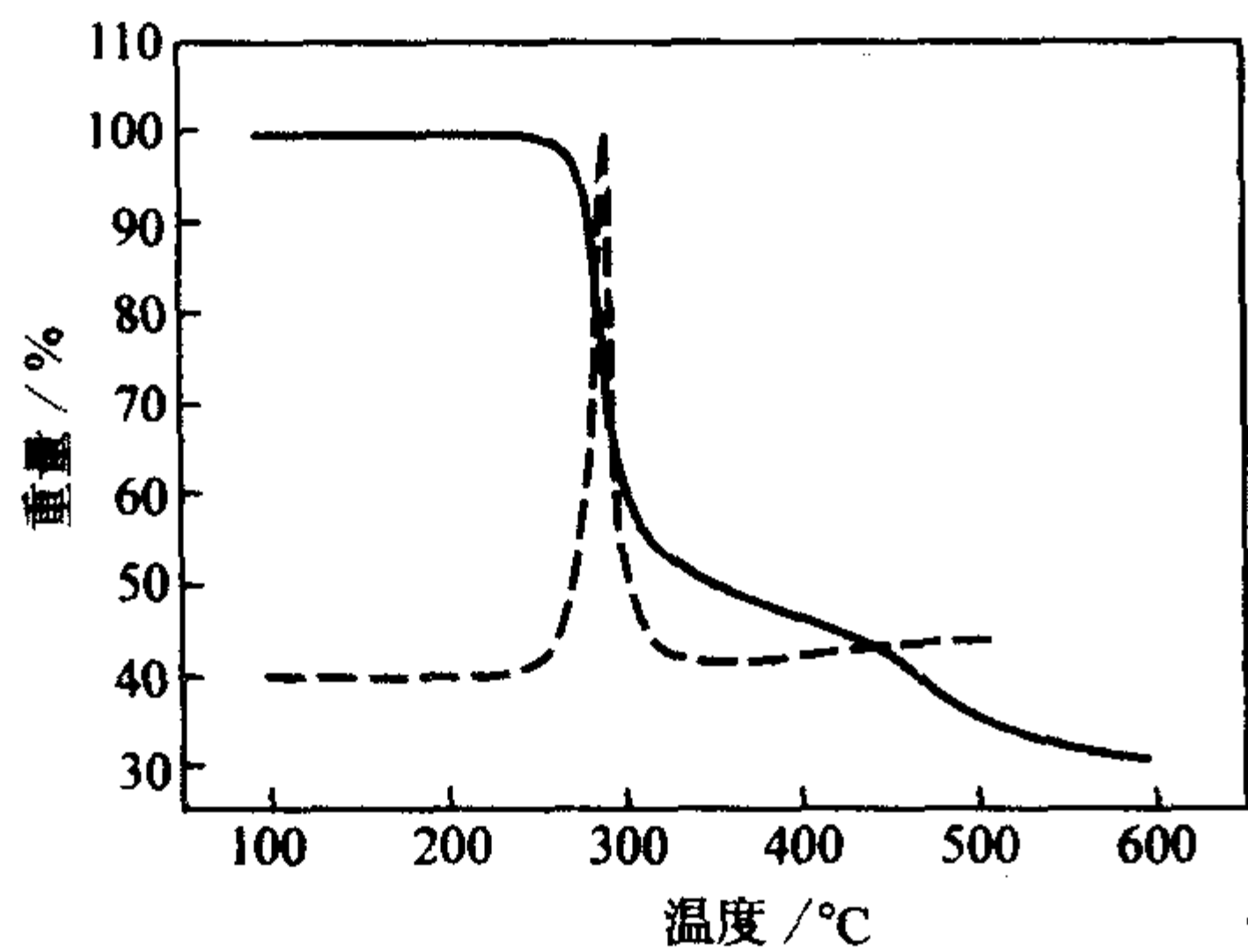


图 8.2-38 DVD-R 花菁染料的热重曲线

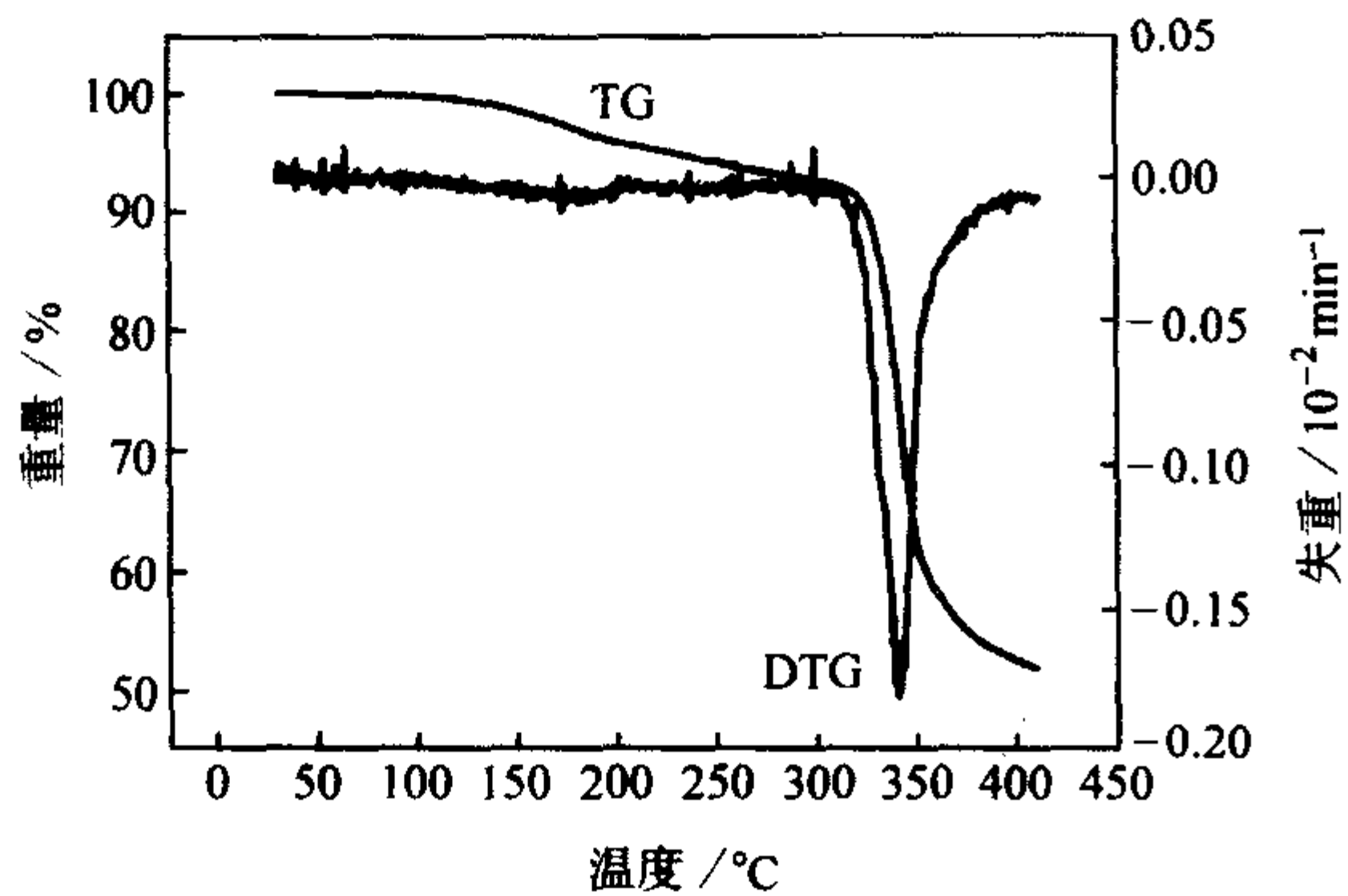


图 8.2-39 DVD-R 噻唑偶氮镍复合物的热重曲线

2.5 DVD-R 光盘的记录性能测试主要参数

1997 年以日本 Toshiba 公司为首的十家光电公司组成的 DVD 论坛公布了 DVD-R Version 1.0 版本的技术规范。2000 年又公布了 Version 2.0 版本。此外, Philips 和 Sony 公司推出了 DVD+R 的制式。DVD-R 和 DVD+R 的差别只在母盘上,而生产过程是相同的。

DVD-R 光盘是指符合 DVD-R General 技术规范的高密度可录数字多用光盘。表 8.2-8 为空白 DVD-R 光盘的主要性能指标。对已记录的 DVD-R 光盘的主要性能要求基本上与 DVD-ROM 和 DVD-Video 相同,主要性能见表 8.2-9。

2.5.1 DVD-R 光盘的反射率

DVD-R 光盘在记录前后的反射率(带有偏振光分束器)都要求大于 45%。与 CD-R 光盘相似,其染料在读出波长(650 nm)处要有较小的吸收和较大折射率  $n$ , 这样容易获得足够高的盘片反射率。当然盘片的反射率还与涂布工艺造

表 8.2-8 空白 DVD-R 光盘的主要性能指标

| 项目   | 类别                              | DVD-R 标准要求   |
|------|---------------------------------|--|
| 写入条件 | 写入功率/mW                         | 6~12   |
|      | 偏置功率/mW                         | $\leq 0.7$   |
|      | 写入功率窗口/mW                       | 写入功率 $\pm 0.25$  |
| 光学信号 | 径向偏差/ $\mu\text{m}$             | 小于扫描频率: 70 (偏心)  |
|      |                                 | 径向跟踪: $\pm 0.022$  |
|      |                                 | 径向噪声: $\pm 0.016$  |
|      | 垂直偏差                            | 小于扫描频率: $\pm 0.3 \text{ mm}$<br>轴向跟踪: $\pm 0.23 \mu\text{m}$ |
| 伺服信号 | 反射率(带有偏振光分束器)/%                 | 45~85  |
|      | 径向推挽信号                          | $0.18 < \text{PPb} < 0.36$                                   |
|      | 推挽信号比率                          | $0.5 < \text{PPr} < 1.0$                                     |
|      | 径向推挽信号容许偏差                      | $\Delta \text{PPb} < 15\%$                                   |
| 地址信号 | 径向扫描信号(径向对比度: RC)               | $\text{RC} > 0.5$  |
|      | 预刻凹坑信号幅度(LPP)                   | $\text{LPPb} = 0.18 \pm 0.04$                                |
|      | 块误码率/%                          | $< 3$  |
|      | 摆动槽载噪比 CNR/dB                   | 35   |
|      | 摆动槽锁定频率/kHz                     | 140.645  |
|      | 摆动槽振幅/nm                        | 10~15  |
|      | 归一化摆动槽信号(NOW)                   | $0.08 < \text{NOW} < 0.12$                                   |
| 伺服信号 | 摆动槽与预刻凹坑相位差(PWP) / ( $^\circ$ ) | $\text{PWP}: -90 \pm 10$                                     |

表 8.2-9 已记录 DVD-R 光盘的主要性能指标

| 项目   | 类别               | DVD-R 标准要求   |
|------|------------------|--|
| 高频信号 | 调制率 $I_3/I_{14}$ | $> 0.15$   |
|      | $I_{14}/I_{14H}$ | $> 0.6$  |
|      | 信号不对称性           | $-0.05 \sim 0.15$  |
|      | 抖动               | $< 9.0\%$  |
| 伺服信号 | 切向推挽信号           | $< 0.9$  |
|      | 差相跟踪错误           | 幅度 $\Delta t/T$ :<br>$0.5 \sim 1.1$ 在 $0.10 \mu\text{m}$<br>径向位移<br>不对称性 $< 0.2$ |
|      | 径向扫描信号           | $I_t/I_b: > 0.10$  |
| 地址信号 | 预刻凹坑信号幅度(LPPa)   | $\text{LPPa} > 0.14$   |
|      | 块误码率/%           | $< 5$  |
|      | 摆动槽载噪比 CNRa/dB   | 31   |

成的染料在岸和槽中的厚度分布有关,随着染料薄膜厚度的增加,多层膜系的反射率呈现出震荡衰减的现象,这主要是由于多层膜系中不同薄膜层界面的反射光发生干涉相消和干



涉相长, 以及有机染料薄膜的吸收随厚度的增加而增加, 最终导致多层膜系的反射率周期变化和递减, 如图 8.2-40 所示。

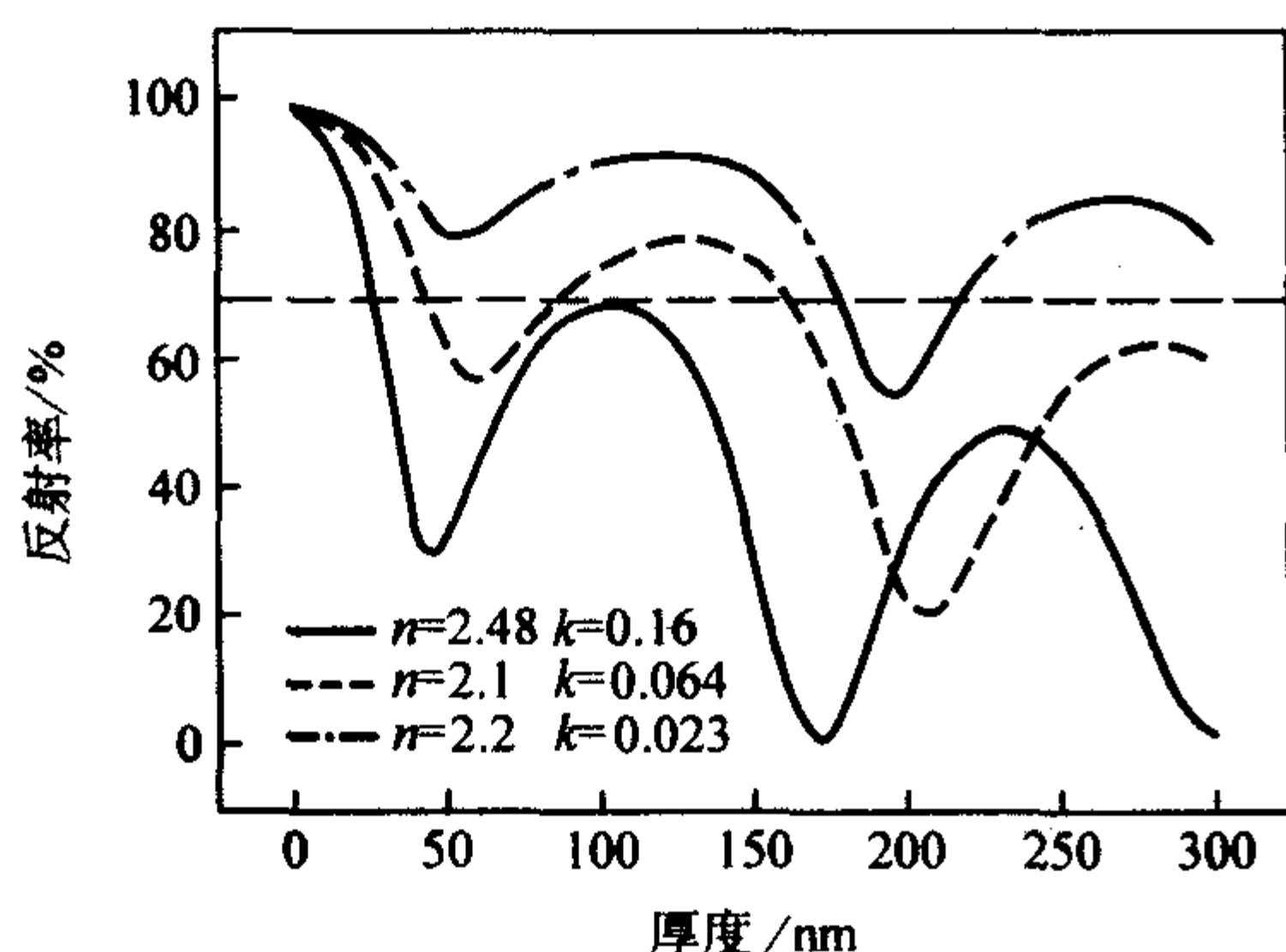


图 8.2-40 DVD-R 光盘反射率随不同染料层厚度的变化模拟计算结果

### 2.5.2 写入功率

DVD-R 光盘一倍速写入功率为 6~12 mW, 盘片最佳写入功率在母盘刻录时包含在预刻参数中。盘片的写入功率大小与记录层染料的热分解特性密切相关, 染料热分解的温度低, 写入功率就会降低; 反之, 染料热分解的温度高, 所要求的写入功率也就高。盘片在高倍速写入时, 写入功率与写入速度有关, 写入速度越快, 其写入功率阈值越大。

### 2.5.3 调制度

高频信号 (HF) 是光学头从盘片上直接读取的记录信息的电平信号。对于 DVD 类光盘它包括 3~11 T 和 14 T 的 9 种扫描长度。HF 信号对应于光盘信息层轨道上的信息 (坑和台的序列)。调制度定义了最长和最短坑、台电平信号幅度的相对大小。

$I_{14}$  调制度: 最长坑、台信号幅度与最大电平的比值  $I_{14}/I_{14H} = (I_{14H} - I_{14L}) / I_{14H}$ 。

$I_3$  调制度: 最短坑、台与最长坑、台信号幅度的比值  $I_3/I_{14} = (I_{3H} - I_{3L}) / I_{14}$ 。

HF 的调制度比较直观地反映了 HF 信号的读出质量, 它与染料的热分解特性有关, 同时与槽内染料填充厚度、刻录功率有关, 如图 8.2-41 所示。

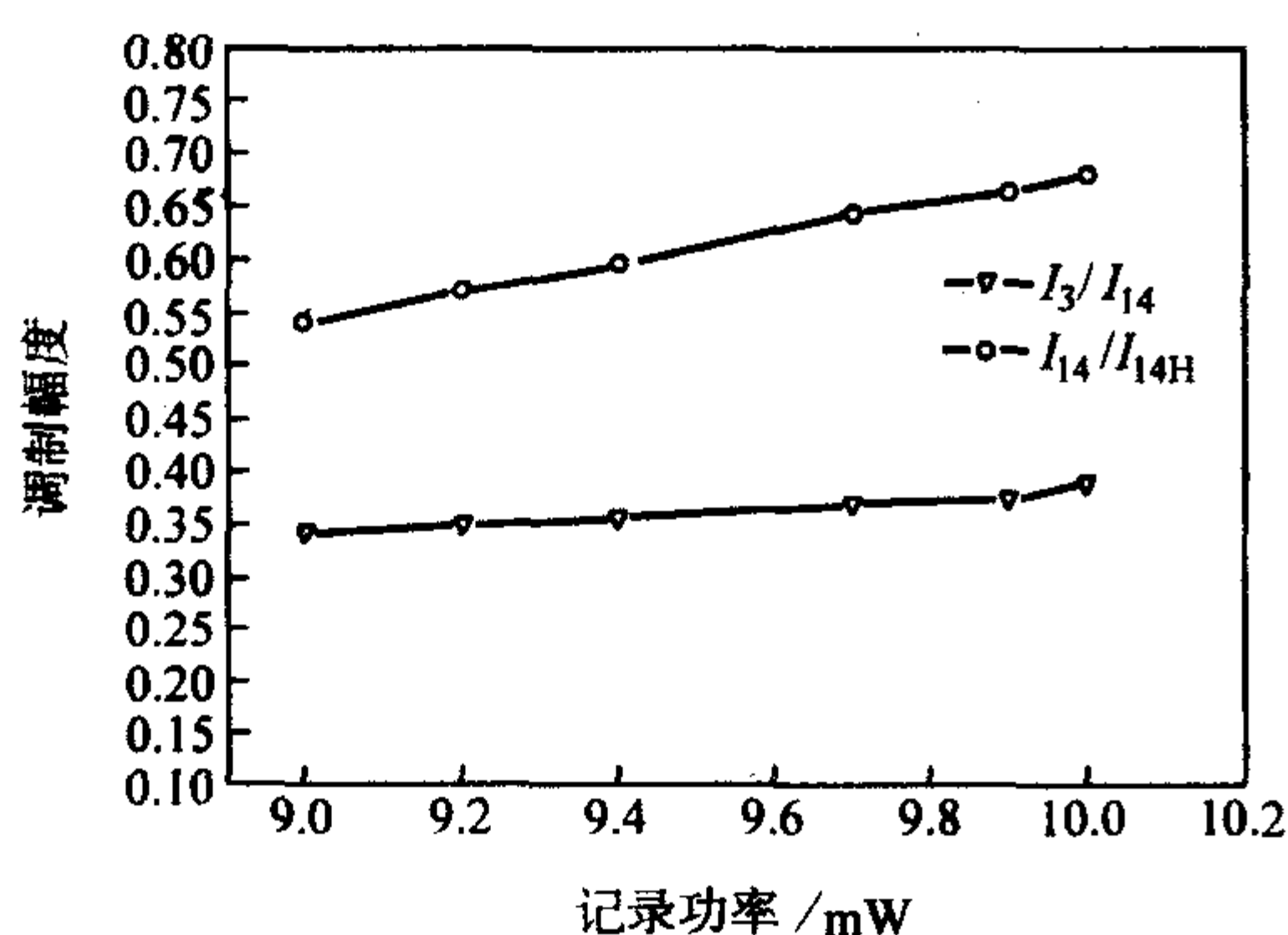


图 8.2-41 高频信号调制幅度随记录功率的变化

### 2.5.4 抖动 (Jitter)

在 DVD 规范中定义了数据对锁相环 (PLL) 时钟的抖动 (JCL)。这个参数表示二值化高频信号的下降沿或上升沿相对 PLL 时钟上升沿的间距值的标准偏差。PLL 时钟从二值化高频信号数据流中产生。数据对时钟的抖动定义式为:

$$JCL = \frac{J_i}{T_w}$$

式中,  $J_i$  是数据边沿 (上升或下降) 对于邻近 PLL 时钟上升沿的时间间隔  $\Delta t$  分布的标准偏差;  $T_w$  是 PLL 时钟的周期。在 DVD-R 规范中规定数据对锁相环 PLL 时钟的抖动必须在 9% 以内。

JCL 可有效判定信号的一致性, 反映了激光记录点的微观形貌质量, 激光记录凹坑与台边缘平整清晰、长度偏差小和分布一致性好, 盘片的 JCL 就低, 反之, JCL 就高。JCL 与盘片的误码率紧密联系, 是评价 DVD-R 光盘性能和质量的重要参数, 图 8.2-42 给出 DVD-R 光盘的抖动值随记录功率的变化。

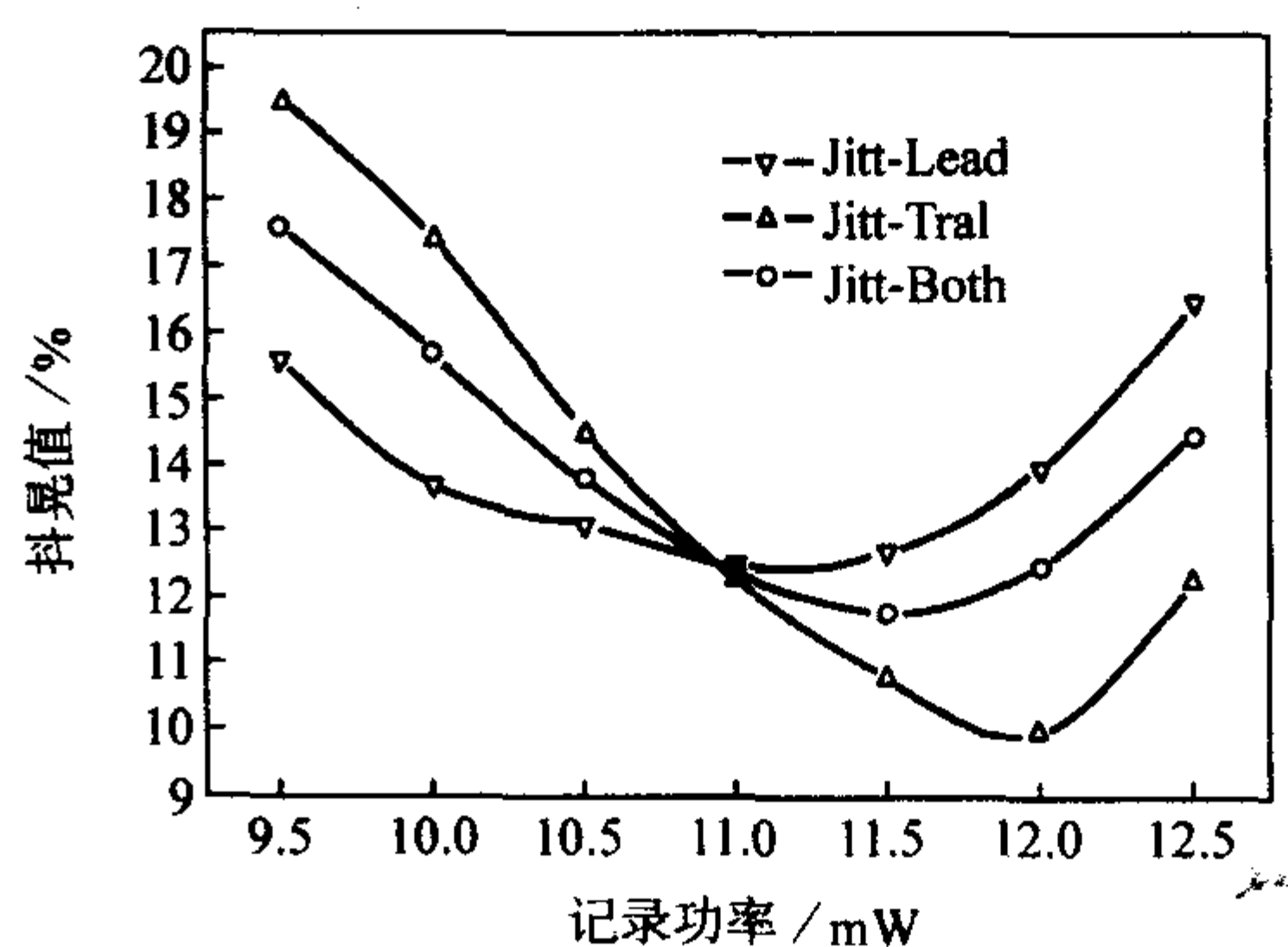


图 8.2-42 DVD-R 光盘的抖动值与记录功率的关系

## 2.6 可录光盘存储数据寿命预测

任何一种类型记录介质都有其自有的性能和使用寿命的局限性。当然也包括环境的不稳定性的影响。刻录在可录光盘上的数据, 其存档寿命是衡量可录光盘质量的一项重要指标。由于染料的有机特性和化学活性, 其透光率衰减和退化是一个自然发生的、长期的过程。衰减的最终结果将导致光盘上数据丢失或不可读。在正常环境条件下, 这一过程可持续几年到几十年不等。这个时间的长短反映了可录光盘的寿命。

### 2.6.1 老化测试的基本原理

光盘老化是指刻有数据资料的光盘在高温、高湿特定条件下, 其读出性能 (表现为若干重要电学参数) 发生的退化现象。为了说明老化的过程, 考虑到两种极端的情况: 质量扩散控制老化、动力学反应控制老化。并且认为光盘读出性能的退化只是由于存储介质与透过基片扩散的物质起作用引起的。为便于讨论光盘的老化过程作以下假定: 1) 系统处于稳定状态; 2) 质量扩散是一维的, 扩散系数与浓度无关, 保持不变; 3) 退化反应发生在盘基和记录媒质层间的界面处。

对于受动力学反应控制的老化:

$$R \propto e^{-E_r/T}$$

$$R(T, c_p) = R(T_0, c_{p0}) \left\{ \left( \frac{c_p}{c_{p0}} \right)^n \exp \left[ E_r \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \right\}$$

式中,  $E_r$  为反应的活化能。

对于受质量扩散控制的老化:

$$R \propto \frac{D_{pc}}{\delta} \ln(1 - x_{pc}), \quad D_{pc} \propto e^{-\frac{E_d}{T}}$$

$$R(T, x_{pc}) = R(T_0, x_{pc0}) \left\{ \frac{\ln(1 - x_{pc})}{\ln(1 - x_{pc0})} \exp \left[ E_d \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \right\}$$

式中,  $E_d$  为反应的活化能。

在上述两种极端老化过程中, 扩散物质的浓度的影响是不同的, 但对温度的依赖关系是相同的, 只是活化能量的不同 (Arrhenius 指数关系), 实际的老化过程处于两种极端老化模式的中间。通常情况下氧是主要的扩散物质。对于对氧



敏感的记录层介质如花菁材料，其老化过程主要是受扩散控制。记录介质是环境稳定性较高的材料如偶氮、酞菁，其老化则主要是受反应的控制。

2.6.2 影响可录光盘寿命的因素

材料：包括盘基（聚碳酸酯）、染料记录层（花菁或酞菁等）、金属反射层（金、银或银合金）及保护层（UV 固化胶）等原材料的选择。例如：染料稳定性，酞菁优于花菁，目前已有改进型酞菁和花菁染料。又如金属反射层的抗衰变，金稳定性最好，银合金次之，纯银较差。

工艺：包括盘片生产工艺过程选择。例如，从保护记录层染料的角度来看，旋涂完染料层洗边的工艺优于旋涂完染料层后先溅镀反射层再洗边的工艺。而先溅镀再洗边的工艺成品率较高。另外腊克保护层的厚度对光盘寿命也有影响。

2.6.3 老化实验结果分析

在老化试验中，用来表征光盘性能退化的质量参数有误码率（BER）、抖动值（Jitter）等，表 8.2-10 给出了三组光盘样品在三种环境条件下，误码率超出  $5 \times 10^{-4}$  判定标准所经历的时间（h）。

表 8.2-10 老化实验结果

| 位置 | 60℃, 90% RH | 70℃, 90% RH | 80℃, 90% RH |
|----|-------------|-------------|-------------|
| 内圈 | 16 650      | 9 800       | 2 190       |
| 中圈 | 20 000      | 9 600       | 2 180       |
| 外圈 | 6 600       | 4 100       | 1 740       |

从表 8.2-10 中可以看出，内圈老化时的失效时间与中圈相近，而外圈失效时间明显要少得多，这说明外圈受环境的影响程度较大。图 8.2-43 是光盘老化试验中圈部位的 Arrhenius 关系图，用外推的方法，得到在常温 25℃ 光盘存储数据的预测寿命大于 50 年。

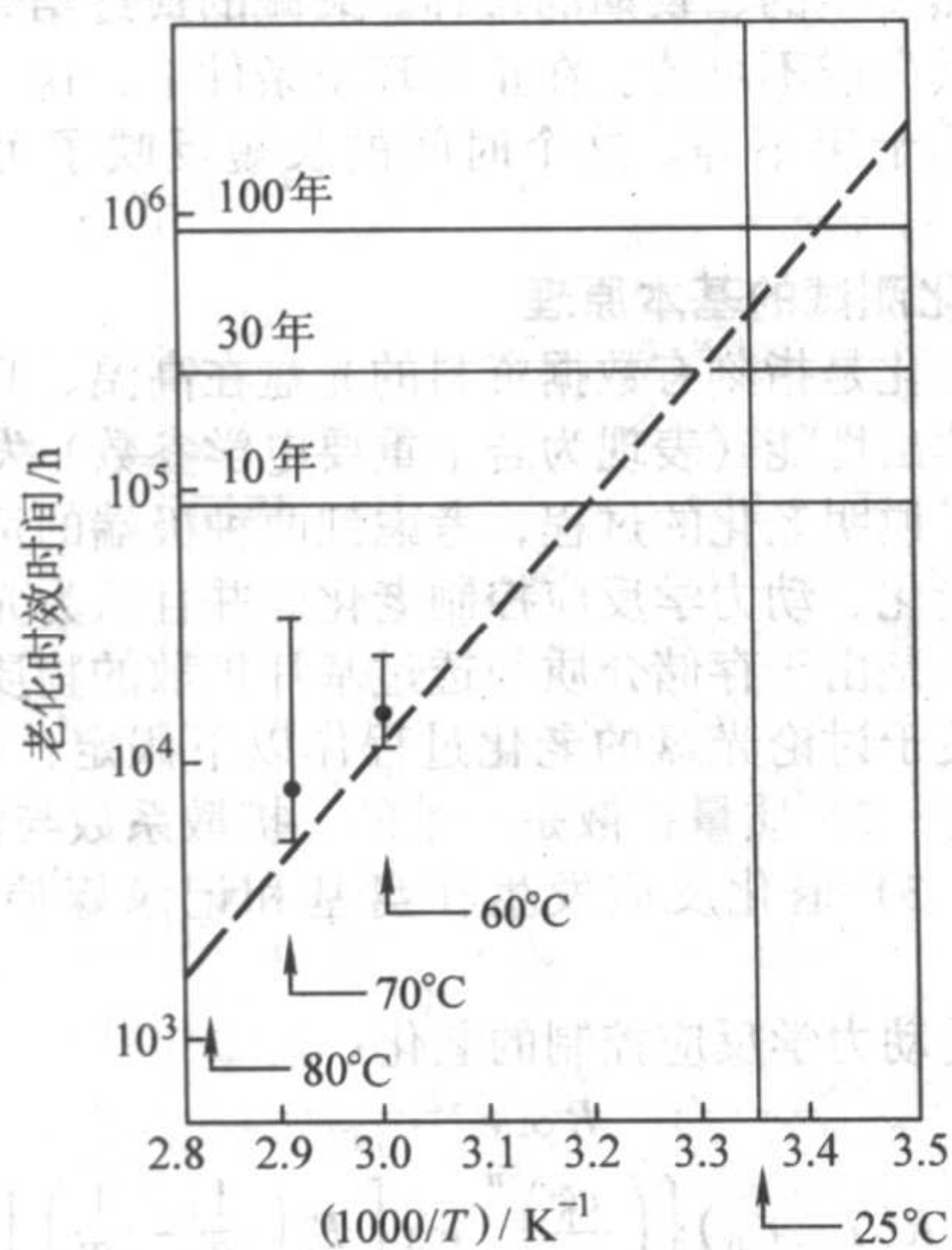


图 8.2-43 误码率的 Arrhenius 关系图

3 蓝光可录光盘存储材料

蓝光存储是继红光存储之后新近兴起的重要信息存储技术。与 CD、DVD 相比，新一代蓝光光盘具有存储密度高、容量大的特点。一张直径为 120 mm 蓝光光盘单面单层的容量可以达到 23 ~ 27 GB，是 CD 容量（0.65 GB）的 40 倍、DVD 容量（4.7 GB）的 6 倍左右，虽然可录蓝光光盘目前尚未面世，但因其潜在的巨大市场，各国已在光盘的格式方面展开了激烈的竞争。图 8.2-44 是 9C（日立、韩国 LG 电子、松下电器、先锋、飞利浦电子、韩国三星电子、夏普、索尼、法国汤姆孙）和东芝分别提出的 BD 和 HD-DVD 两种蓝光光盘的基本结构，主要参数比较见表 8.2-11。

尼、法国汤姆孙）和东芝分别提出的 BD 和 HD-DVD 两种蓝光光盘的基本结构，主要参数比较见表 8.2-11。

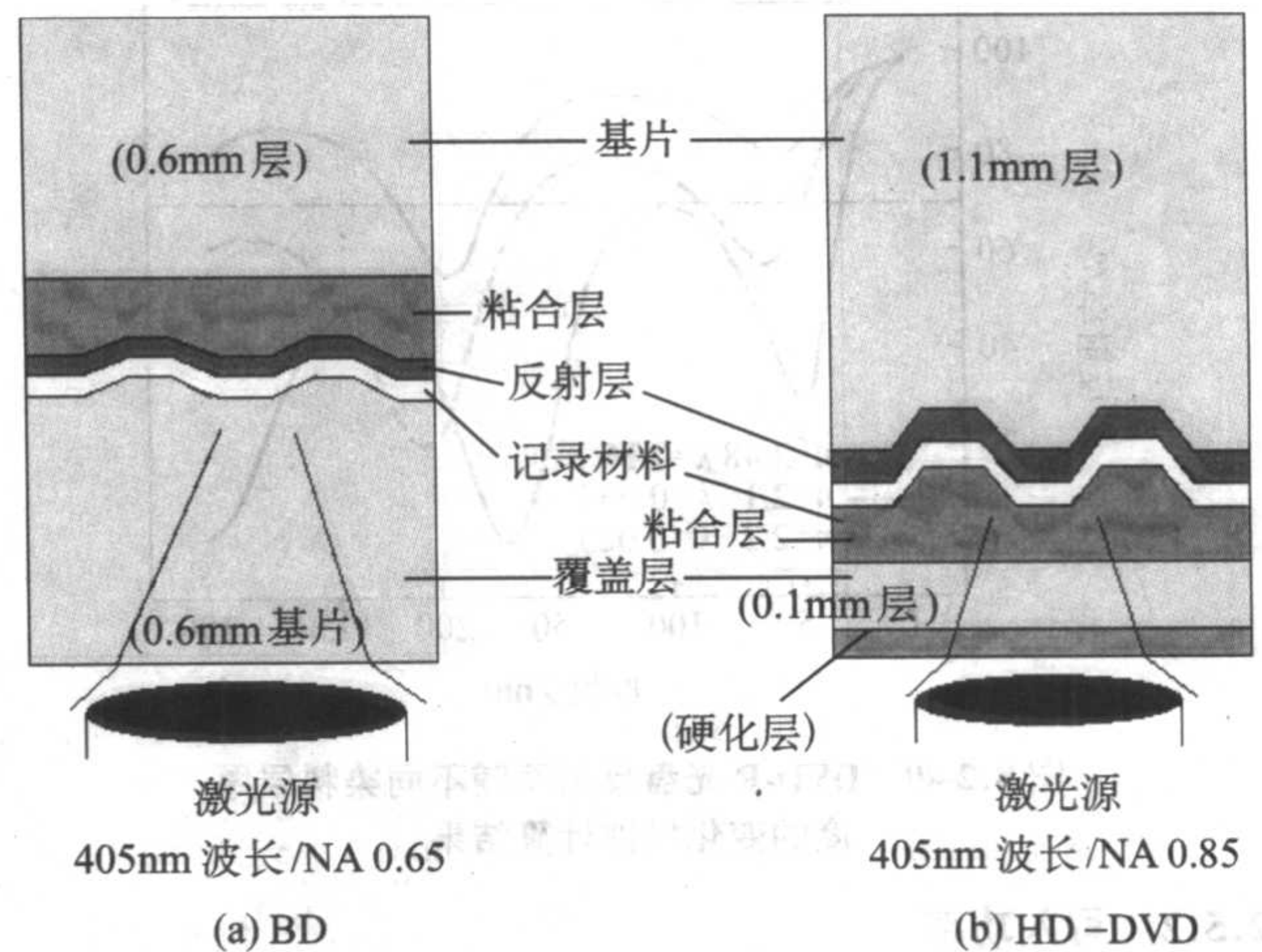


图 8.2-44 两种蓝光光盘的基本结构

表 8.2-11 光盘的主要参数比较

| 参数                     | CD   | DVD  | HD-DVD<br>(0.6 mm 基片) | BD<br>(0.1 mm 基片) |
|------------------------|------|------|-----------------------|-------------------|
| 记录容量/GB                | 0.6  | 4.7  | 15                    | 23 ~ 27           |
| 激光波长/nm                | 780  | 650  | 405                   | 405               |
| 物镜数值孔径 (NA)            | 0.45 | 0.6  | 0.65                  | 0.85              |
| 道间距/ $\mu\text{m}$     | 1.6  | 0.74 | 0.40                  | 0.32              |
| 最小记录点长度/ $\mu\text{m}$ | 0.83 | 0.39 | 0.20                  | 0.13              |

由于蓝光光盘的容量更大、结构比 CD 和 DVD 更为复杂、道间距更窄、记录点尺寸更小，信息记录/读出波长更短，采用 405 nm 波长的蓝激光和 0.65 ~ 0.85 大数值孔径（NA）的物镜，因此对存储材料的要求更高。

蓝光可录光存储介质可分为无机介质和有机介质两类，前者如硅基合金或铋锗合金等，后者如偶氮染料、金属酞菁及菁染料等。蓝光可录光盘的存储材料目前正处于探索阶段，尚未见实用化的蓝光可录光盘存储材料的报道。本节仅根据蓝光光盘目前的技术参数，在近年来相关研究的基础上，介绍几类有望用于蓝光可录光盘的记录材料。

3.1 无机蓝光可录光存储材料

目前研究中的一些无机蓝光可录光存储材料光存储机理不同。这里以碲基合金材料、铜/硅材料和铋锗氮化物为例，说明无机蓝光可录材料的光存储原理和主要性能特征。

3.1.1 碲基合金材料

碲基合金材料作为可录型蓝光光盘存储材料的记录方式是烧灼型。在聚焦激光作用下，光点处吸收激光能量而产生烧灼，形成小穴或气泡，实现信息记录。

利用小穴或气泡与周围介质的光学性质不同而达到读出的目的。对这类材料的要求是：

- 1) 对激光工作波长 405 nm 的记录光的吸收系数要大；
- 2) 热烧灼的温度要低；
- 3) 记录点处，即小穴或气泡与周围介质的反射率差值要大；



- 4) 热烧灼产生的小穴或气泡规整、均匀;
- 5) 记录点(小穴或气泡)及介质要长期稳定。

R.Perrier 等以  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  为记录层, 实验盘结构如图 8.2-45 所示。记录光波长为 405 nm, 写入功率为 7.5 mW, 采用 0.85 数值孔径的物镜, 进行了蓝光一次性记录实验, 结果见表 8.2-12。

他们还提出了一种分别以  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  和  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  作为记录层的可录型双层蓝光光盘的结构模型(见图 8.2-46)。

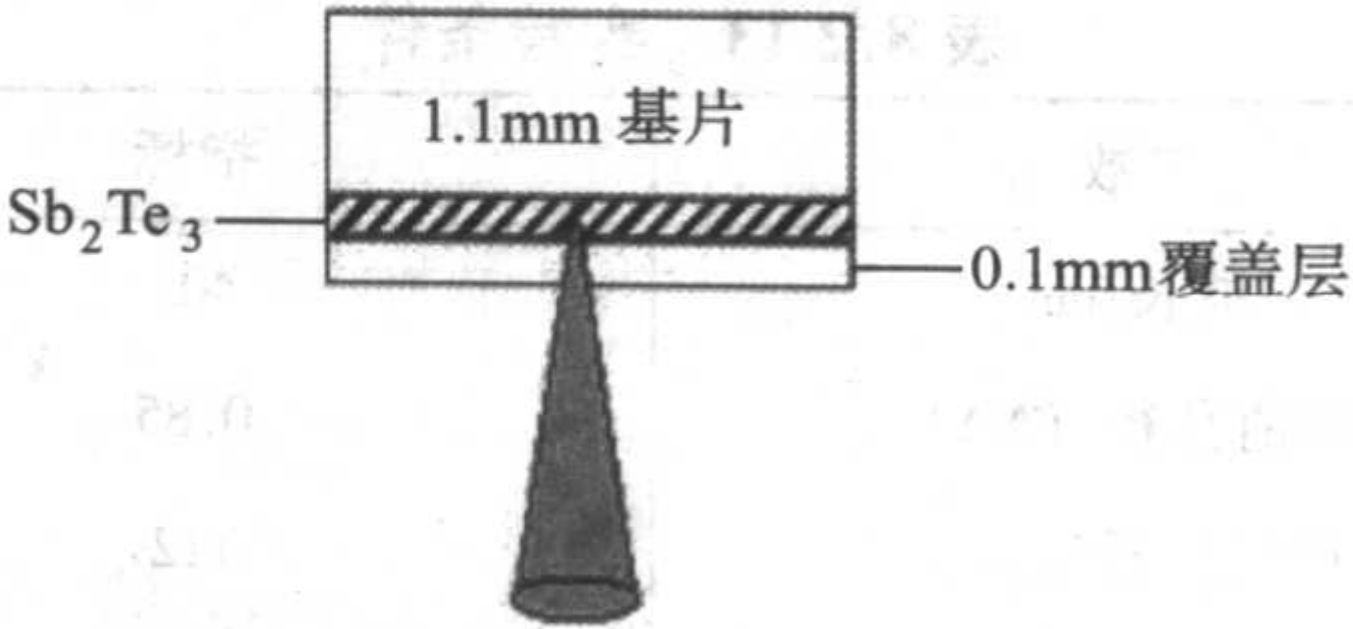


图 8.2-45 以  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  为记录层的实验盘结构  
( $\lambda = 400\text{ nm}$ ,  $\text{NA} = 0.85$ )

表 8.2-12 以  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  为记录层的实验盘的实验条件和实验结果

| 轨道间距                | 通道时钟     | 线速度     | 容量      | 波长 $\lambda$ | 数值孔径 (NA) | 写入功率   |
|---------------------|----------|---------|---------|--------------|-----------|--------|
| 0.375 $\mu\text{m}$ | 49.5 MHz | 5.1 m/s | 15.5 GB | 405 nm       | 0.85      | 7.5 mW |
| 透过率                 | 槽内反射率    | 调制度     | 溶解度     | 不对称性         | 随机数据对时钟抖动 | CNR    |
| 58.6% (写入后)         | 9.5%     | 0.64    | 0.57    | 0%           | 13.6%     | 49 dB  |

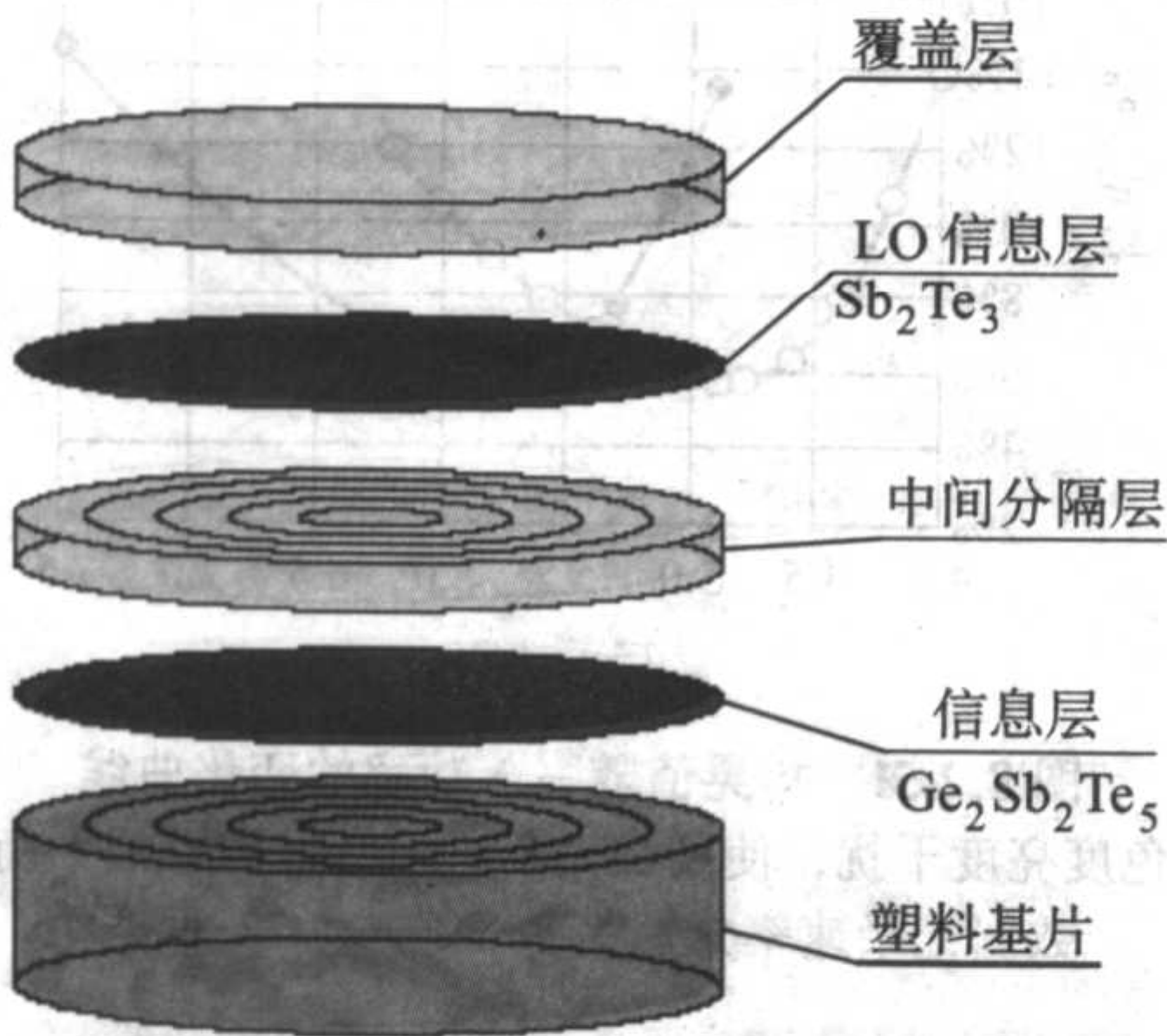


图 8.2-46 以  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  和  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  作为记录层的可录型双层蓝光光盘的结构模型

3.1.2 铜/硅材料

铜/硅材料作为可录型蓝光光盘存储材料的记录方式是合金化型。在聚焦激光作用下, 光点处吸收激光能量使原来的铜/硅双层膜形成铜硅合金, 而实现信息记录。利用铜硅合金与周围铜/硅双层膜的光学性质不同而达到读出的目的。

Yung-Chiun Her 等研究了铜 (5 nm) /硅 (20 nm, 无定型)

双层膜在加热过程中反射率随温度的变化(见图 8.2-47), 当温度上升至 100 ~ 200℃ 之间时, Cu-Si 相逐渐形成, 反射率缓慢增加; 在 485℃ 时, 由于 Cu-Si 相中无定型 Si (a-Si) 转变成晶态 Si (c-Si) 反射率呈陡直增加。退火条件下的晶相变化(图 8.2-48): 退火前, 铜/硅双层膜中铜为多晶态, 硅为无定型态(图 8.2-48a); 300℃ 退火后,  $\text{Cu}_3\text{Si}$  相形成, 但硅仍为无定型态(图 8.2-48b); 500℃ 退火后, 无定型 Si (a-Si) 转变成晶态 Si (c-Si), 如图 8.2-48c 所示。

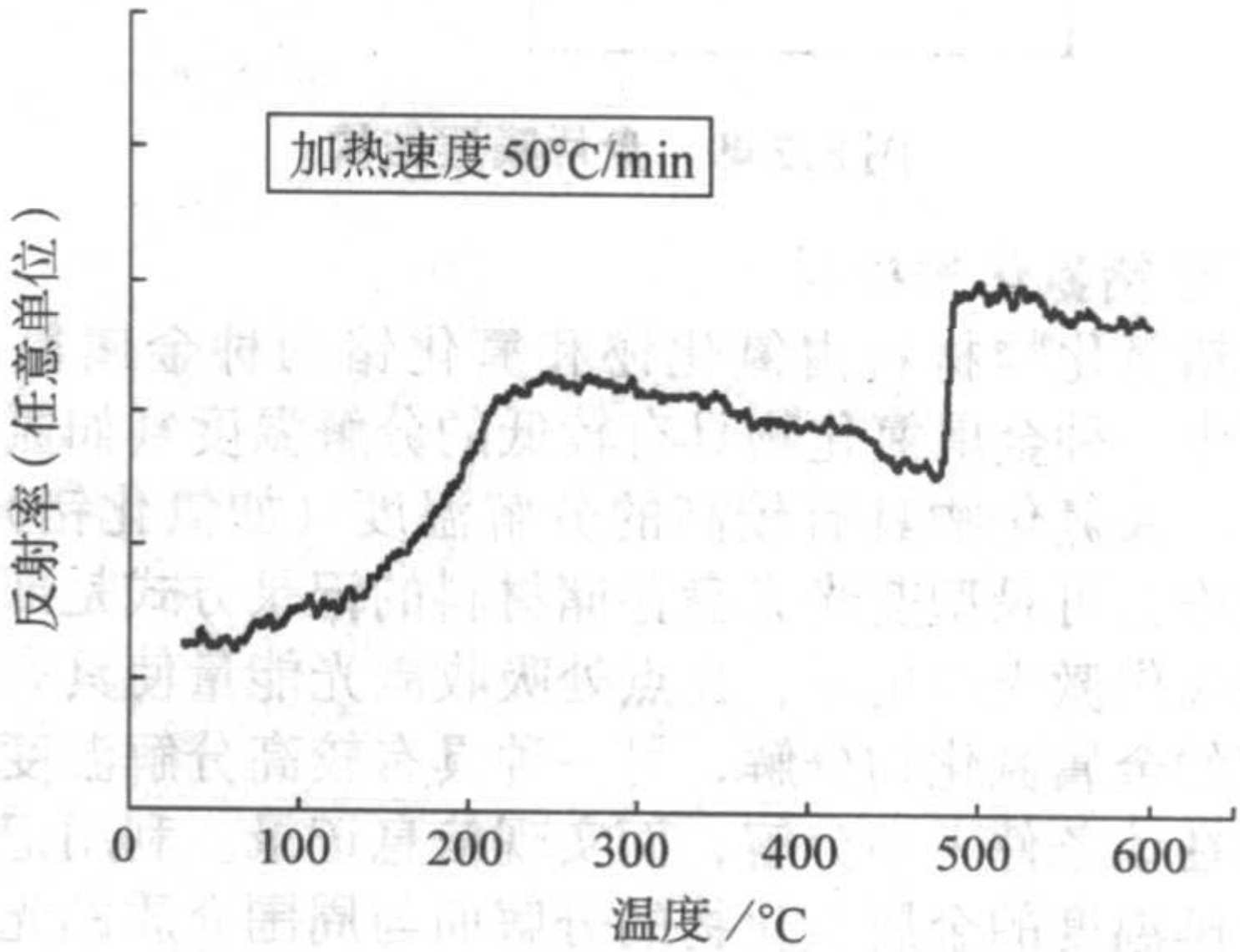


图 8.2-47 铜/硅双层膜在加热过程中反射率随温度的变化

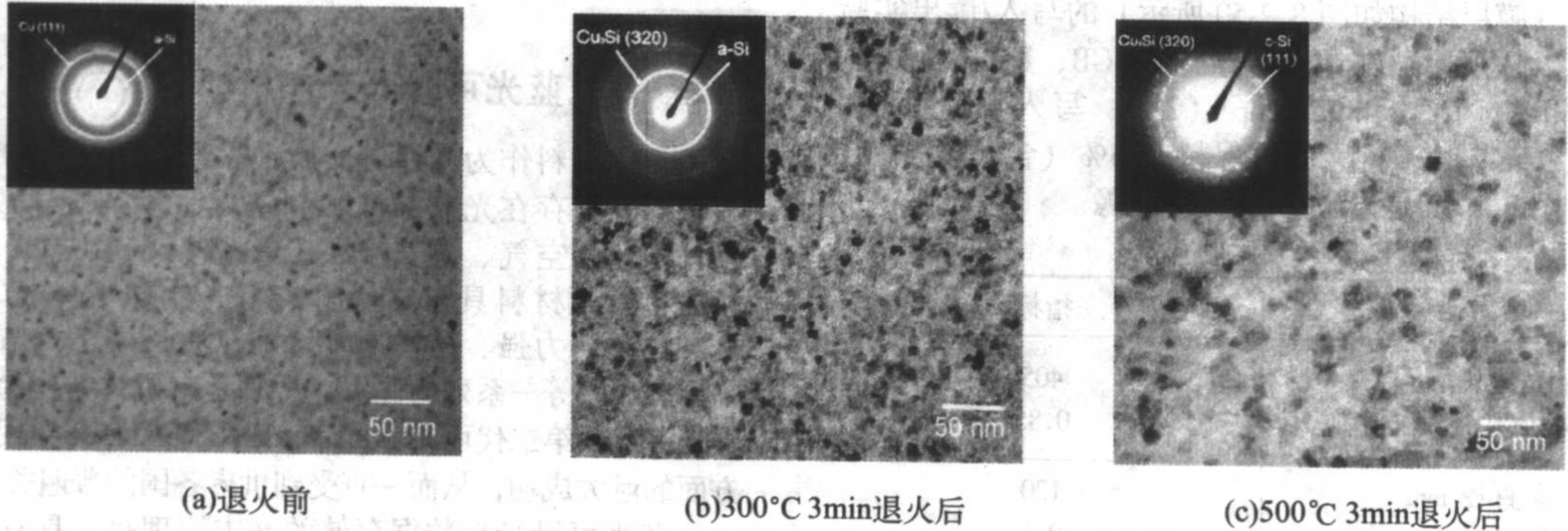


图 8.2-48 铜/硅双层膜在退火前后的 TEM 及衍射图像

H.Inoue 等采用铜/硅双层膜作为记录层, 激光工作波长 405 nm, 物镜数值孔径 0.85 (实验条件见表 8.2-13), 进行了盘片(膜层结构如图 8.2-49 所示)的写入实验。在记录速

率为 36 ~ 144 Mbps 范围内, 在最佳写入功率 5 mW 的条件下, 抖动值低于 8%。



表 8.2-13 实验条件

| 参数        | 指标         |
|-----------|------------|
| 波长/nm     | 405        |
| 数值孔径 (NA) | 0.85       |
| 通道位长度/nm  | 112        |
| 调制方式      | (1, 7) RLL |
| 记录方式      | 槽内记录       |
| 轨道间距/nm   | 320        |
| 通道时钟/MHz  | 66 ~ 264   |
| 制式效率/%    | 81.7       |
| 容量/GB     | 25         |
| 平衡器       | Limit-EQ   |

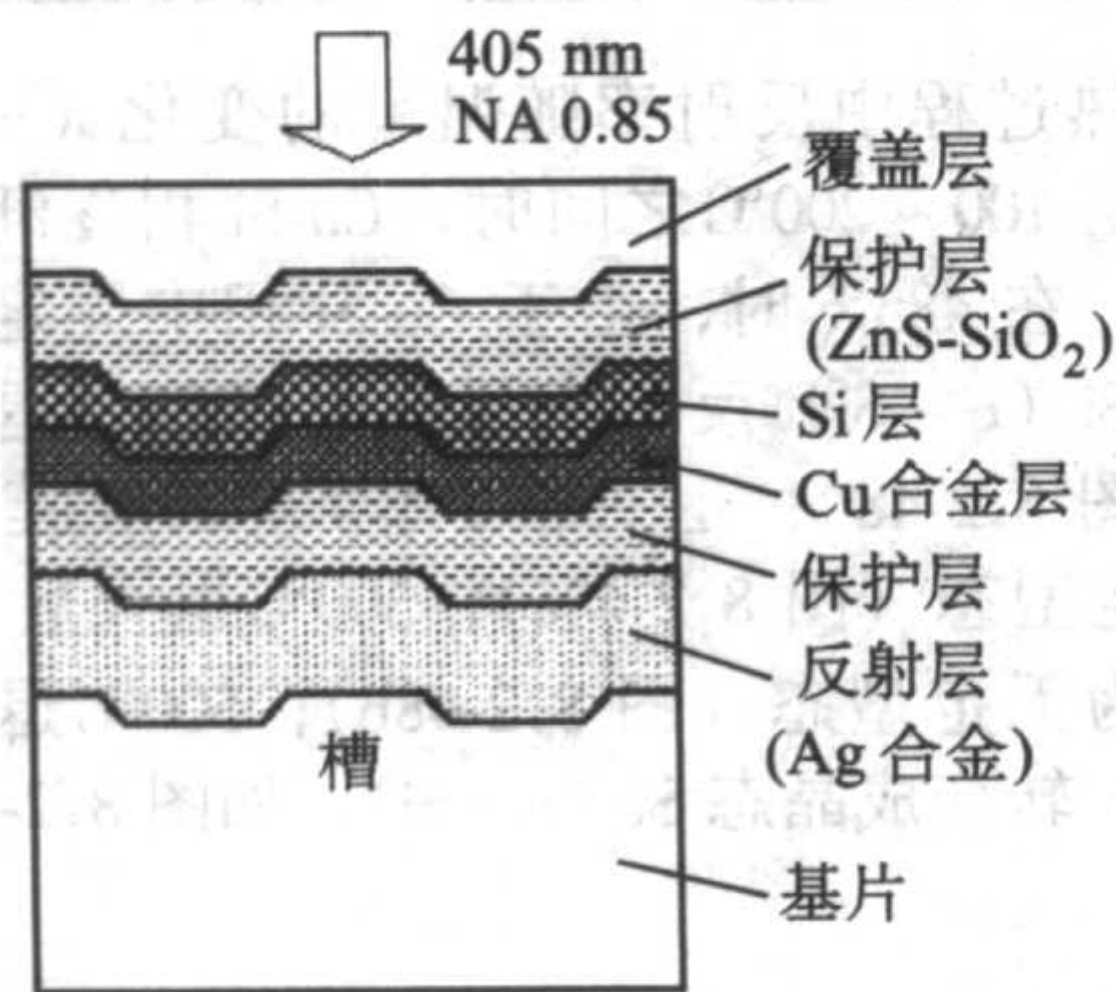


图 8.2-49 盘片膜层结构

3.1.3 铋锗氮化物材料

铋锗氮化物材料由氮化铋和氮化锗两种金属氮化物组成，其中一种金属氮化物具有较低的分解温度（如氮化铋），另一种金属氮化物具有较高的分解温度（如氮化锗）。对这类材料作为可录型蓝光光盘存储材料的记录方式是部分烧灼型。在聚焦激光作用下，光点处吸收激光能量使具有较低分解温度的金属氮化物分解，另一种具有较高分解温度的金属氮化物在该条件下不分解，而实现信息记录。利用记录点处因低分解温度的金属氮化物的分解而与周围介质的光学性质不同而达到读出的目的。

Y. Hosoda 等以铋锗氮化物材料作为记录层，激光工作波长为 405 nm，物镜数值孔径为 0.85（实验条件见表 8.2-14），进行了盘片（膜层结构如图 8.2-50 所示）的写入/读出实验，结果如图 8.2-51 所示。在记录容量为 25 GB、数据记录速率分别为 36 Mbps（1X）和 72 Mbps（2X）、写入功率分别为 4.8 mW 和 5.7 mW 时，抖晃值可保持在 6%（含色度亮度干扰）以下。图 8.2-52 是记录点的 TEM 图像。

表 8.2-14 实验条件

| 参数           | 指标            |
|--------------|---------------|
| 激光波长/nm      | 405           |
| 物镜数值孔径 (NA)  | 0.85          |
| 光盘直径/mm      | 120           |
| 覆层厚度/mm      | 0.1           |
| 轨道间距/nm      | 320           |
| 槽深/nm        | 27            |
| 通道时钟频率/MHz   | 66 (1X)       |
| T 通道时钟周期 /ns | 15.15 ns (1X) |
| 均衡器          | Limit - EQ    |
| 调制方式         | (1, 7) RLL    |

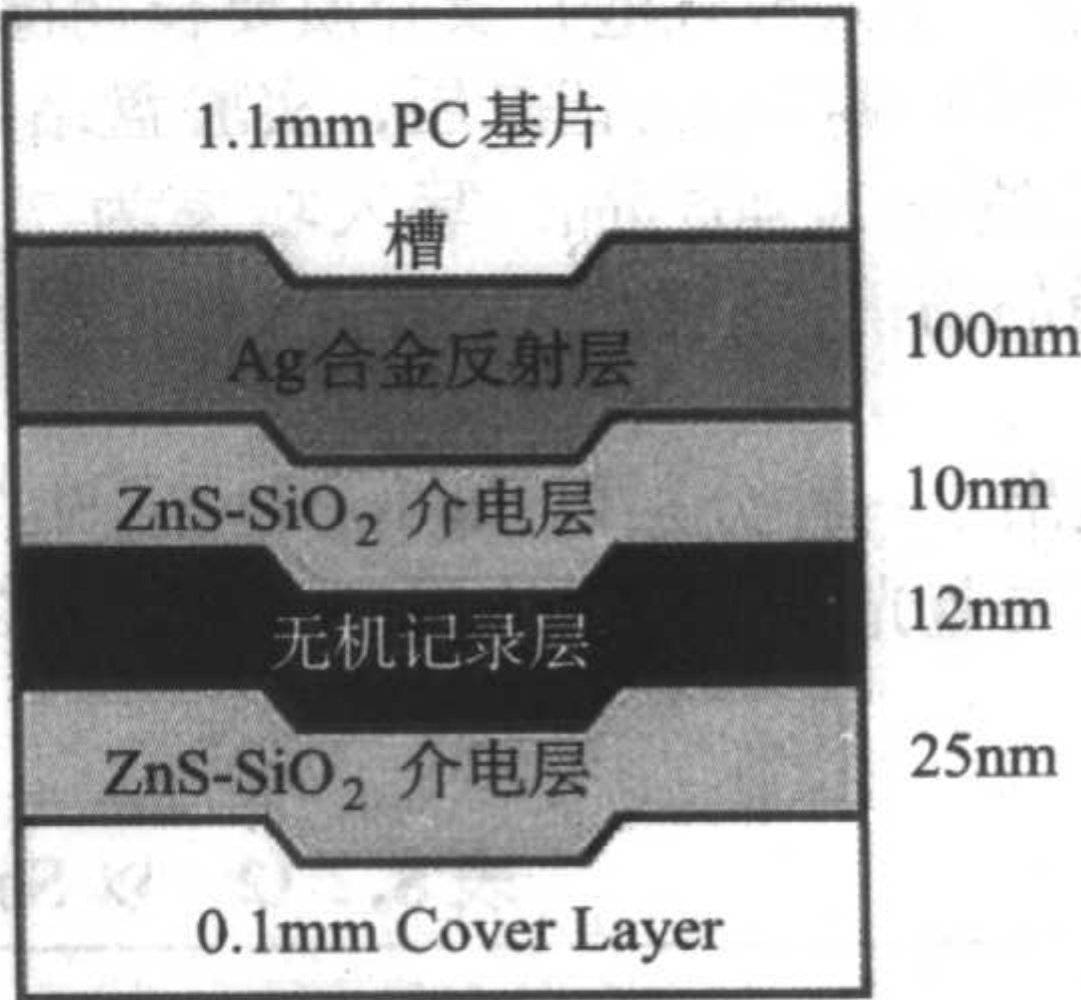


图 8.2-50 盘片膜层结构

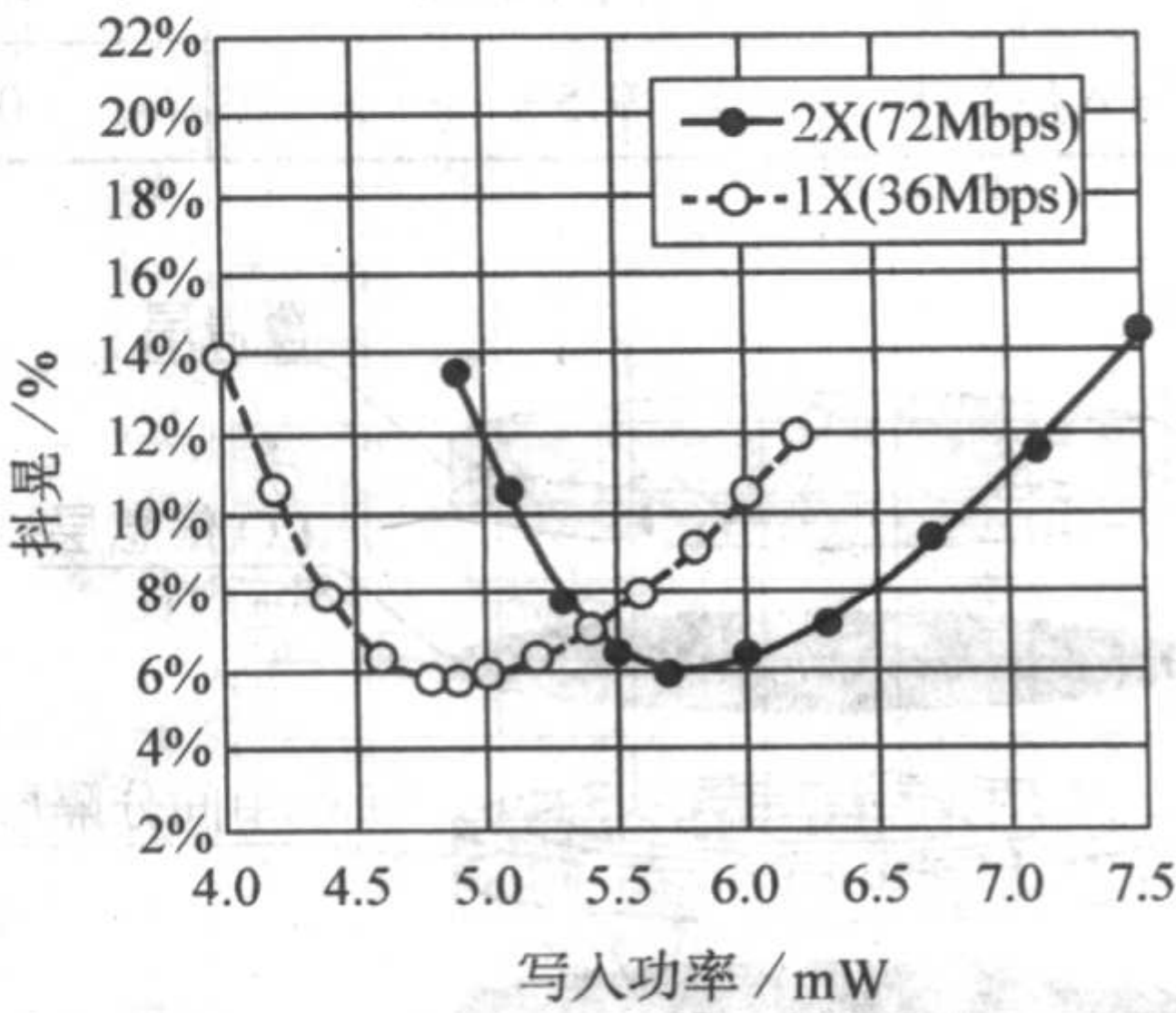


图 8.2-51 抖晃值随写入功率的变化曲线  
（含色度亮度干扰，使用 25 GB 记录容量的限幅平衡器，数据记录速率分别为 36 Mbps 和 72 Mbps）

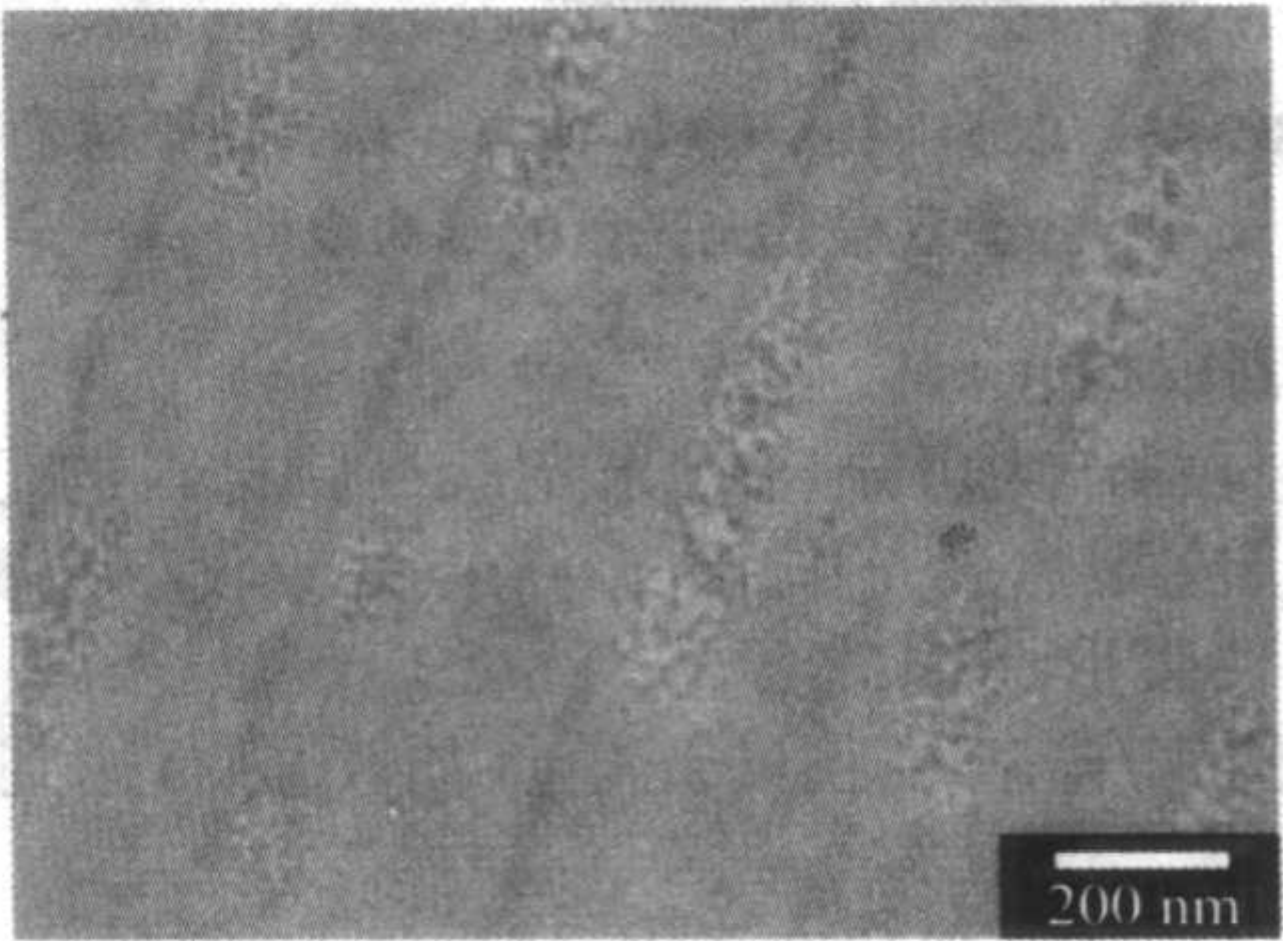


图 8.2-52 记录点的 TEM 图像

3.2 有机蓝光可录光存储材料

无机材料作为光存储介质，尽管具有较好的灵敏度和读写特征，但存在光盘结构和制备方法复杂，导致成本较高，并且容易被空气、湿气侵蚀，毒性较大等缺点。与无机材料相比，有机材料具有溶解性能好、制作成本低、环境污染小、抗磁能力强、结构易于修饰、波长易于调节以及可采用旋涂法成膜等一系列的优点，特别是有机材料作为光存储介质在第一代、第二代可录型光盘 CD-R 和 DVD-R 实用化和商业化方面的巨大成功，从而一直受到世界各国的普遍关注。

蓝光可录光盘数据存储的基本原理是，具有蓝光吸收的存储介质在受蓝光激光器的辐射时吸收能量，使局部产生不可逆的物理化学变化而实现信息的记录。利用记录点处与周围介质对激光反射率的不同而达到读出的目的。因此，对于有机蓝光可录光存储材料，除应满足有机可录光存储材料的一般要求（见本章 2.1.1）外，最为重要的是：材料的光学性质应满足与 405 nm 的蓝光半导体激光器相匹配的要求。



有机光存储介质一个重要的优势在于,可以通过对结构的修饰,得到不同吸收波长的有机材料。有机材料薄膜的最大吸收波长与激光器的工作波长相匹配有以下的要求:对 CD-R 光盘而言,在 780 nm 激光处的折射率  $n$  值大于 1.8,消光系数  $k$  值在 0.02~0.2 之间,最好不高于 0.15,因此,与 780 nm 半导体激光器相匹配的有机染料薄膜的最大吸收波长应在 710 nm 附近,这样才可得到较高的反射率,满足光盘驱动器对反射率的要求;对 DVD-R 光盘而言,在 650 nm 激光处的折射率  $n$  值大于 1.8,消光系数  $k$  值最好不高于 0.2,因此,与 650 nm 半导体激光器相匹配的有机材料薄膜的最大吸收波长应在 600 nm 附近。对于新一代高密度可录蓝光光盘而言,若其光盘的格式与 DVD 系列光盘兼容,以此类推,与 405 nm 的蓝光半导体激光器相匹配的新型有机材料薄膜的最大吸收波长应在 350~400 nm 之间。目前文献和专利报道的在蓝光波段(350~400 nm)内具有显著吸收的、并可望与蓝光半导体激光器相匹配的有机材料主要有偶氮染料、金属酞菁及花菁染料等。

### 3.2.1 偶氮染料

偶氮染料在整个光盘染料中占有重要的地位,并由于它具有合成简单、稳定性高、溶解性能好以及具有很宽的光吸收范围(紫-蓝-绿-红-红外)等优点而引起人们的广泛关注。目前,偶氮染料作为 DVD-R 存储介质已得到广泛应用。

目前,文献报道的在蓝(紫)光区内具有显著吸收的偶氮染料,按其是否与金属螯合,可分为螯合类和非螯合类。非螯合的偶氮染料,根据骨架的不同,大致分有三类:含吡啶酮结构的偶氮染料、含吡唑啉结构的偶氮染料和含  $\beta$ -二酮结构的偶氮染料。偶氮染料的吸收波长与偶氮基两端的基团有明显的关系,含有吡啶酮或吡唑啉结构的偶氮染料,其吸收波长一般在 400 nm 以上,而含有  $\beta$ -酮醇结构的偶氮染料,其吸收波长则一般在 350~400 nm 之间。对于非螯合的偶氮染料而言,它属于中等稳定性的化合物,其偶氮双键中的氮原子上具有  $SP^2$  孤对电子,较易发生亲电光氧化反应。为了增加其稳定性,常常用“金属化”,形成金属偶氮螯合物的办法,即通过金属离子(如  $Cu^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$  等)与偶氮基团中的氮原子  $SP^2$  的孤对电子或与杂环上的 N、S、O 等原子键合而形成环状结构,同时偶氮配体上阴离子基团(如  $-OH$ 、 $-SO_3H$  等)还可以与金属以离子键的形式形成具有内盐结构,降低偶氮键上的电子云密度,这样亲电光氧化反应受到抑制,同时也限制了偶氮的光异构化效应,从而使其能满足短波长的可录型光盘存储介质对稳定性的要求。

黄福新等报道了  $\beta$ -二酮结构的偶氮染料的铜螯合物(化学结构见图 8.2-53),其薄膜旋涂膜吸收系数、折射率  $n$  和消光系数  $k$  随波长的变化如图 8.2-54 和图 8.2-55 所示,采用 405 nm 激光器,物镜数值孔径为 0.85,进行了静态蓝光记录实验,光学显微镜观察到的记录点图像如图 8.2-56 所示。

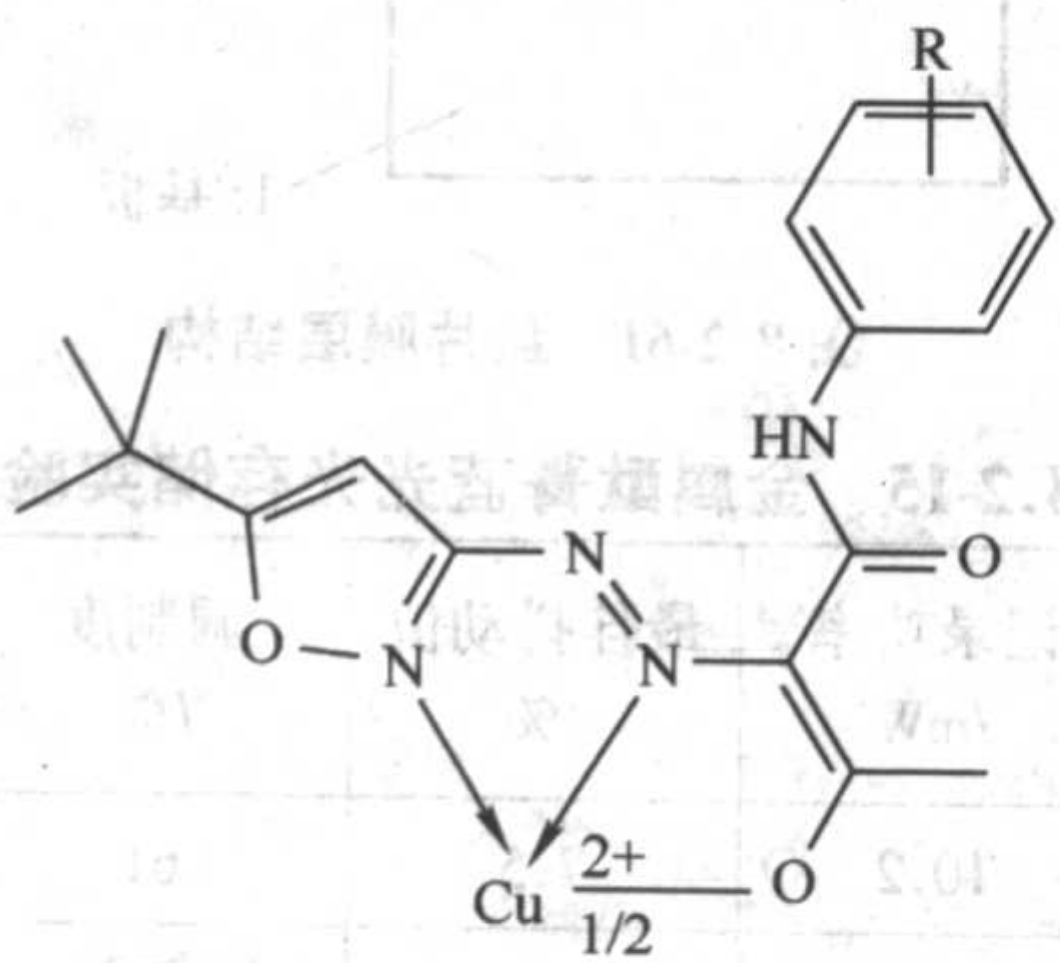


图 8.2-53 偶氮染料的铜螯合物化学结构

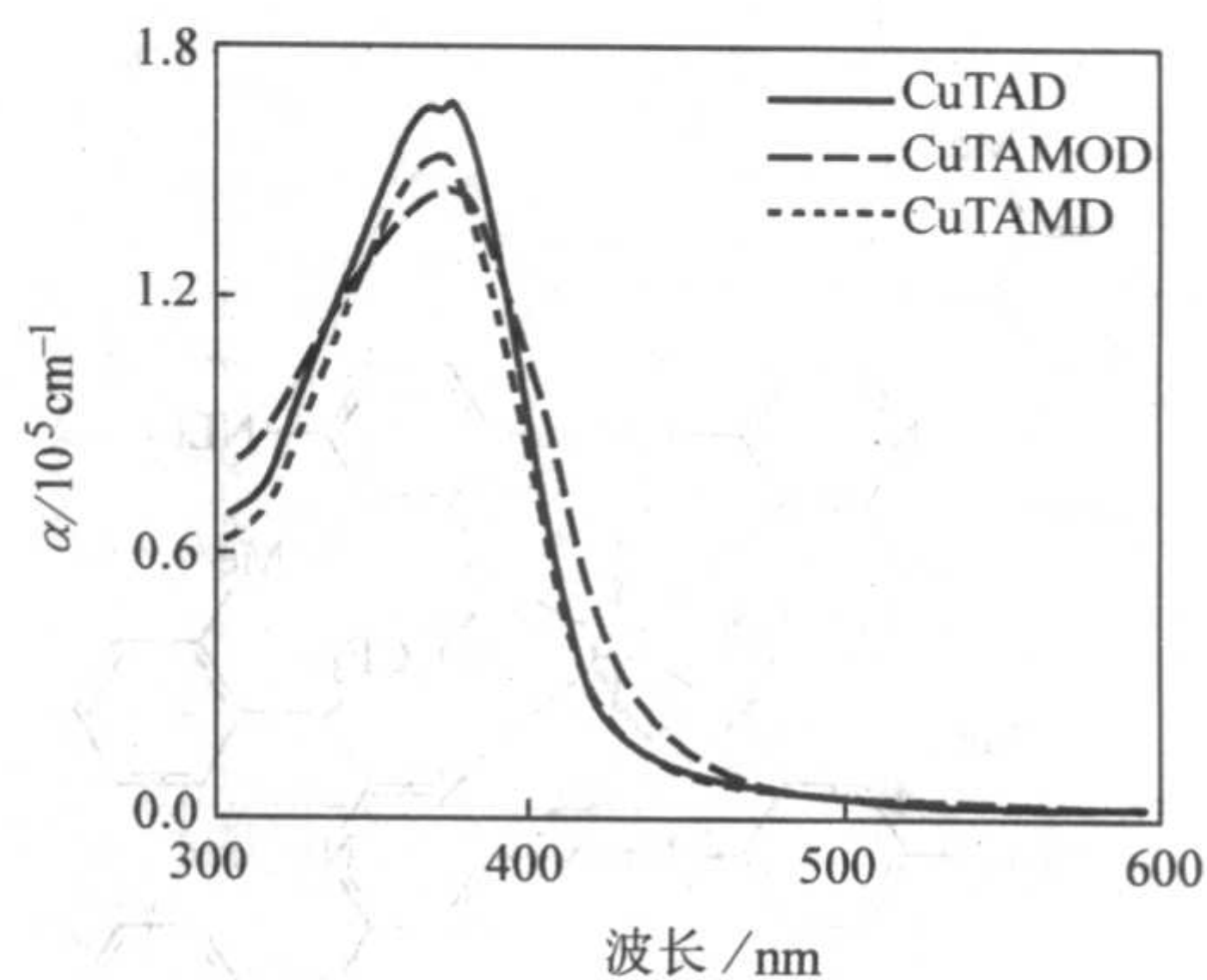


图 8.2-54 偶氮染料的铜螯合物旋涂膜吸收系数随波长的变化

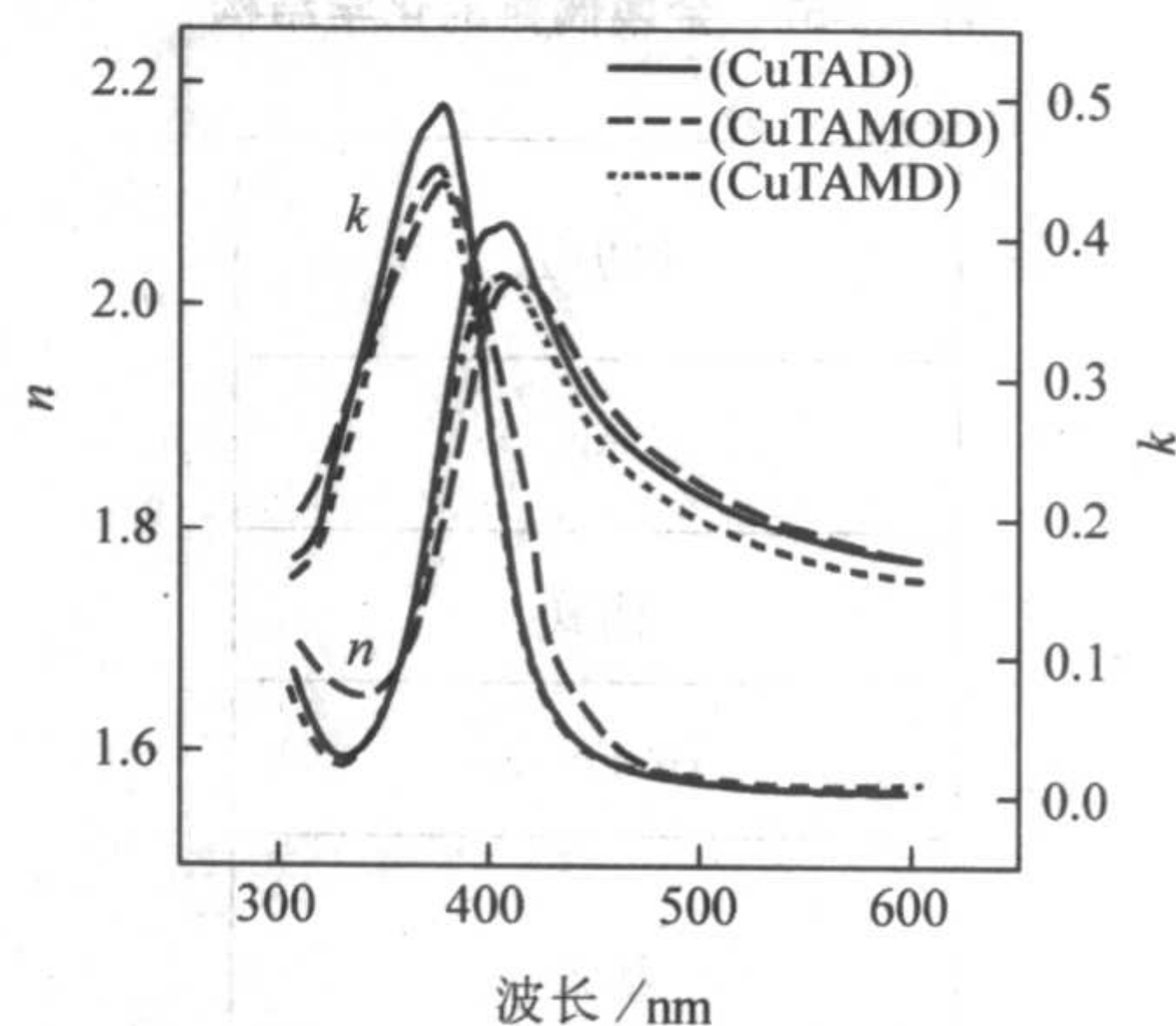


图 8.2-55 偶氮染料的铜螯合物旋涂膜折射率  $n$  和消光系数  $k$  随波长的变化

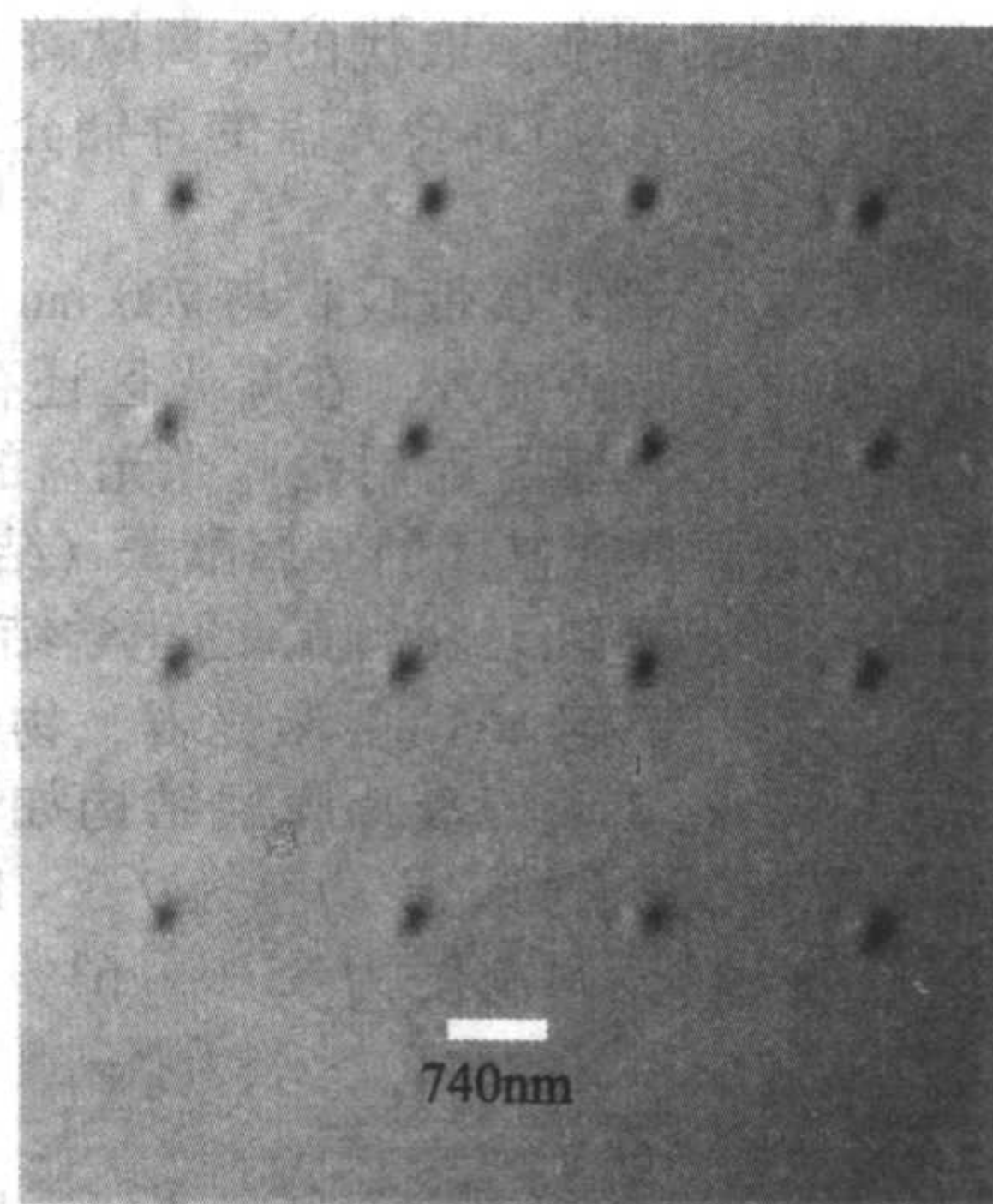


图 8.2-56 偶氮染料的铜螯合物旋涂膜静态蓝光记录点光学显微镜图像

N.Sasa 等以金属偶氮(化学结构如图 8.2-57 所示)作为蓝光记录介质,采用 405 nm 激光器,物镜数值孔径为 0.65,进行了光存储实验,盘片膜层结构如图 8.2-58 所示。在记录线速度为 6.0 m/s,记录功率为 6.1 mW 时,抖晃值为 10.2%。将实验盘置于 85% RH 和 80℃ 的环境中,100 h 的耐湿/耐热实验后,抖晃值仅变化 1%。

### 3.3.2 金属酞菁

金属酞菁分子的环平面由四个异吡咯单位互连形成,为离域的  $\pi$  电子共轭体系,可与多种金属形成金属酞菁配合物。当酞菁环上的氢被其他基团取代时,又可形成各种酞菁配合物的衍生物。正是由于上述结构特点,金属酞菁化合物可以通过改变中心金属或周环取代基团来实现分子剪裁,以



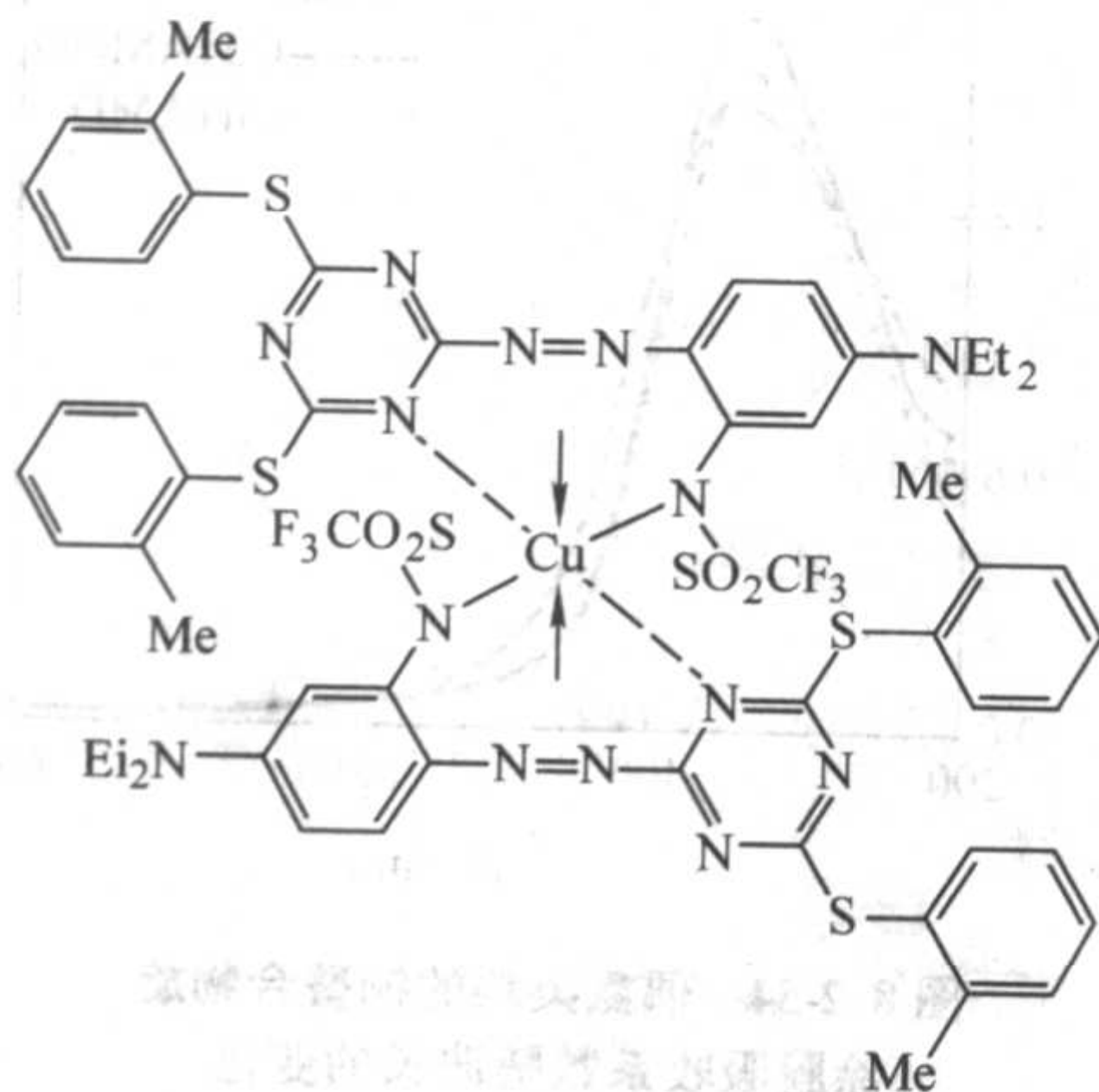


图 8.2-57 金属偶氮的化学结构

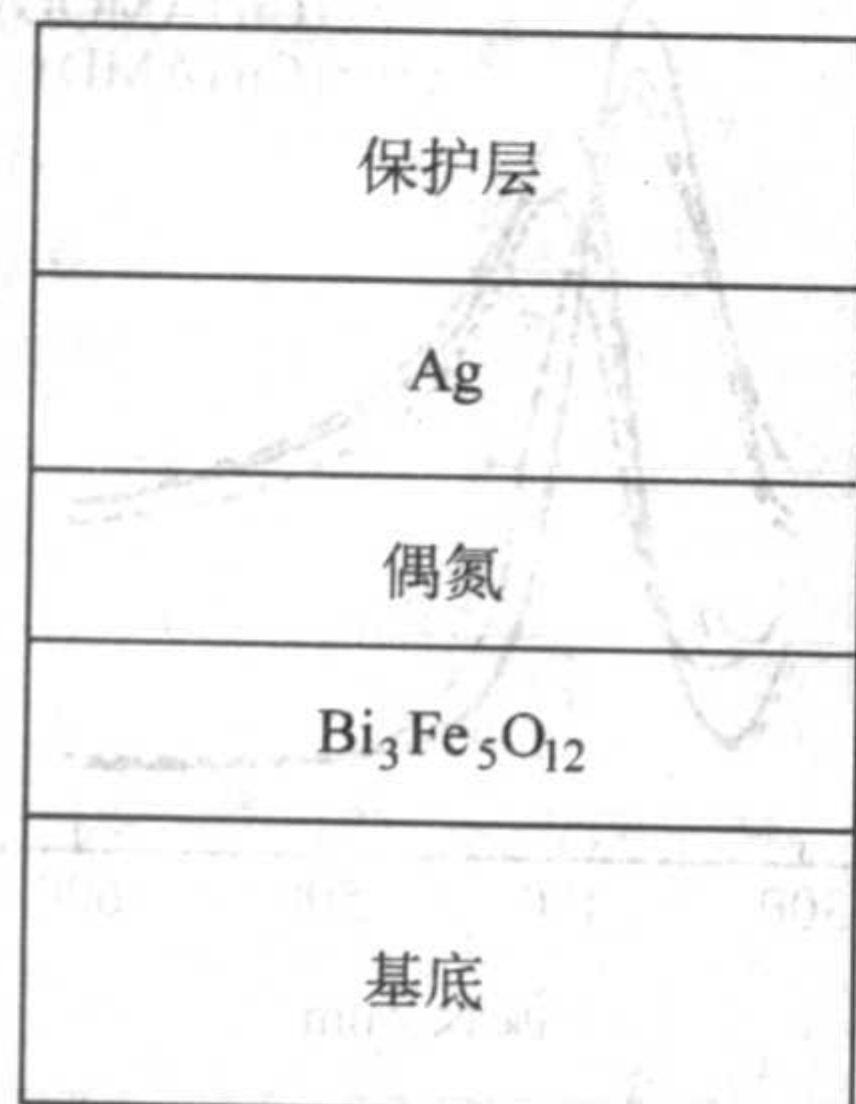


图 8.2-58 盘片多层膜结构

达到分子特性和功能的调节。取代的金属酞菁具有溶解性好、稳定性高的优点，作为 CD-R 光盘的存储介质已得到广泛应用。

金属酞菁除红光区存在  $Q$  带吸收与 780 nm 激光器匹配可用做 CD-R 光盘的存储介质外，在蓝光区还存在  $B$  带吸收，可与 405 nm 激光器匹配，而用做蓝光光盘的存储介质。U. Kedi 等采用周环含有取代基团的金属酞菁（结构如图 8.2-59 所示，金属酞菁取代基  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  的化学结构见图 8.2-60）作为光存储介质，采用 405 nm 激光器，物镜数值孔径为 0.65，进行了光存储实验，盘片膜层结构如图 8.2-61 所示，实验结果见表 8.2-15。当记录功率为 7.3 ~ 10.2 mW 时，抖动值为 7.5% ~ 8.8%，调制度为 55% ~ 63%，反射率为 21% ~ 30%。

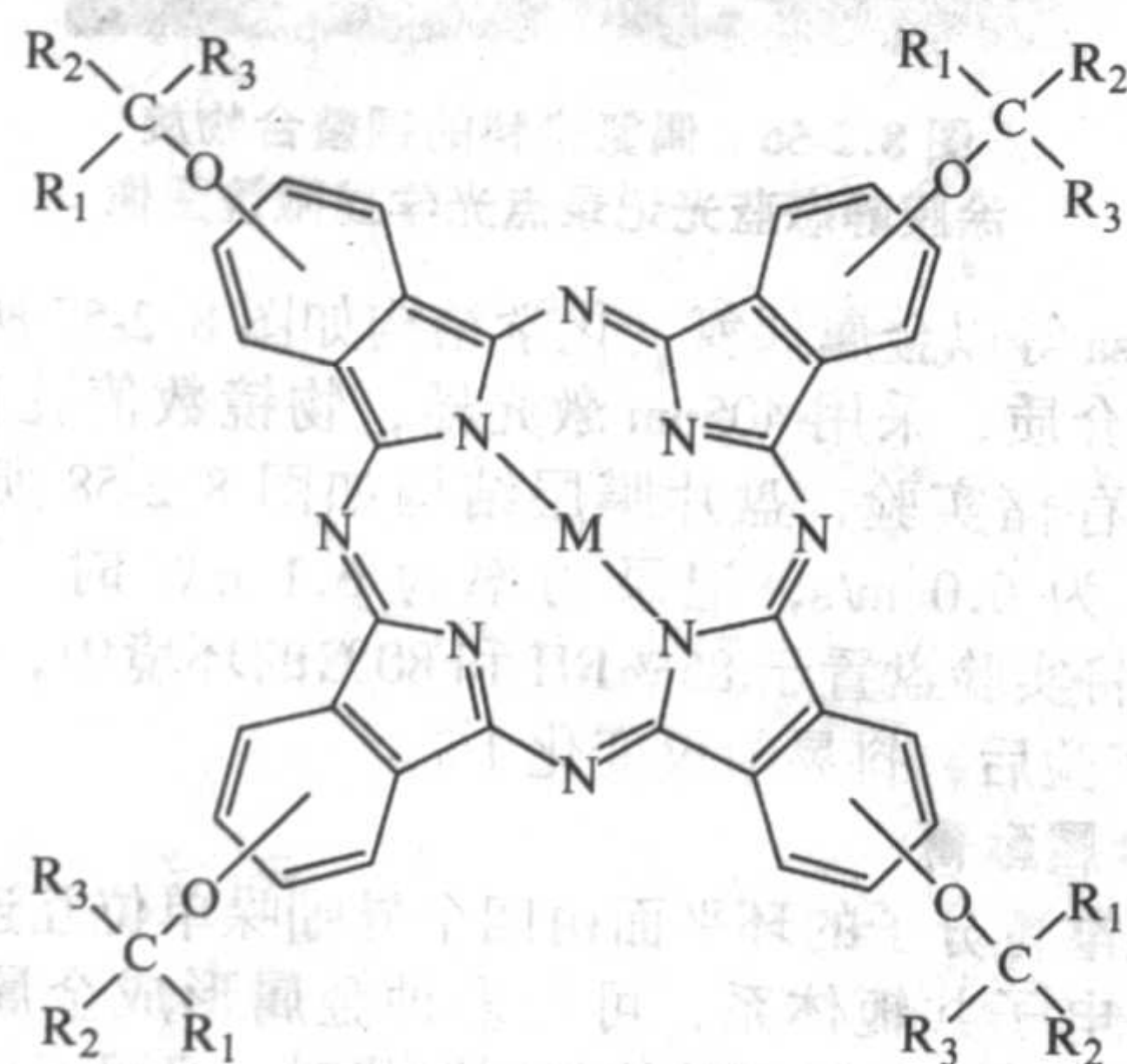


图 8.2-59 金属酞菁的化学结构

| 样品号 | $-\text{O}-\text{CR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ | M   | $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ |
|-----|---|-----|----------------------------------|
| 1   |   | VO  | 718                              |
| 2   |   | VO  | 720                              |
| 3   |   | VO  | 711                              |
| 4   |   | TiO | 709                              |
| 5   |   | VO  | 718                              |
| 6   |   | VO  | 719                              |
| 7   |   | VO  | 719                              |
| 8   |   | VO  | 720                              |

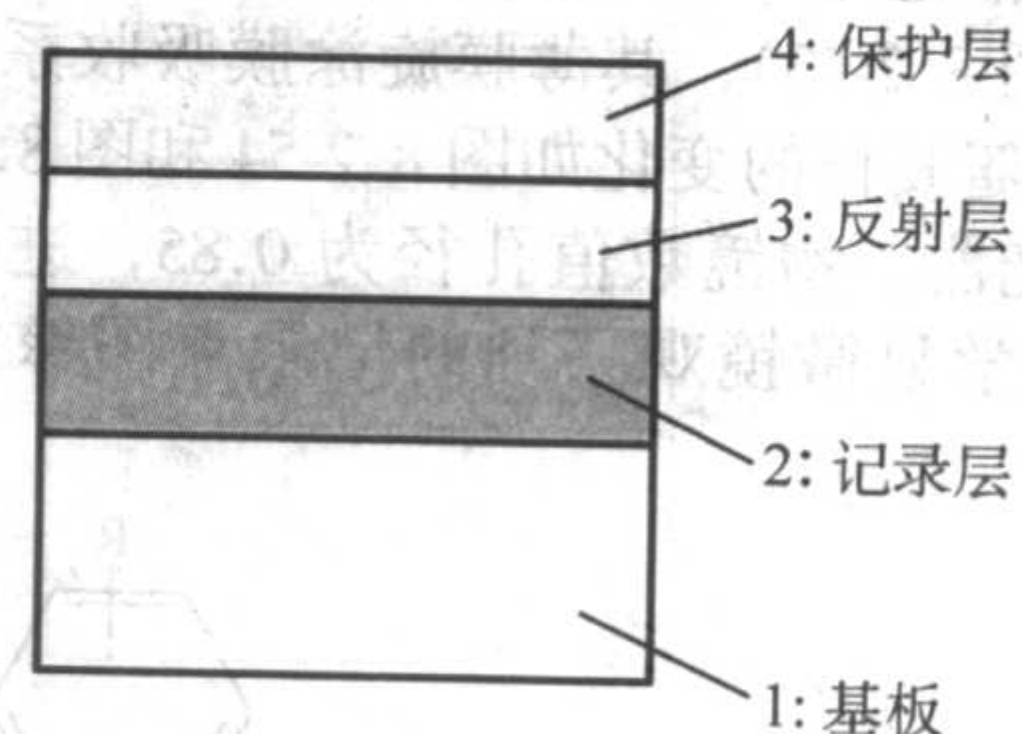
图 8.2-60 金属酞菁取代基  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  的化学结构

图 8.2-61 盘片膜层结构

表 8.2-15 金属酞菁蓝光光存储实验结果

| 样品号 | 记录功率<br>/mW | 最佳抖动值<br>/% | 调制度<br>/% | 反射率<br>/% |
|-----|-------------|-------------|-----------|-----------|
| 1   | 10.2        | 7.5         | 61        | 23        |
| 2   | 8.2         | 8.5         | 59        | 21        |



续表 8.2-15

| 样品号 | 记录功率<br>/mW | 最佳抖动值<br>/% | 调制度<br>/% | 反射率<br>/% |
|-----|-------------|-------------|-----------|-----------|
| 3   | 7.9         | 7.8         | 62        | 28        |
| 4   | 7.3         | 8.8         | 55        | 26        |
| 5   | 7.5         | 7.6         | 63        | 26        |
| 6   | 8.3         | 8.1         | 60        | 24        |
| 7   | 8           | 8.2         | 60        | 30        |
| 8   | 7.5         | 7.9         | 61        | 28        |

### 3.2.3 花菁染料

多甲川基花菁染料作为可录光盘存储介质曾在 CDR 和 DVDR 中得到成功应用。花菁染料的主要优点是：①溶解性能好，适合用于旋涂法制膜，生产成本低；②光学性能好，记录灵敏度高，响应时间短；③最大吸收波长与甲川链的长

短有关，几乎是每增加一个  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ，其波长红移约 100 nm，因此，其吸收波长范围宽，可覆盖全部波谱范围（紫-蓝-绿-红-红外）；但存在光、热稳定性差，易受到单线态氧的作用而氧化的缺点。

短甲川链花菁染料薄膜的最大吸收波长在波长为 350 ~ 400 nm 范围，当与单线态氧淬灭剂混合后，其稳定性大幅度提高。M. Shinichi 等以短甲川链花菁染料作为记录材料，基本结构式如图 8.2-62 所示，经适当改变取代基 R，可调节染料薄膜吸收波长在 390 ~ 440 nm 范围。在直径为 120 mm、厚度为 0.6 mm 的基片上旋涂成膜（银反射层），记录前薄层反射率为 50% ~ 77%。采用 408 nm 半导体激光器，当记录功率 7 mW 时，调制度为 40% ~ 62%。

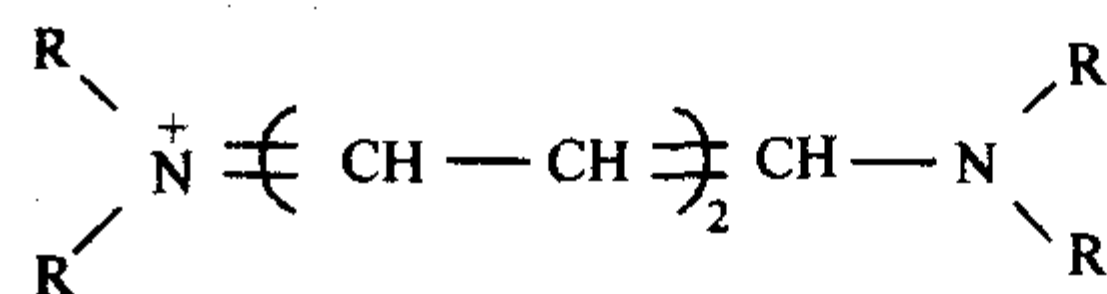


图 8.2-62 花菁染料的化学结构

编写：顾冬红（中国科学院上海光学精密机械研究所）  
吴谊群（中国科学院上海光学精密机械研究所）



# 第3章 相变光存储材料

随着光存储技术的发展和进步,对光存储材料的要求不断提高。一个合适的光存储材料,应该对所用的激光有适中的写入阈值,也就是说既要有足够的灵敏度,又要保证写入点上的信息具有足够的稳定性;他们对所用激光的响应速度也应该足够快,以便满足快速存储的要求;为了获得较高的信噪比(SNR, signal-to-noise ratio)和尽量低的误码率(BER, bit error rate),激光作用前后材料的光学性质变化要足够大;对可擦重写光存储材料则还要求它们具有足够高的写/擦循环次数( $10^3 \sim 10^5$ )。

相变(Phase Change)光存储材料是目前最重要的可擦重写光盘存储介质。它们是一些低熔点的硫属化合物(至少含有Te, Se, S中的一种)材料,在不同功率和脉宽的聚焦激光束作用下会发生非晶态和晶态之间的相转变,导致材料的光学性质(如反射率)发生变化,利用这种变化进行信息的存储。采用相变材料作为存储介质的光盘称为相变光盘。由于相变光存储材料利用相转变引起的反射率变化进行信息的记录、擦除和读出,其信号水平比磁光材料要高几个数量级,因此可获得较高信噪比;由于不需要磁场元件,所以用于相变材料写、读、擦操作的光学头结构简单、重量轻、易于实现集成化,这大大有利于提高伺服跟踪精度和数据传输速率;相变材料还易于实现直接重写(OW, Overwrite),使数据传输速率进一步得到提高;相变材料的稳定性较好,成本较低;相变光盘驱动器可以兼容一次写入和可擦重写两种相变型光盘;这些都是相变光存储的优点。20世纪70年代S.R.Ovshinsky等首次公开发表关于Te基相变材料用于光存储的研究论文,引起了材料科学家和产业界的极大兴趣,特别是进入80年代以后,国际上对相变光存储材料和技术的研究开发日趋活跃,发展极为迅速。

相变光存储材料可以分为两类:一类为不可逆相变材料,只能用于一次写入(Write Once)光存储,利用非晶态到晶态的相变进行写入;另一类是可逆相变材料,用于可擦重写(Rewritable)光存储,利用晶态到非晶态的相变进行写入,而非晶态到晶态的相变则被用来进行擦除。

相变光存储材料的研究开发经历了一次写入,可擦(Erasable)和可擦重写三个阶段。特别是20世纪80年代后期直接重写相变材料和存储技术的研究成功,大大加快了相

变光存储的实用化步伐,第一套多功能相变光存储系统在90年代的第一个年头问世。相变光存储材料的研究发展到今天,已经形成两种实用化的可擦重写相变光存储材料体系:GeSb-Te和Ag-In-Sb-Te,他们已分别被用作CD-RW, DVD +/- RW和Blu-ray Disc(BD)的记录层(Active layer)。

本章着重介绍可擦重写相变光存储材料的基本知识,研究成果和新近发展。

## 1 相变光存储原理

如图8.3-1所示,相变光存储利用具有不同功率和脉宽的聚焦激光束使存储介质材料在非晶态和晶态之间发生可逆变化而实现。相变材料的晶态(Crystalline state)处于吉布斯自由能的最低位置,是稳定态,非晶态(Amorphous state)处于自由能较高的位置,是亚稳态。写入信息时,用较高功率和较短脉冲激光辐照处于晶态的材料薄膜,使被照斑点处温度上升至熔点以上,然后通过液相快冷,成为非晶态,这时液相的长程无序被冻结下来,具有较低的反射率,这是固相→液相→非晶态的转变过程。擦除信息时,用较低功率和较宽脉冲的聚焦激光束辐照处于非晶态的已写入信息斑点,使其温度上升接近并略低于熔点,通过晶核形成、晶粒长大的过程回到晶态,具有较高的反射率,这是固相→固溶相→结晶态的转变过程。记录点的读出则是利用记录点和非记录点间的反射率差别,这时所用激光束的功率最低,通常只相当于写入功率的10%~20%。图8.3-2更清楚地示出了相变光盘的写/擦/读过程。

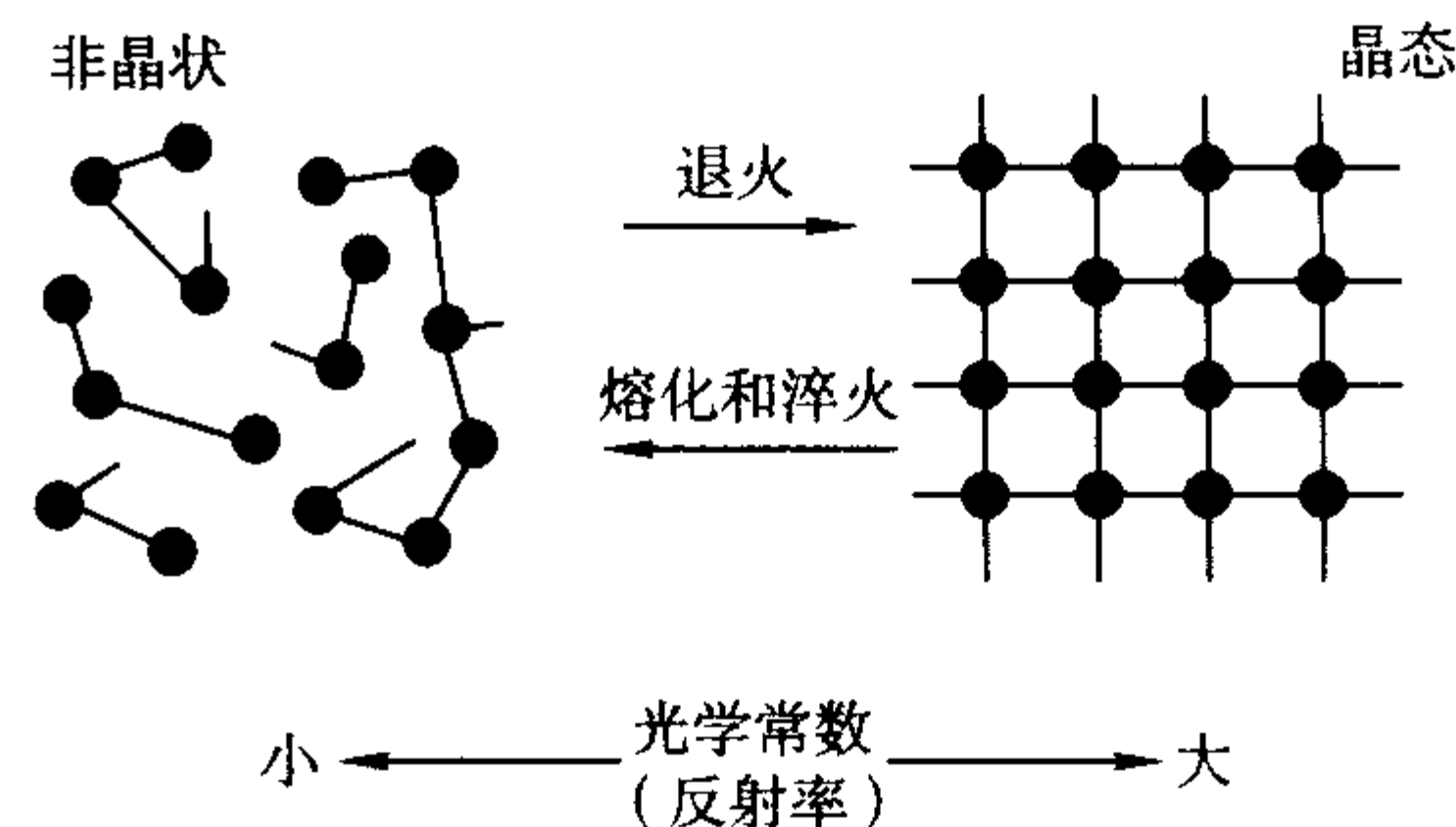


图8.3-1 非晶态和晶态之间的可逆相变

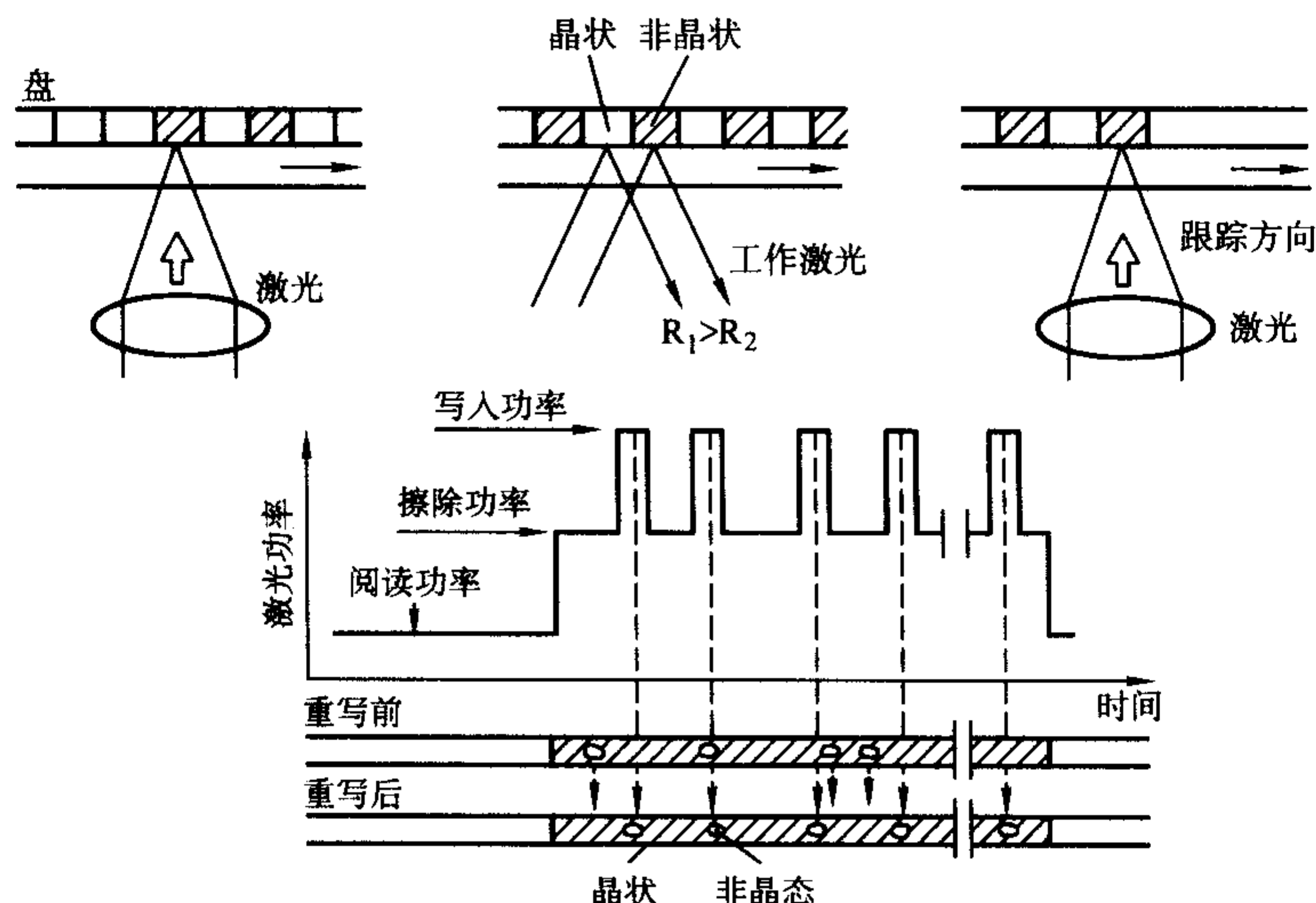


图8.3-2 相变光盘的写、擦、读过程示意图



相变光盘的基本结构如图 8.3-3 所示, 包括: 基板 (聚碳酸酯)、介电层 ( $\text{ZnS-SiO}_2$ ) I、记录层 (相变材料)、介电层 ( $\text{ZnS-SiO}_2$ ) II、金属反射层 (铝合金) 及保护层 (UV 固化胶)。盘基 (聚碳酸酯) 要有较好的透光性, 对光盘工作波长透过率要达到 90% 左右。盘基还应该具有较小的双折射率和较好的尺寸稳定性。相变材料记录层是光盘的核心, 成分和厚度的设计最重要。两个介电层起保护记录层 (抗热损害)、控制记录层灵敏度和反射率变化及控制冷却速率等作用。介电层 II 对于结晶的成核过程特别重要, 其厚度决定了记录膜的初始结晶过程, 这一层一般比较薄, 以便降低温度梯度, 形成更为均一的记录点。减小介电层 II 的厚度还有利于形成快冷结构, 降低保护层和衬底间的热应力, 提高写/擦循环性能。

相变光盘中光学介质膜的保护作用和增强作用十分重要, 盘片的反射率对比度随上下两层介质膜和相变材料膜本身的厚度而变。由于相变光盘写入时激光加热所产生的温度 ( $> 600^\circ\text{C}$ ) 比磁光光盘 ( $< 300^\circ\text{C}$ ) 高, 因此用于保护和信号增强的光学介质膜材料多用  $\text{ZnS-SiO}_2$ 。相变光盘 Al 合金反射膜层也要比磁光光盘中厚, 起一定的消热作用。各层薄膜在整个光盘有效使用区域内的成分均匀性和厚度均匀性对光盘性能的可靠性十分关键。

|                               |
|-------------------------------|
| 保护层 (UV 固化胶)                  |
| 反射层 (铝合金)                     |
| 介电层 ( $\text{ZnS-SiO}_2$ ) II |
| 记录层 (相变材料)                    |
| 介电层 ( $\text{ZnS-SiO}_2$ ) I  |
| 盘基 (聚碳酸酯)                     |

图 8.3-3 相变光盘多层膜结构示意图

为了提高相变光盘的性能, 往往采用具有附加层的光盘结构。这种结构的相变光盘能提高结晶速率、阻止原子扩散, 进而达到提高密度、降低抖动 (jitter) 和提高写/擦循环性能等目的。所用的附加层材料有氮化物,  $\text{SiC}$  和  $\text{SiO}_2$  等。

## 2 相变光存储材料的重要性质

自从 20 世纪 70 年代初叶光盘存储问世以来, 更高的存储密度和更快的存储速度一直是人们追求的永恒主题。光盘存储的密度与记录点的大小成反比。因此, 缩小记录点的尺寸是提高光存储密度的主要途径之一。在远场存储条件下, 记录点的大小受衍射极限的制约, 记录光斑直径 ( $d$ ) 与记录激光波长 ( $\lambda$ ) 成正比, 而与光学头物镜的数值孔径 (NA) 成反比。相应地, 存储密度则与数值孔径的平方成正比, 而与激光波长的平方成反比。

$$d \propto \lambda / \text{NA} \quad (8.3-1)$$

$$D \propto (\text{NA} / \lambda)^2 \quad (8.3-2)$$

$$\text{NA} = n \sin \alpha \quad (8.3-3)$$

式中,  $n$  为物镜材料的折射率;  $\alpha$  为物镜的会聚角。

近年来光盘存储密度的不断提高主要得益于激光波长的缩短和数值孔径的增大。CD 家族作为第一代光盘, 采用 780 nm 激光, NA 为 0.45, 存储容量为 650 MB; 作为第二代光盘的 DVD 家族, 采用 650 nm 激光, NA 为 0.6, 其存储容量为 4.7 GB; 21 世纪初出现的蓝光光盘 (Blu-ray Disc), 采用 405 nm 激光, NA 为 0.85, 存储容量高达 25 GB。

如此看来, 光存储密度似乎与光存储材料无关, 其实不然。对于可录和可擦光存储而言, 作为信息载体的光存储材料的光谱性质、光学性质、热性质及其与特定波长激光作用

时这些性质的变化将直接影响光存储的密度和速度, 一直是光存储技术中最关键的问题。

相变光存储材料的研究与开发是相变光存储技术中必须超前进行的最重要的工作。一个实用的可擦重写相变光存储材料应满足的基本要求是: 1) 灵敏度高。也就是晶态和非晶态的光学常数在所选用的激光工作波长处有足够大的变化, 以便获得高的反射率对比度。2) 相变速度快。主要指晶化速度快, 以保证有高的擦除速度和数据传输率。3) 非晶态在室温下稳定性好。即记录点在室温下晶化倾向小, 以保证所记录的信息有长期的存储寿命。4) 较高的写/擦循环次数和擦除率, 以保证盘片的反复使用性能和使用寿命。

为了满足这些要求, 有必要对可擦重写相变光存储材料的光谱性质、光学性质和热致相变性质等进行一些基本分析。

### 2.1 对激光的响应

对所用激光的良好响应性是相变光存储材料必须具备的首要性质。首先, 它必须对所用激光有足够的吸收以便获得足以引起材料发生可逆相变 (写入, 擦除) 的能量。其次, 它对所用的激光必须有适当的反射率, 并且非晶态和晶态间的反射率差要足够大, 从而保证良好的读出效果。

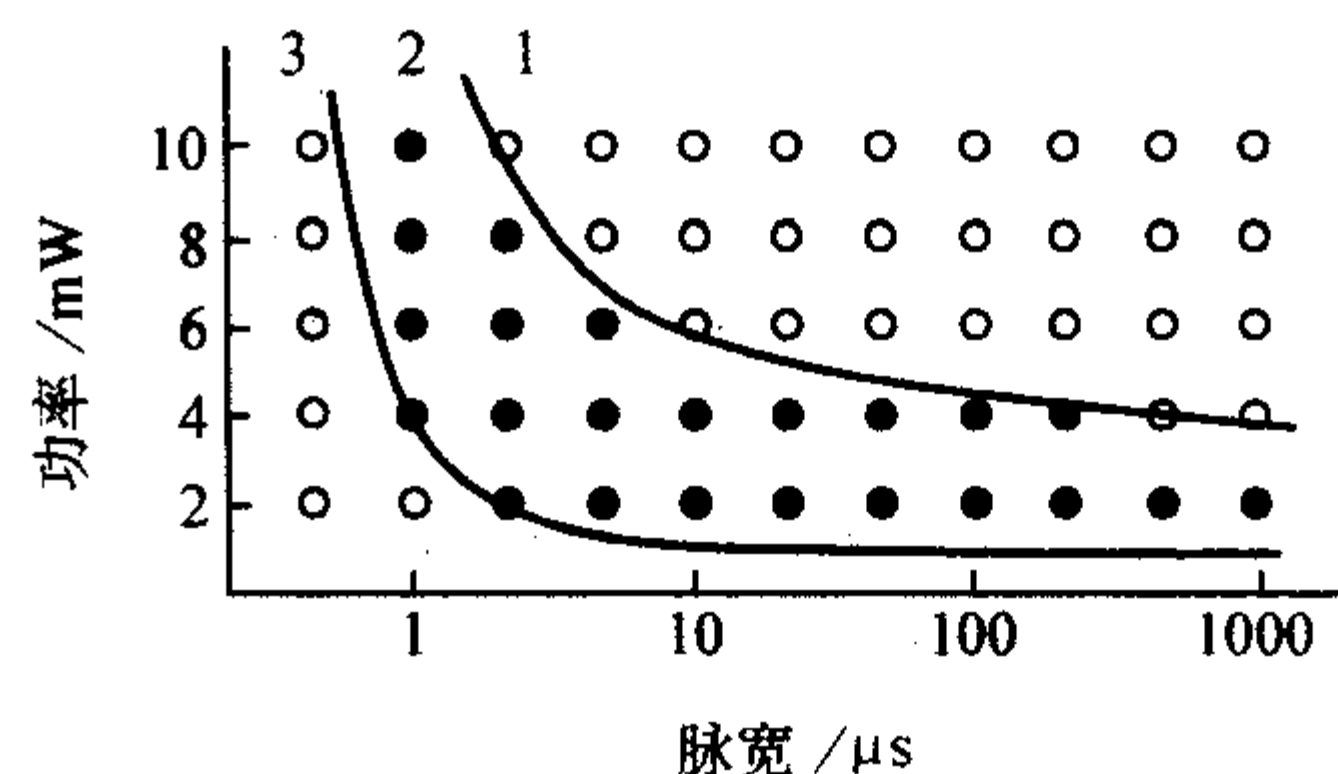


图 8.3-4 一种相变材料的非晶态在不同功率和脉宽激光作用下的效果

研究工作中, 在了解材料的吸收光谱和反射光谱的基础上, 通过实验确定能够引起材料相变的激光参数 (功率和脉宽) 范围, 最后通过光存储性能测试进一步优化激光参数。图 8.3-4 中有三个区域, 区域 1 中激光功率和脉宽都很高, 材料薄膜被烧穿; 区域 3 中激光功率和脉宽都很低, 不足以使材料发生晶化, 材料薄膜仍处于非晶态; 处在区域 2 范围内的激光功率和脉宽组合都能使材料薄膜发生相变 (晶化)。

### 2.2 反射率对比度

如前所述, 一个实用的可擦重写光存储材料在写擦以后应该具有较高的信噪比, 这意味着写擦以后具有较高的反射率对比度。一般说来, 如果要获得 45 dB 以上的信噪比, 反射率对比度应该大于 25%。反射率对比度  $C_R$  定义为:

$$C_R = 2 |R_b - R_a| / (R_b + R_a) \quad (8.3-4)$$

式中,  $R_b$  和  $R_a$  分别代表材料写擦前后的反射率。

我们知道, 在正入射情况下, 材料表面的反射率 ( $R$ ) 与材料的光学常数——折射率 ( $n$ ) 和消光系数 ( $k$ ) 具有如下关系:

$$R = [(n-1)^2 + k^2] / [(n+1)^2 + k^2] \quad (8.3-5)$$

$n$  和  $k$  分别是材料的复折射率  $n + ik$  的实部和虚部。将式 (8.3-5) 中的  $R$  分别对  $n$  和  $k$  取偏微分, 我们得到:

$$\begin{aligned} &> 0 \quad (n^2 - k^2 > 1) \\ \delta R / \delta n &= 4[(n^2 - 1) - k^2] / [(n+1)^2 + k^2]^2 = 0 \quad (n^2 - k^2 = 1) \\ &< 0 \quad (n^2 - k^2 < 1) \end{aligned} \quad (8.3-6)$$

$$\delta R / \delta k = 8nk / [(n+1)^2 + k^2]^2 \quad (8.3-7)$$

从式 (8.3-6) 和式 (8.3-7) 可以看到, 反射率总是随着消光系数的增大而增大。然而反射率随折射率的变化则较



复杂: 当  $n^2 - k^2 > 1$  时, 反射率随着折射率的增大而增大; 相反地, 如果  $n^2 - k^2 < 1$ , 反射率随着折射率的增大而减小; 而当  $n^2 - k^2 = 1$  时, 反射率不随折射率的变化而变化。在一定功率和脉宽激光束的作用下, 相变材料在非晶态和晶态之间发生可逆相变, 从而实现写入或擦除, 材料在这两个状态的光学常数 ( $n$ ,  $k$ ) 及其相对大小对于获得符合要求的反射率对比度具有决定性的作用。

在选择材料时, 往往对目标材料的非晶态薄膜在不同的温度下进行热处理使其晶化, 综合考虑热处理前后折射率和消光系数随光波长的变化效果, 确定在光存储工作波长下的最佳热处理温度, 为激光擦除功率的选择提供参考。图 8.3-5 和图 8.3-6 分别是经不同温度热处理后  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  薄膜的折射率和消光系数随光波长的变化。可以看出, 合适的热处理温度在 250 ~ 300℃ 之间。

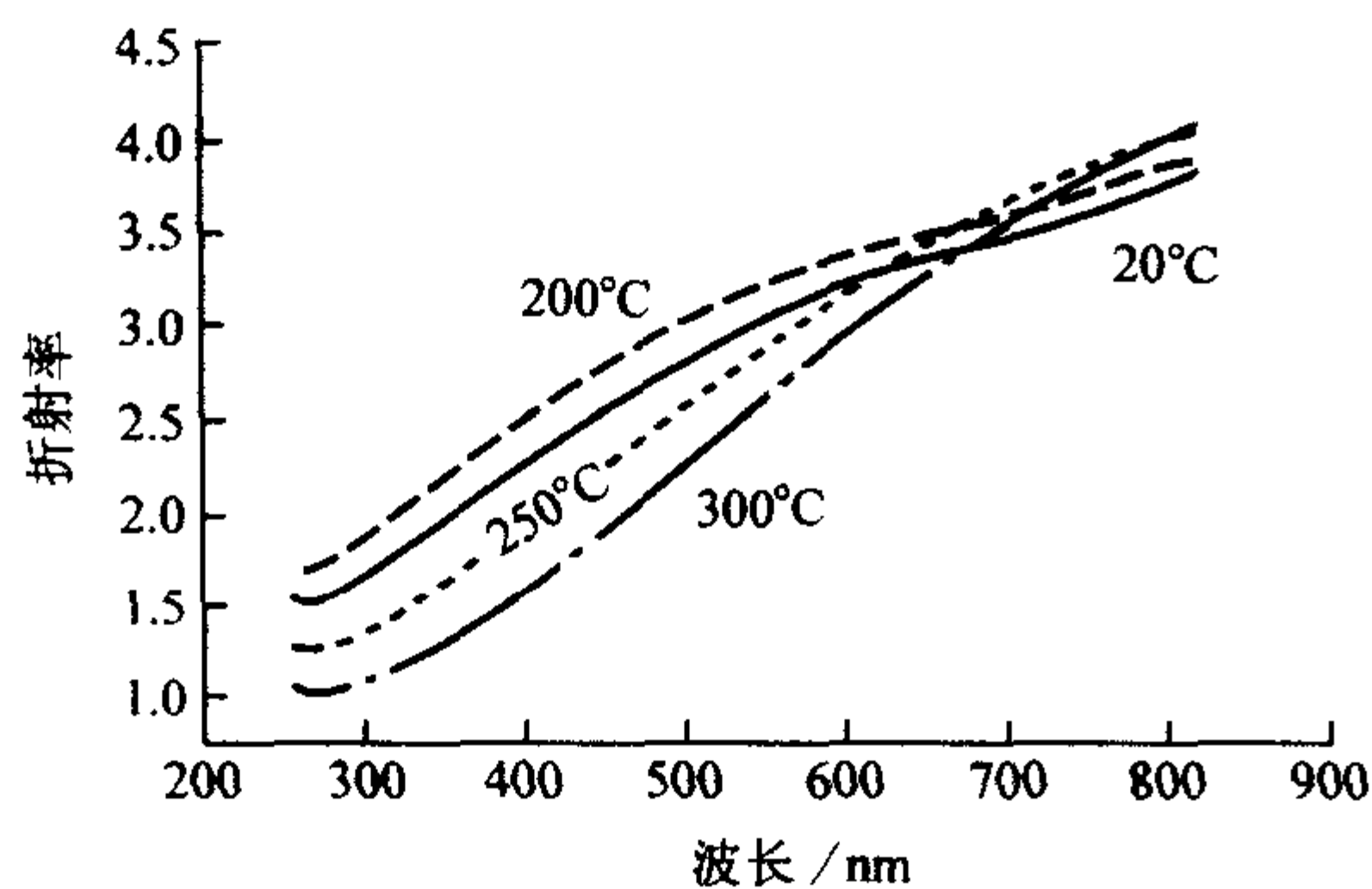


图 8.3-5 经不同温度热处理后  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  薄膜的折射率随光波长的变化

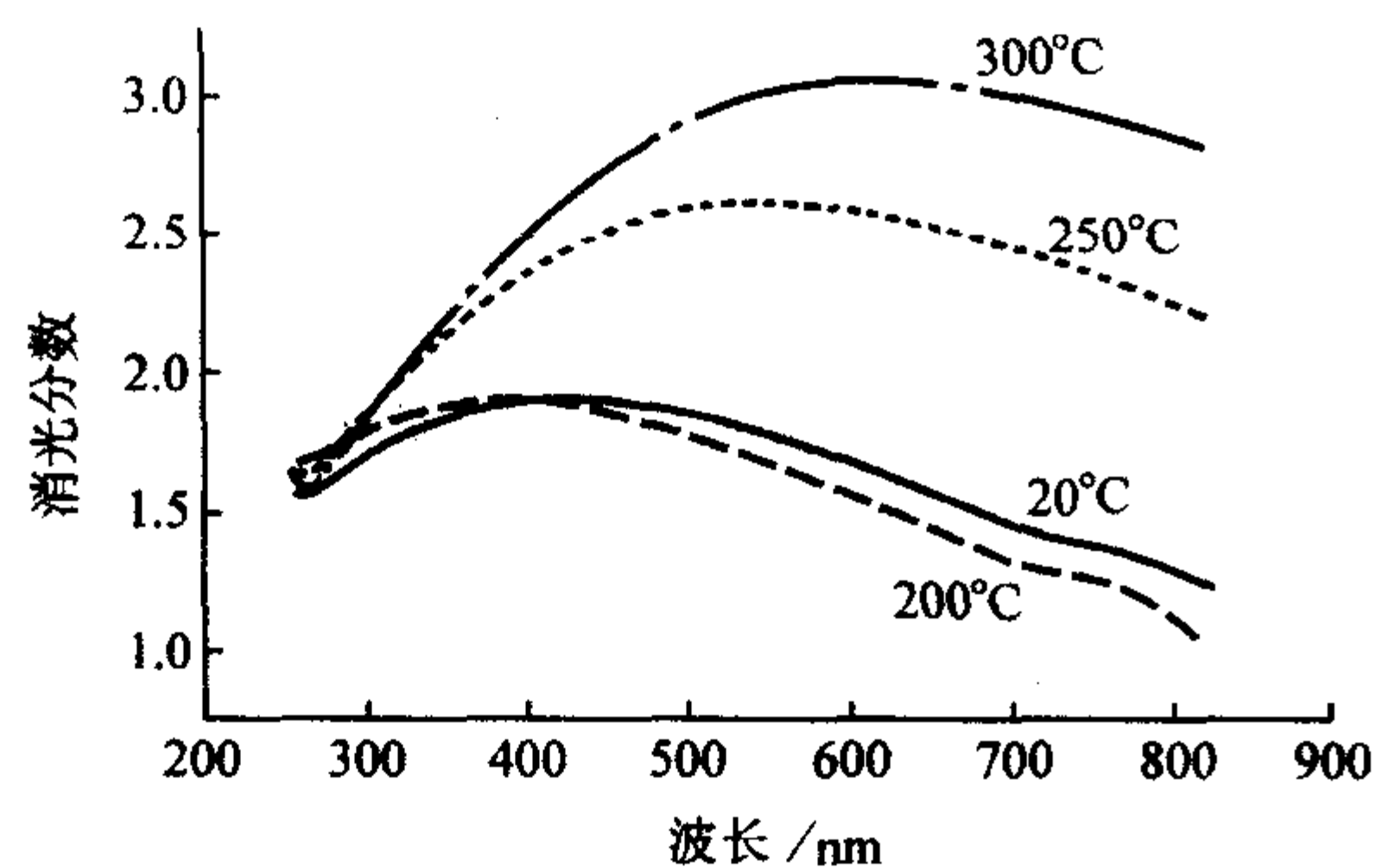


图 8.3-6 经不同温度热处理后  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  薄膜的消光系数随光波长的变化

当然, 反射率对比度高只是必要条件之一, 如果材料的擦除速度慢, 擦除功率太低以致影响材料的稳定性, 即使其反射率对比度很高, 这种材料也是不合用的。图 8.3-7 给出的是一种  $\text{Te-Se-In}$  薄膜的反射率对比度与擦除激光脉冲宽度的关系。

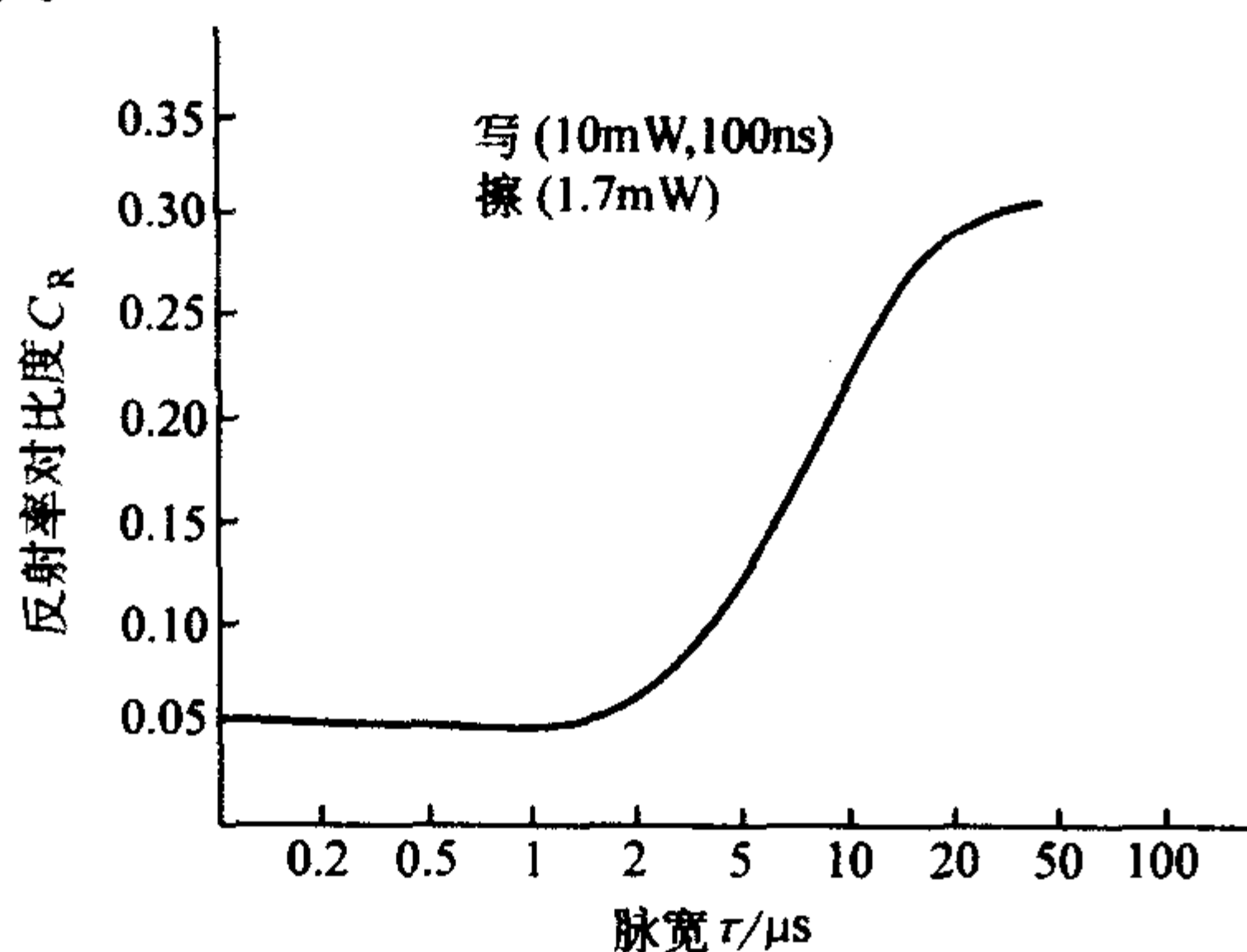


图 8.3-7 一种  $\text{Te-Se-In}$  薄膜的反射率对比度与擦除激光脉冲宽度的关系

可以看出, 虽然其反射率对比度能达到 25% 以上, 但擦除时间太长 (10 μs), 擦除功率太低 (1.7 mW), 不能满足实用化的要求。

### 2.3 擦除速度和稳定性

激光引起非晶态薄膜材料的晶化转变既可以用于一次写入光存储, 也可以用于可擦重写光存储, 但在两者中的作用是相反的: 在前者中用于写入, 在后者中则是用于擦除。可擦重写光存储中使用非晶化过程进行写入。材料的晶化速度决定了可擦重写光存储的擦除速度, 从而决定光存储系统的数据传输速率。一般而言, 与非晶化过程相比, 晶化过程所需要的时间较长, 这给高速光存储带来了困难。另一方面, 写入点在常温下的稳定性决定了记录信息的寿命 (一般要求在 10 年以上), 如果材料的晶化温度太低, 其在室温下的稳定性就成问题。因此, 一个理想的相变材料既要有较高的晶化温度和晶化速度, 又要有较高的室温稳定性。但这两者往往是相互矛盾的。通过晶化动力学分析和实验研究, 可以找出两者都能兼顾的实用化相变光存储材料。

根据 Johnson - Mehl - Avrami 等温晶化转变动力学方程:

$$X = 1 - \exp [ - (\nu t)^n ] \quad (8.3-8)$$

式中,  $X$  为晶化体积分数;  $t$  为时间;  $n$  是与晶化反应机理有关的时间指数,  $\nu$  是晶化反应速度:

$$\nu = \nu_0 \exp \left[ - \frac{E_a}{k_B T} \right] \quad (8.3-9)$$

式中,  $\nu_0$  为频率因子;  $E_a$  为结晶活化能;  $k_B$  为 Boltzmann 常数;  $T$  为温度。

由式 (8.3-8) 和式 (8.3-9) 可得:

$$n \ln \nu_0 - n \frac{E_a}{k_B T} + n \ln t = \ln [ - \ln (1 - X) ] \quad (8.3-10)$$

将式 (8.3-10) 整理后得:

$$\ln \nu_0 = n^{-1} \ln [ - \ln (1 - X) ] + \left( \frac{E_a}{k_B T} \right) - \ln t \quad (8.3-11)$$

给定  $X$ ,  $T$ ,  $t$  和  $n$ , 可由式 (8.3-11) 导出  $\ln \nu_0 - E_a$  关系曲线。

考虑最简单的情况: 假设结晶呈一维生长, 即  $n = 2$ , 并假设材料在 200℃ ( $T = 473 \text{ K}$ ) 下于 0.5 μs ( $t = 0.5 \mu\text{s}$ ) 内完成了 99% 的晶化 ( $X = 0.99$ ), 我们得到:

$$\lg \nu_0 = 10.656 E_a + 6.633 \quad (8.3-12)$$

假设材料在室温下 ( $T = 293 \text{ K}$ ) 十年内 ( $t = 10 \text{ a}$ ) 仅发生 1% 的晶化 ( $X = 0.01$ ), 我们得到:

$$\lg \nu_0 = 17.200 E_a + 9.498 \quad (8.3-13)$$

根据式 (8.3-12) 和式 (8.3-13) 作  $\lg \nu_0 - E_a$  关系曲线, 如图 8.3-8 所示。两条曲线的交点是满足以上条件的最低晶化活化能。

结晶动力学理论和实验研究结果表明, 具有高熔点、高晶化活化能以及晶化时析出单一晶相 (不分相) 的材料一般具有快擦除和高稳定性特点。但如果材料熔点太高, 在非晶化时所需要的高温将引起材料挥发, 使薄膜产生针孔或使保护层发生不可逆变形, 致使写擦循环次数大为降低。因此, 在基于结晶动力学理论和实验研究结果对材料体系进行初选的基础上, 还需要通过对材料写/擦特性的研究最终选择具有合适的熔点和晶化活化能的材料体系。

此外, 从式 (8.3-8) 还可以导出:

$$\ln \ln [ (1 - X)^{-1} ] = n \ln t + n \ln \nu \quad (8.3-14)$$

通过测量在不同温度下材料的晶化体积分数随晶化时间的变化, 作出  $\ln \ln [ (1 - X)^{-1} ] - \ln t$  关系曲线, 可以求出  $n$  和  $\nu$  的数值:  $n$  就是曲线的斜率,  $\nu$  则由曲线在纵坐标上的截距和  $n$  的数值计算出。由  $n$  的数值可以判断晶化机理: 表面形核或体形核, 晶体是一维、二维或三维生长。由  $\nu$  的数据可以比较不同材料的晶化速度, 选出满足高速度光存储要求的材料体系。



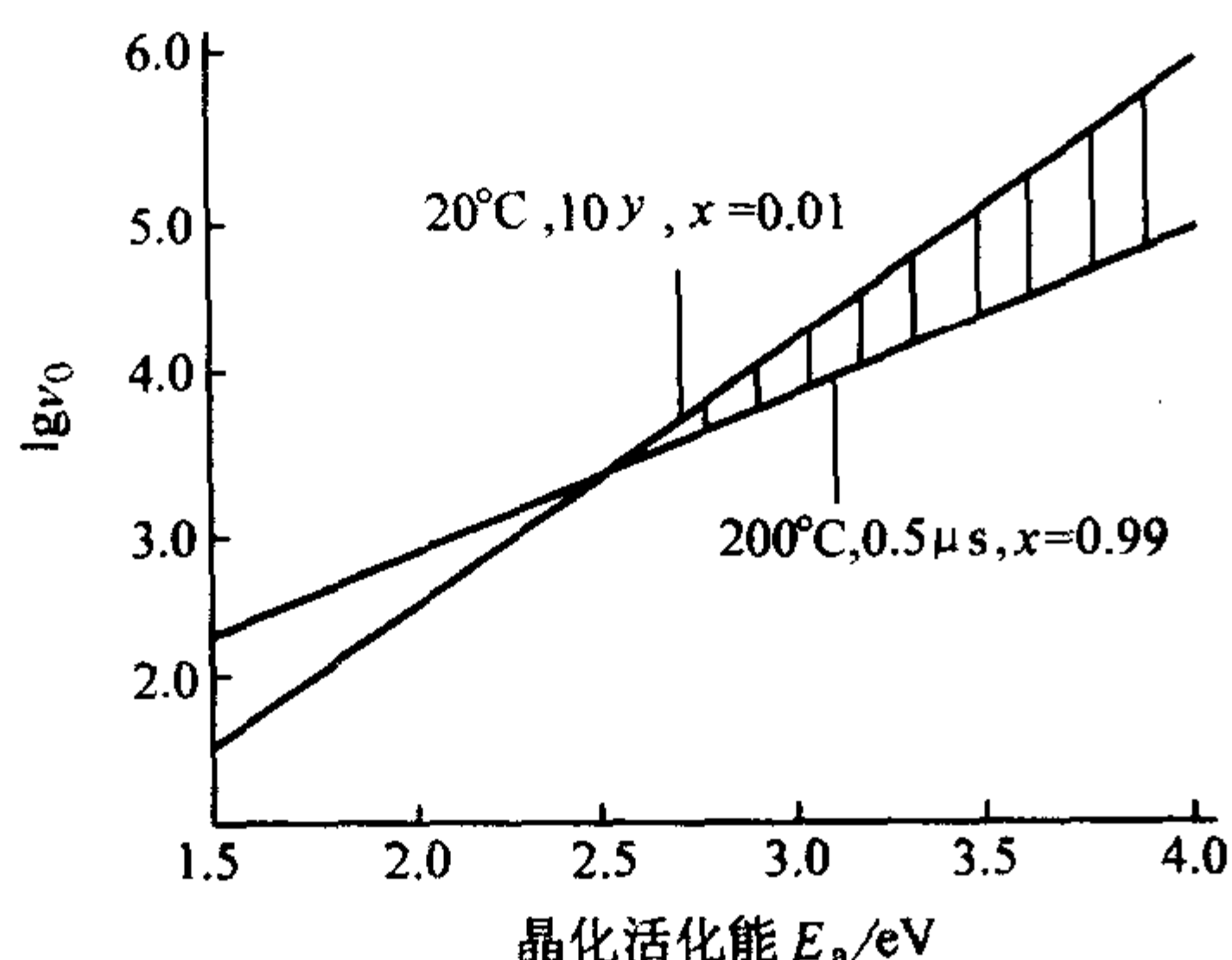


图 8.3-8 高温 (200°C) 和室温 (20°C) 条件下晶化速率与晶化活化能的关系曲线

对于非等温晶化过程, 如果升温速率恒定为  $\alpha = dT/dt$ , 即:  $T = T_0 + \alpha t$ ,  $t = (T - T_0) / \alpha$ 。这里,  $T_0$  为起始温度,  $T$  为经过时间  $t$  后的温度, 将等温 J-M-A (Johnson-Mehl-Avrami) 方程推广到非等温条件下, 得到修正的 J-M-A 方程:

$$X = 1 - \exp \left\{ - \left[ \nu (T - T_0) / \alpha \right]^n \right\} \quad (8.3-15)$$

对式 (8.3-15) 取两次对数, 得到:

$$\ln \ln \left[ (1 - X)^{-1} \right] = n \ln \nu (T - T_0) - n \ln \alpha \quad (8.3-16)$$

根据 Arrhenius 方程, 很容易推导出:

$$\ln (T_p^2 / \alpha) = \ln (E_a / k_B) - \ln \nu_0 + (E_a / k_B) T_p^{-1} \quad (8.3-17)$$

式中,  $T_p$  为结晶放热峰值温度。通过差示扫描量热法 (Differential Scanning Calorimetry) 研究不同升温速率 ( $\alpha$ ) 下结晶放热峰值温度 ( $T_p$ ) 的变化 (在此温度下晶化体积分数达到一个定值  $X_p$ ), 作  $\ln (T_p^2 / \alpha) - T_p^{-1}$  关系曲线, 是一条斜率为  $E_a / k_B$ , 截距为  $\ln (E_a / k_B)^{-1} \ln \nu_0$  的直线。据此可求出晶化活化能  $E_a$  和频率因子  $\nu_0$ 。

图 8.3-9 给出了不同升温速率下两种非晶态薄膜粉末的 DSC 测试结果。图 8.3-10 则是基于这些实验结果作出的  $\ln (T_p^2 / \alpha) - T_p^{-1}$  关系曲线。

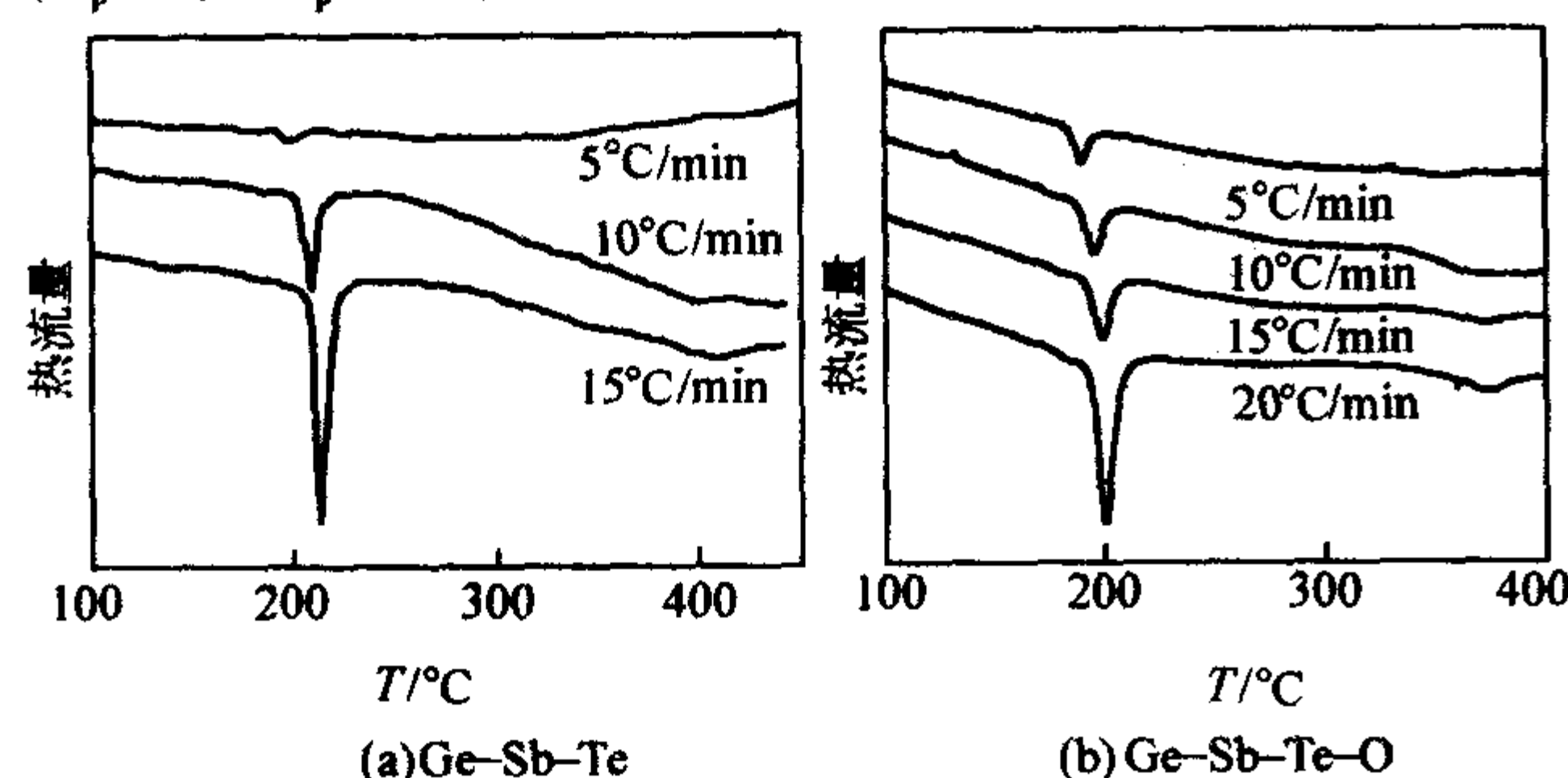


图 8.3-9 不同加热速率下 Ge-Sb-Te (a) 和 Ge-Sb-Te-O 薄膜的 DSC 曲线

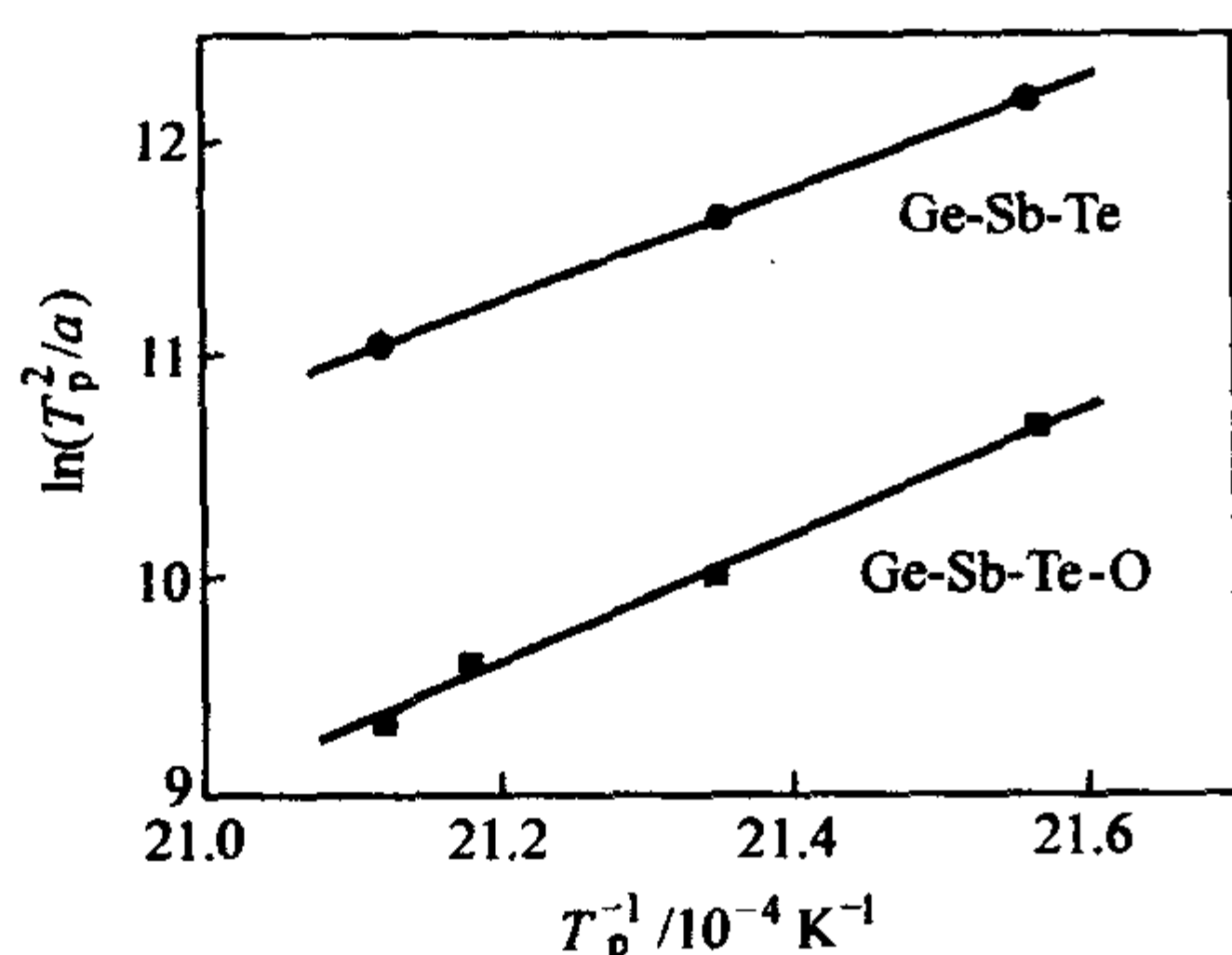


图 8.3-10 Ge-Sb-Te-O 和 Ge-Sb-Te 薄膜的  $\ln (T_p^2 / \alpha) - T_p^{-1}$  关系

## 2.4 写/擦循环性能

相变光盘的写/擦循环性能包括写/擦循环次数和擦除率两个方面。写/擦循环次数越高光盘的使用寿命越长, 擦除率越高说明擦除得越干净, 写/擦循环次数也会越高。

### 2.4.1 写/擦循环次数

相变材料在反复写/擦操作到一定次数后, 性能会严重下降以致失效。特别是在高密度光存储情况下, 光盘的写/擦循环性能的劣化速度更快。影响写/擦循环次数的因素有: 由元素偏析引起记录膜组成的变化; 记录膜的流动引起的膜厚变化; 各层之间界面性质的劣化以及基板表面的变形。

解决偏析问题的最有效途径是尽量选用符合化学计量比的化合物作为记录材料。例如  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  已被成功用做可擦 DVD 光盘的记录层材料。

解决膜厚变化问题的办法主要有: 添加氮, 添加高熔点成分和改变光盘的膜层结构。

1) 添加氮 在相变光盘中掺杂氮能大大改善记录性质。氮以氮化物如  $\text{Ge-N}$ 、 $\text{Sb-N}$  和  $\text{Te-N}$  的形式存在于记录层中, 这些氮化物倾向于聚集在颗粒边界和形成包裹晶态颗粒的包裹物。记录时, 氮化物包裹物以固态形式存在 ( $\text{Ge-Sb-Te}$  微晶颗粒熔点为  $600^\circ\text{C}$ , 低于氮化物的熔点), 极大地抑制了记录膜内的物质流动。氮含量 (摩尔分数) 为 2%~3% 时有较好的擦除性能, 氮含量 (摩尔分数) 为 2.7% 时写/擦循环次数达到最大值  $8 \times 10^5$  次。氮含量 (摩尔分数) 为 0~2% 时, 擦除率从 19 dB 增大到 26 dB, 并在氮含量 (摩尔分数) 为 2%~3% 时达到饱和。

2) 添加高熔点成分 添加光学常数 ( $n$ ,  $k$ ) 与记录膜相近的高熔点成分, 能有效抑制记录膜的流动。由于添加成分熔点比相变记录膜材料高很多, 记录时不会溶解, 从而阻止记录膜的流动。而且, 由于光学常数相近, 在界面上不致引起导致噪声变大的光散射。

例如,  $\text{Ge-Sb-Te}$  相变材料中掺入高熔点物质  $\text{Cr-Te}$  得到  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{-Cr}_4\text{Te}_3$  系统。非晶态  $\text{Cr-Te}$  复折射率为  $4.1-i1.6$ , 近似于非晶态  $\text{Ge-Sb-Te}$  材料的复折射率 ( $4.5-i1.1$ ), 但前者熔点高出后者  $200^\circ\text{C}$ 。写/擦过程中, 由于  $\text{Cr-Te}$  熔点高不易溶化, 抑制了物质流动。在波长为  $780\text{ nm}$ 、擦除功率为  $6\text{ mW}$ 、写入功率为  $12\text{ mW}$ 、线速度为  $8\text{ m/s}$  时, 载噪比约为 50 dB, 写/擦循环次数可达  $2 \times 10^4$  次。

3) 改变光盘的膜层结构 氮化物,  $\text{SiC}$  和  $\text{SiO}_2$  等附加层的应用也能抑制记录膜材料的流动, 从而改善写/擦循环性能。

附加氮化物层提高写/擦循环能力与材料晶化速度的改善有关。氮化物附加层不仅增大了结晶速度而且改变了结晶曲线形状, 提高了光盘的写/擦循环性能。高速结晶是相变光盘能得到高擦除速率的决定因素。不加氮化物附加层的光盘的晶化与时间呈线性关系, 而有氮化物附加层的光盘晶化与时间的关系曲线上经过一个时间阈值后才开始有陡峭的增加。

附加  $\text{SiC}$  层也能提高光盘性能。普通光盘中,  $\text{Ge-Sb-Te}/\text{ZnS-SiO}_2$  界面成核速率小于  $\text{Ge-Sb-Te}$  体内成核速率, 而附加  $\text{SiC}$  层后改变了这种情况。因为  $\text{SiC}$  的熔点高且刚性好, 作为界面层能抑制原子扩散,  $\text{Ge-Sb-Te}/\text{SiC}$  界面成核速率比  $\text{Ge-Sb-Te}/\text{ZnS-SiO}_2$  界面高许多。一种相变光盘多层膜结构为:  $\text{PC}/\text{ZnS-SiO}_2/\text{SiC}/\text{Ge-Sb-Te}/\text{SiC}/\text{ZnS-SiO}_2/\text{Al-alloy}$ , 波长为  $658\text{ nm}$ 、NA 为 0.60, 记录膜厚度为  $27\text{ nm}$  时, 完全擦除时间为  $26\text{ ns}$ , 数据传输速率为  $42.5\text{ Mbit/s}$ ,  $1.2 \times 10^6$  次写/擦循环后, 抖动 (jitter) 值小于 13%。可见, 这种多层膜结构光盘的结晶时间短、灵敏度高且写/擦循环性能好。

含有  $\text{SiO}_2$  附加层的光盘结构为:  $\text{PC}/\text{ZnS-SiO}_2/\text{Ge-Te}$



$\text{Sb}_2\text{Te}_3$ - $\text{Sb}/\text{ZnS}-\text{SiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Al}$ , 各层厚度分别为 150 nm、20 nm、5 nm、25 nm、120 nm。普通光盘保护层的热畸变导致相变光盘膜层中发生物质流动现象, 使膜层厚度变化进而使光盘的抖动性能恶化。使用上述光盘结构, 由于  $\text{SiO}_2$  线胀系数小 ( $5.4 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ ),  $\text{SiO}_2$  附加层能调节光盘层间的热平衡, 减少热畸变, 有效地抑制物质流动现象。据报道, 当写/擦循环次数为  $10^6$  时, 记录轨道没有严重破坏, 抖动值小于 50%。

此外, 增大铝合金反射层的厚度, 采用低线胀系数材料 (例如  $\text{SiO}_2$ ) 作为上电解质层, 亦能收到明显的效果。

#### 2.4.2 擦除率

可擦重写相变光存储中, 写入新信号时很难把老信号完全擦除, 总有一定的残留。老信号的擦除程度称为擦除率, 以 dB 表示, 引起擦除残留的原因如下。

- 1) 记录斑点擦除时晶化不完全。
- 2) 经过反复写/擦操作后材料结晶的尺寸与初始晶态薄膜中结晶尺寸相比发生了变化, 因此反射率也发生了变化。
- 3) 记录斑点范围内光吸收不均匀, 主要是内部和边缘上光的吸收性能不一致。

材料本身的不同相变机制是决定擦除率的内在因素。一般地, 如果材料的结晶过程是由晶核形成速度控制的 (即结晶成长速度大于晶核形成速度), 擦除后所形成的晶体尺寸会比较均匀, 就能擦除得比较彻底, 即擦除率高。反之, 如果材料的结晶过程是由结晶成长速度控制的 (即结晶成长速度小于晶核形成速度), 擦除后所形成的晶体尺寸差别就较大, 擦除残留比较大, 即擦除率低。当然, 写/擦条件 (激光波长, 功率和脉冲宽度) 的正确选择是获得满意擦除率的外部条件。

### 3 重要的相变光存储材料体系

Ovshinsky 等人最早提出了相变光存储概念, 于 20 世纪 70 年代报道了 Te 基合金用于可擦相变光存储的可能性。此后, 研究者推出了一批具有可逆光存储性能的相变材料, 主要是一些半导体材料, 如 Te 基、Se 基和 In-Sb 基合金等。其中 Te 基合金引起了越来越大的研究兴趣, 成为一类最有发展前途的可擦相变光存储材料。二元 Te 基合金主要有 Te-Ge、Te-Sn、Sb-Te 等, 三元 Te 基合金主要是 Ge-Sb-Te 三元化合物。Se 基合金主要是  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  二元合金和 Sb-Se-Bi 三元合金。InSb 基合金中主要是 In-Ag-Sb-Te 四元合金。目前无机相变光存储材料研究最多的是 Ge-Sb-Te 三元化合物和 In-Ag-Sb-Te 四元合金。

#### 3.1 Ge-Sb-Te 三元化合物

Ge-Te-Sb 材料的相变机制为非晶相和亚稳相 (FCC) 之间的转变。在它们的结晶过程中晶核形成速度大于晶体长大速度, 因此其晶化过程是由晶体长大过程控制的。这种材料的突出优点是写、擦速度都非常快, 反复写/擦次数高, 而且信息读出的稳定性好, 能用于相变光盘高速直接重写并显著提高相变光盘的数据传输速率, 是目前相变光盘材料中研究得最为充分的一类, 也是目前综合性能最好的相变光存储材料, 已被成功的应用于可擦 DVD 光盘, 如 DVD-RW, DVD+RW, DVD-RAM。这种材料是网络状共价键 Ge-Sb-Te 三元化合物, 根据实际需要可以添加其他元素以进一步优化和调控其光存储性能, 满足不同的应用要求。

一个能实现快速晶化的材料, 其晶化过程不可能由扩散控制的, 这就要求材料的晶态和非晶态的化学组成相同。只有那些符合化学计量比的化合物 (而不是混合物) 才能满足这个要求。Ge-Sb-Te 系统符合化学计量比的化合物具有

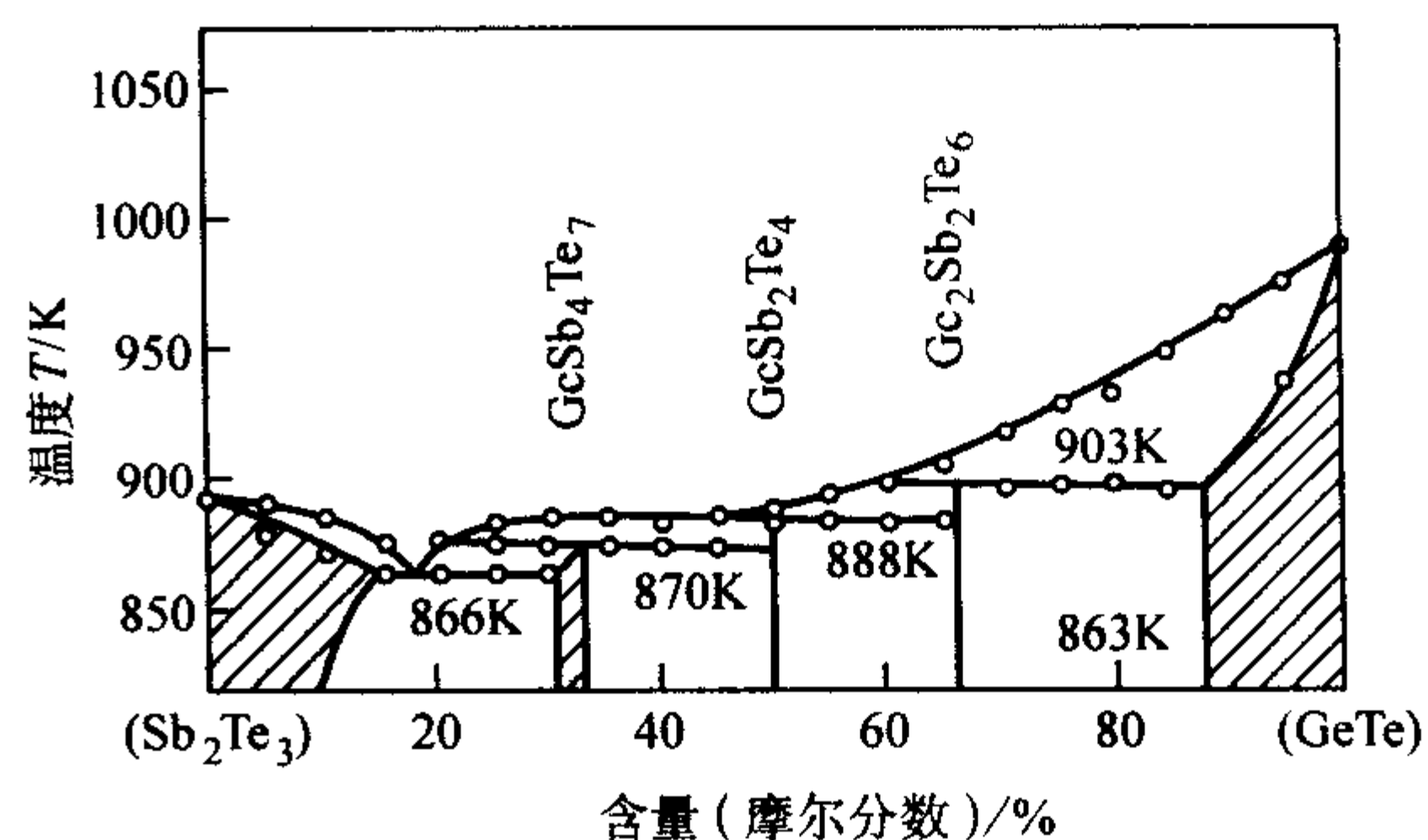


图 8.3-11 Ge-Sb-Te 三元系统的相图

优良的光存储性能。如图 8.3-11 中所示, 这些化合物有  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ,  $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$ 。它们可以看成是由 GeTe 和  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  按不同整数比组成的:  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  由 GeTe 和  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  按 1:1 组成,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  由两份 GeTe 和一份  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  组成, 而  $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$  则由一份 GeTe 和两份  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  组成。GeTe 的结晶温度高, 因此作为信息写入态的非晶态的稳定性高, 而且它能在很短的时间内 (小于 30 ns) 完成晶化, 也就是说擦除速度很快。但缺点是结晶时体积收缩大, 导致薄膜开裂; 材料组成对晶化速度的影响非常大, 难以控制; 光吸收系数小且抗氧化性差。 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  的结晶速度慢, 结晶时间达数微秒, 但薄膜结晶时不易发生开裂。Ge-Sb-Te 系材料的性质则是 GeTe 和  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  性质的择优组合, 兼顾了两者的优点。图 8.3-12 给出了 Ge-Sb-Te 系统材料的结晶温度与组成的关系。图 8.3-13 则给出了能使三种化合物材料晶化的激光脉冲最小宽度。

但是, 如果所用材料的晶化速度过快, 往往在记录 (非晶化) 过程中材料就发生部分结晶。材料从熔融状态冷却的过程中, 结晶会首先在熔融区边缘发生并向中心推进, 使得记录的信息斑点缩小, 读出信号强度下降。因此, 在实际应用中往往要设法适当降低材料的晶化速度。我们知道, 处于相图中 GeTe 和  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  连线上的上述三种化合物的结晶速度极快, 而组成偏离连线的材料结晶速度变慢, 这是因为过量的 Sb 或 Te 的析出因其原子的长程扩散使结晶时间延长。这就给我们提供了一个新的可能性: 通过改变材料某一成分的含量来获得合乎实用的晶化速度。例如, 在  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  中将 Sb 含量增加 3%~5%, 其他两个元素的含量作相应的减少, 得到材料的晶化时间为 60~90 ns。然而, 如果增加 Te 的含量, 不但写入过程不希望发生的结晶速度不会有明显地降低, 用于擦除的结晶速度却大幅度降低。结果, 写入性能没有任何改善, 擦除却变得更加困难。所以, 用高 Te 含量的材料达不到读出信号强度大且残留小的存储效果。此外, 添加适当的第四元素也能达到调控 Ge-Sb-Te 化合物结晶速度的目的。Ti, Ag, Co, Pd 等元素之一或 Ti 和 Ag 一起掺入, 都能提高结晶温度和适度降低结晶速度。

早期对  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$  薄膜的示差扫描 (DSC) 研究, 得到了关于 Ge-Sb-Te 材料的结晶产物的有意义的结果。在加热过程中  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$  薄膜的 DSC 曲线上出现两个放热峰, 一个在 160℃左右, 另一个在 200℃左右, 视加热速度的不同而稍有差别。X 射线分析表明, 第一个放热峰对应的晶化产物是面心立方 (FCC)  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$  晶体, 第二个放热峰对应的是六方晶系 (Hex) 的  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$  晶体, 这两种晶相的晶化活化能分别为 1.93 eV 和 2.34 eV。当用激光辐照  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$  薄膜时发现, 即使激光功率高达 16 mW, 仍然只有 FCC 晶相生成。这就是说, 激光诱发的相变只在非晶态与 FCC 晶态间进行。



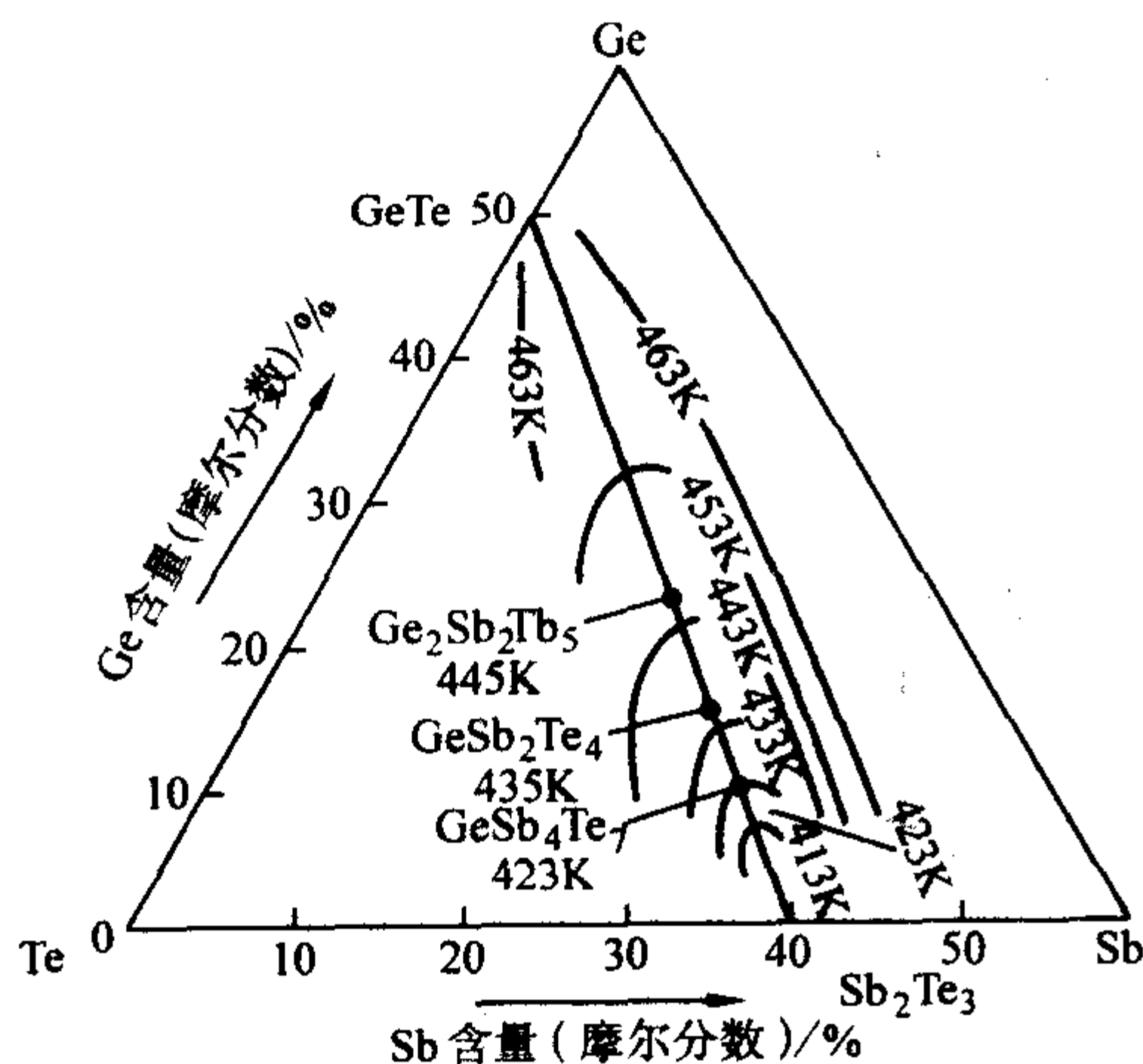


图 8.3-12 Ge-Sb-Te 的结晶温度与组成的关系

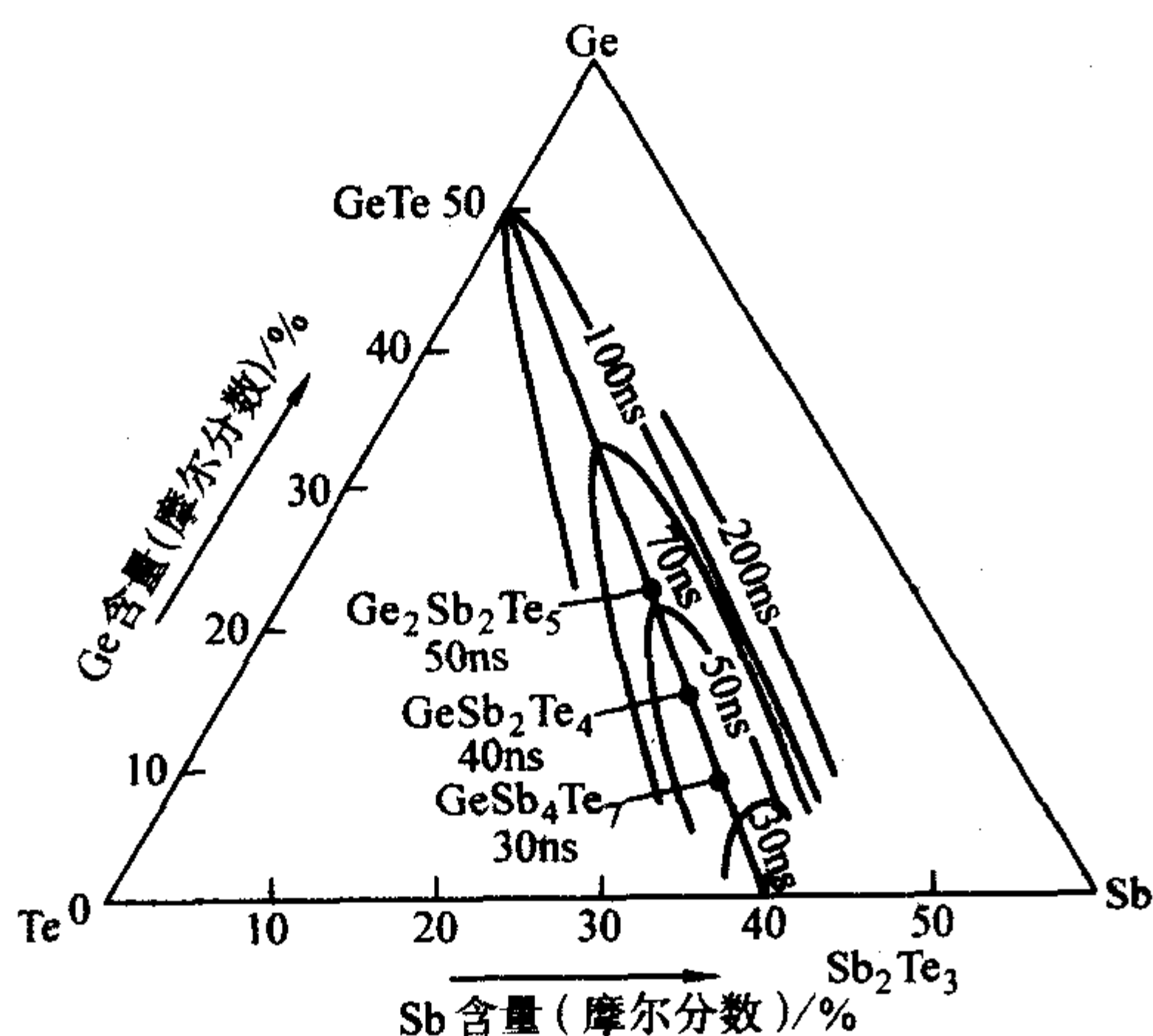
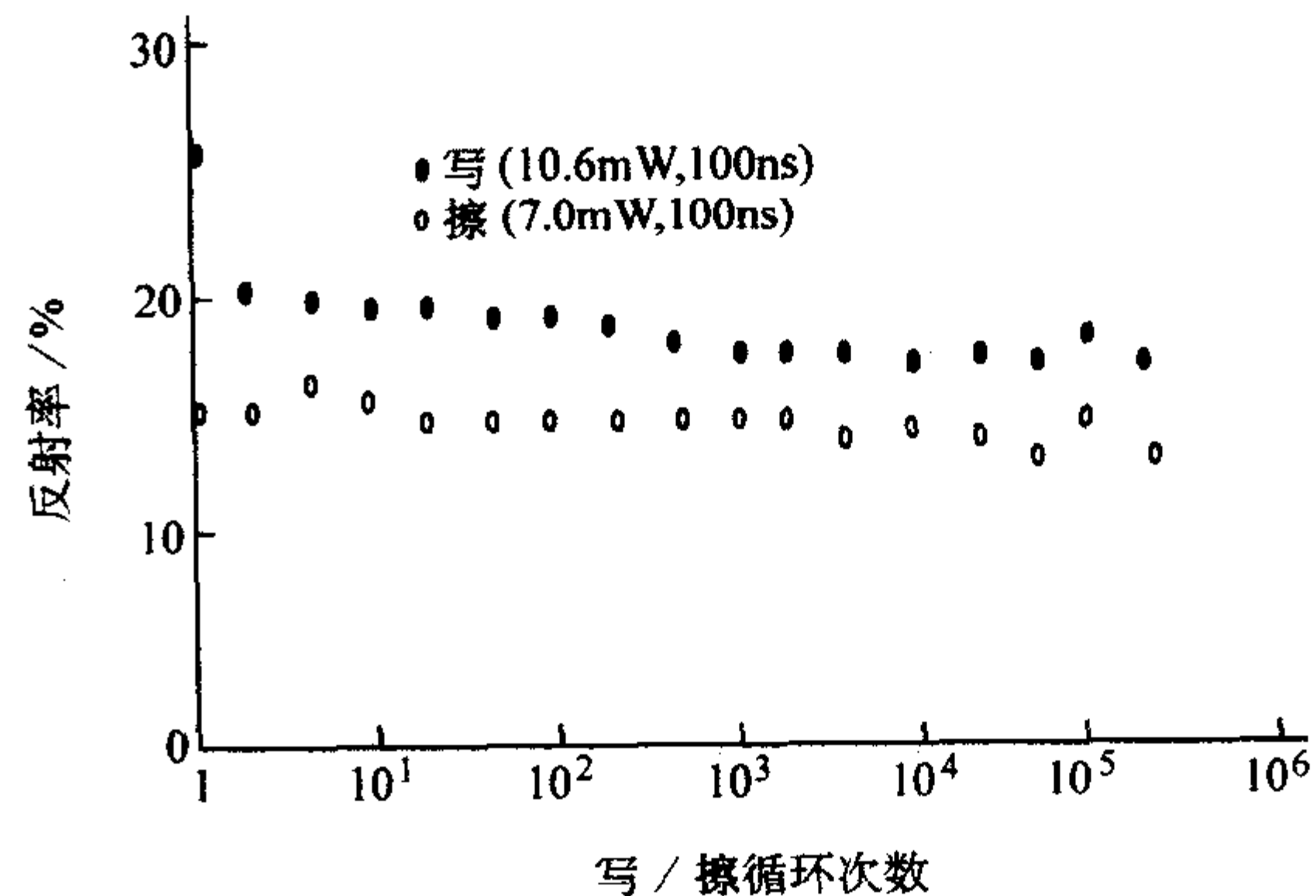


图 8.3-13 Ge-Sb-Te 的结晶时间与组成的关系

相变材料的这种 FCC 亚稳相形成有利于进行快速光存储。由非晶态转变成 FCC 晶相，原子无需进行长程扩散，所以结晶速度快。这种快速形成的亚稳相很可能是在特定条件下的唯一生成相。另一方面，从亚稳晶相到稳定晶相转变的活化能一般很高，所以利用亚稳相进行信息记录的稳定性是不成问题的。

利用亚稳相进行光存储的一个主要问题是：经过反复写/擦操作后，有可能引发少量稳定晶相的形成，引起噪声增大，载噪比下降，对比度降低，甚至写入和擦除的最佳功率和时间亦可能发生变化。研究表明，这是由于写/擦过程的积累效应引起了六方晶系  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$  晶体的形成，从而大大降低了相变速度和相变的彻底性。可通过添加其他元素来抑制稳定晶相的形成，例如向  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$  中掺入质量分数为 2%~4% 的 Ag。结果发现，在较低温度 (140℃) 下，只有 FCC  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$  晶相生成，当温度达到 200℃ 时，仍没有六方晶系的  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$  生成，而生成 FCC  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  相。这就是说，优先生成的 FCC  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  相抑制了六方相  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$  的形成，使得可逆相变只在非晶态和 FCC 相亚稳态之间进行，保证了相变的快速进行和反复写/擦的稳定性。以  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4:\text{Ag}$  为记录层制成的 CD-RW 光盘样盘在写/擦循环次数达到 30 万次时仍未见反射率对比度有明显下降，如图 8.3-14 所示。

另外，由于 FCC  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  的晶化温度比 FCC  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$  高，如果利用非晶态与 FCC  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  间的可逆相变进行记录和擦除，则记录信息的稳定性将得到进一步提高。

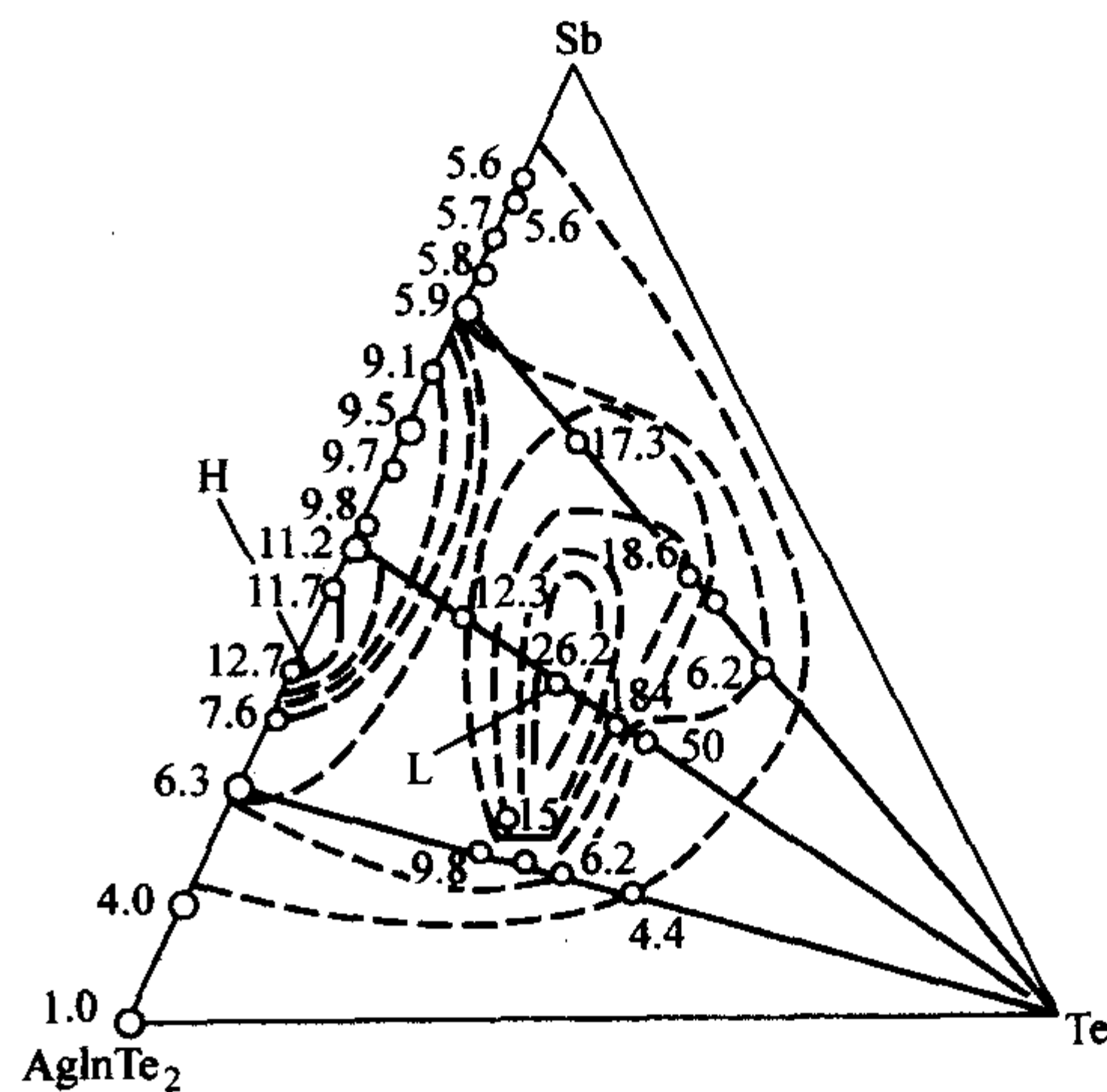
图 8.3-14  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4:\text{Ag}$  相变薄膜反射率随写/擦循环次数的变化

相变材料的这种 FCC 亚稳相的形成具有一定的普遍性。除了  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$  外，另有一些具有快速晶化特性的材料，其结晶态或是立方相或是在结晶初期形成的面心立方结构的亚稳相。前者如  $\text{GaSb}$ 、 $\text{InSb}$ 、 $\text{GeTe}$  等，后者如  $\text{GeTeSn}$ 、 $\text{TeSeSnAu}$  等。此外， $\text{Cu-Al}$ 、 $\text{Al-Ag}$  等合金材料的激光诱导相变也形成 FCC 亚稳相，作为相变光存储材料很有潜力。

### 3.2 In-Ag-Sb-Te 四元合金

In-Ag-Sb-Te 四元合金的特点是熔点低、写入灵敏度高、反射率对比度大。这种材料的薄膜在两种状态间发生相转变，一为非晶相，另一则为晶相和非晶相的混合物。晶相一般为立方相或六方相。两态转换时原子只需进行短程扩散，因此擦除率高。另外，由于晶粒细小，在写/擦循环中不会形成粗大的晶粒，因此噪声小。由于具有晶态反射率较高、写入功率较低及高擦除率等优点，这种材料已成为可擦重写 CD 光盘 (CD-RW) 的首选记录材料。

In-Ag-Sb-Te 系统相变材料是以三元合金  $\text{AgInTe}_2$  为基础发展而来的，其组成范围大致为  $\text{In}_{4-13}\text{Ag}_{8-13}\text{Sb}_{30-55}\text{Te}_{23-30}$ 。图 8.3-15 给出了  $\text{AgInTe}_2$ -Sb-Te 三角形组成图中不同材料成分相变前后的反射率差值，文中对两种不同组分的 In-Ag-Sb-Te 相变记录膜的性质进行了比较。组分为  $\text{In}_{14}\text{Ag}_9\text{Sb}_{40}\text{Te}_{37}$  的相变光盘有最佳的写/擦循环性能 ( $10^6$  次)，而组分为  $\text{In}_8\text{Ag}_8\text{Sb}_{38}\text{Te}_{46}$  的相变光盘对波长为 830 nm 的激光有较高的反射率差值 (26%)。





与 Ge-Sb-Te 相反, 这种 In-Ag-Sb-Te 合金材料的晶核形成速率小于晶体生长速率, 即它的晶化速度是由成核过程控制的, 因此擦除时残留非常低, 即擦除率高。同样, 如果擦除速度太快, 以至于写入过程中也会伴随有部分晶化(擦除)发生, 容易使记录斑点边缘析出晶体, 导致读出信号变小。加之由于记录斑点边缘的冷却速率有差别, 写入时边缘上发生的部分晶化不均匀, 导致记录斑点的形状不规则, 可能影响反复写/擦循环次数的提高。

对 In-Ag-Sb-Te 材料为记录介质的相变光盘的存储性能研究表明, 记录膜  $\text{In}_{11}\text{Ag}_{11}\text{Sb}_{35}\text{Te}_{23}$  的膜厚为 100 nm, 记录功率为 11 mW, 线速度为 7 m/s 时, 可以实现记录信号的完全擦除。记录膜为  $\text{In}_{13}\text{Ag}_8\text{Sb}_{49}\text{Te}_{30}$ , 膜厚为 100 nm, 介电膜层 I、II 厚度分别为 200 nm 和 150 nm, 反射层(Ag)厚度为 70 nm, 制成了多倍速的 In-Ag-Sb-Te 相变光盘。这种光盘具有高擦除率、低抖动值(jitter)及高载噪比, 并能进行  $10^6$  次以上写/擦循环。

In-Ag-Sb-Te 相变光盘具有很好的直接重写特性。这源于光盘的高调制度、高灵敏性、宽功率范围以及良好的可靠性。它们不仅能和现有 CD-ROM 兼容(高调制性), 而且将 CD-R 写入方法稍作改进, 即能用来刻录 In-Ag-Sb-Te 相变 CD-RW 光盘。

有人还发展了一种使用 In-Ag-Sb-Te 材料的 DVD-RW 系统, 能和 DVD-ROM、DVD-Video 及 DVD-Audio 兼容。其膜层结构类似于一般相变光盘: 介质膜为  $\text{ZnS-SiO}_2$ , 反射膜为 Al, 每层膜的厚度是综合考虑反射率、调制和热性质决定的。这种 DVD-RW 系统使用波长为 635 nm, 数值孔径为 0.6, 记录容量为 4 GB, 写/擦循环次数达到 1000 次以上。

掺杂第五种元素对 In-Ag-Sb-Te 系统相变光盘的性质有很大的影响。In-Ag-Sb-Te 相变光盘在 7 m/s 的线速度下有较好的擦除性, 在 1.4 m/s 的低线速度下擦除性较差。但在掺杂了摩尔分数为 0.5% 的 Ti 和 V 后, 在 1.4 m/s 的低线速度下可实现重写记录, 且表现出了较好的可擦除性。这是因为掺杂 Ti 和 V 很明显地延长了晶化时间从而保持了高擦除性。

### 3.3 其他相变光存储材料

#### 3.3.1 非化学计量氧化物 ( $\text{TeO}_x$ )

以非化学计量氧化物(又称次氧化物)作为光存储介质的研究起于 20 世纪 80 年代初, 先后研究了  $\text{TeO}_x$ 、 $\text{SbO}_x$ 、 $\text{GeO}_x$  等材料。但最有应用潜力, 因而研究得最深入的是  $\text{TeO}_x$ 。

研究发现  $\text{TeO}_x$  薄膜有较高的记录灵敏度和良好的记录稳定性, 尤以  $\text{TeO}_{1.1}$  薄膜为佳。为了克服  $\text{TeO}_x$  薄膜受到脉冲激光照射后响应迟缓的缺点(反射率和信噪比要几分钟才能达到最大饱和值), 在薄膜中掺入了 Pd, 使晶化时间缩短到 300 ns 以下。用含 Pd 的  $\text{TeO}_x$  薄膜作为光盘存储介质, 在旋转速度为 1200 r/min 条件下, 信噪比可达 56 dB, 误码率也小, 因此可用于快速存取系统。1998 年, 按照 DVD-RAM 的规格, 在以 Te-O-Pd ( $\text{Te}_{42}\text{O}_{46}\text{Pd}_{12}$ ) 为存储介质的可录双层光盘上, 以 10 mW 和 12 mW 的记录功率进行了单面 5.2 GB 的高密度记录。实验结果表明, Te-O-Pd 可用作高密度可录光盘存储介质。

除了 Pd 的掺入可以缩短  $\text{TeO}_x$  的结晶时间、增强存储介质的稳定性外, 还发现  $\text{TeO}_x$  中掺入 Ge 和 Sn 也能得到相同的效果, 同时使薄膜具有良好的可擦除性。在写入功率密度为  $6 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$  左右, 擦除功率密度为  $0.7 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$  条件下, 经过  $10^6$  写入/擦除循环后, 掺杂 Ge 和 Sn 的  $\text{TeO}_x$  薄膜光盘的信噪比仍高于 55 dB。

目前对  $\text{TeO}_x$  薄膜的存储机制存在两种不同的观点, 虽

然两种观点均认为薄膜是由 Te 分散在  $\text{TeO}_2$  非晶基体中形成的二元体系, 但对分散于薄膜中的 Te 颗粒所处的相态结构看法不同。一种观点认为, 初始沉积的  $\text{TeO}_x$  薄膜中的 Te 是以非晶态存在的, 激光辐射后薄膜光学特性的变化是由于薄膜中 Te 从非晶态到晶态的相转变引起的; 另一种观点则认为, 初始沉积的  $\text{TeO}_x$  薄膜中细粒的 Te 是以晶态存在的, 激光辐射后薄膜光学特性的变化是由 Te 晶粒的偏析及聚集态的变化引起的。

#### 3.3.2 二氧化钒 ( $\text{VO}_2$ )

关于  $\text{VO}_2$  用于相变光存储的研究报道始见于 1973 年。 $\text{VO}_2$  响应时间很短(小于 10 ns), 写入需要激光阈值较低且能进行直接写/擦/读。温度高于  $\text{VO}_2$  的相变温度(一般为  $68^\circ\text{C}$ )时,  $\text{VO}_2$  薄膜突发从半导体向金属的相变, 当温度降低时金属相又变回到半导体相。由于相变现象的发生, 薄膜的折射率及消光系数发生突变, 因而透过率及反射率也发生了突变。反应在电学性质上, 则是薄膜的导电性在发生半导体和金属间的相转变时呈现突变。

研究了用反应蒸镀法制备  $\text{VO}_2$  薄膜及其光记录性质。记录能量阈值为  $2 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ , 记录密度为 350 bits/mm。并用掺杂钨(W)的方法降低了相转变温度(降低范围:  $7 \sim 20^\circ\text{C}$ )。

$\text{Li}^+$  的掺杂能降低  $\text{VO}_2$  薄膜的相变温度, 而  $\text{Al}^{3+}$  的掺杂能使相变温度提高到  $72^\circ\text{C}$ 。利用磁控溅射方法制备的具有较高结晶率和均匀性的  $\text{VO}_2$  记录薄膜, 解决了  $\text{VO}_2$  薄膜制备比较困难的问题, 为  $\text{VO}_2$  薄膜的光存储应用打下了基础。

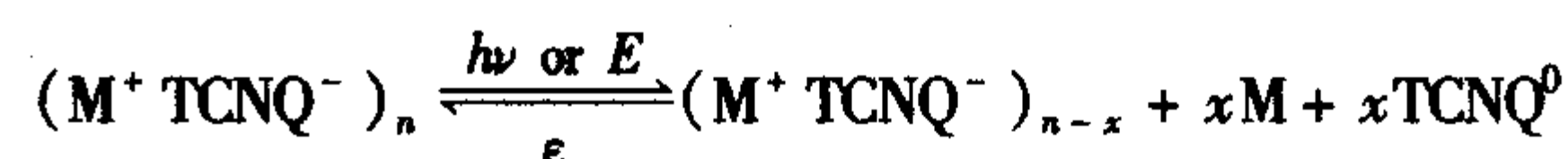
此外, 还有人用扫描隧道显微镜(STM)研究了钒酸盐材料的可擦重写超高密度存储性能。通过快速淬火制备非晶态钒酸盐, 在 537 K 温度下处理得到  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  晶体。用非晶钒酸盐薄层作存储介质, 通过 STM 脉冲电压使针尖处介质发生从非晶态到晶态的相变, 引起导电性能发生变化。当加载分别为 10 ms、5 ms、2 ms 和 1 ms 的 +4 V 脉冲电压时, 可以得到尺寸大约为 10 nm 的可擦重写记录斑点。

#### 3.3.3 有机可逆相变材料

##### (1) 电荷转移复合物 MTCNQ

MTCNQ 中, M 代表金属(如 Cu、Ag 等), TCNQ 是 7, 7, 8, 8-四氰基对苯醌二甲烷的英文名(7, 7, 8, 8-tetracyanoquinodimethane)缩写。此类电荷转移复合物响应速度快(ns 级)、双稳态可逆转变且其光学特性适于用短波长(蓝绿光)写入与擦除, 是新型短波长可擦重写光盘记录材料。

在光照( $h\nu$ )之下, MTCNQ 发生光致化学变化, 反应方程式如下:



只有当入射光的强度到达一定值(阈值)时, 正反应才能发生, 而只要提供一定的热源(直接加热, 或用激光作为热源)即可使逆反应发生。从  $\text{CuTCNQ}$  和  $\text{AgTCNQ}$  的转变阈值、吸收系数与入射光波长之间的关系可以推出, MTCNQ 的光致转变正反应不是由光的热效应引起的, 而与其在强电场下的转变现象相似, 光致转变阈值的大小和电子受体的吸电能力有关, 电子受体的吸电能力越强则阈值越大。这种材料初始态的性质和受体的还原电势也有关系, 比如: 以强吸电能力的电子受体(如  $\text{TCNQF}_4$ )所做的器件为记忆型(在此材料体系中当移去所加的电场后, 记录态能保持很长时间), 而以弱吸电能力的电子受体[如  $\text{TCNQ}^-(\text{OMe})_2$ ]所做的器件为阈值型(当移去所加的电场后, 材料立即返回初始态)。



MTCNQ 写入前后的透过光谱变化如图 8.3-16 和图 8.3-17 所示。

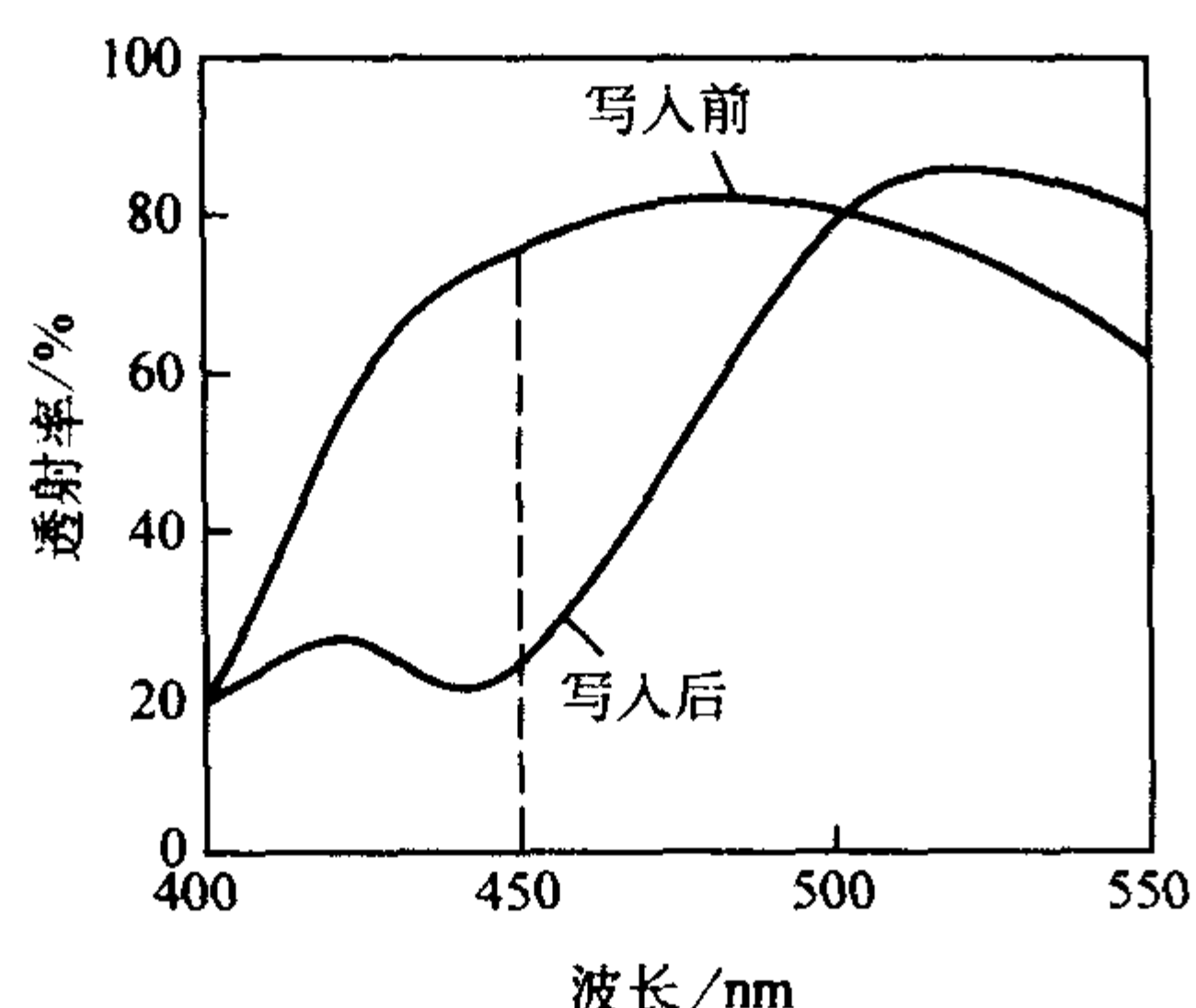


图 8.3-16 写入前后在 450 nm 附近的透过曲线

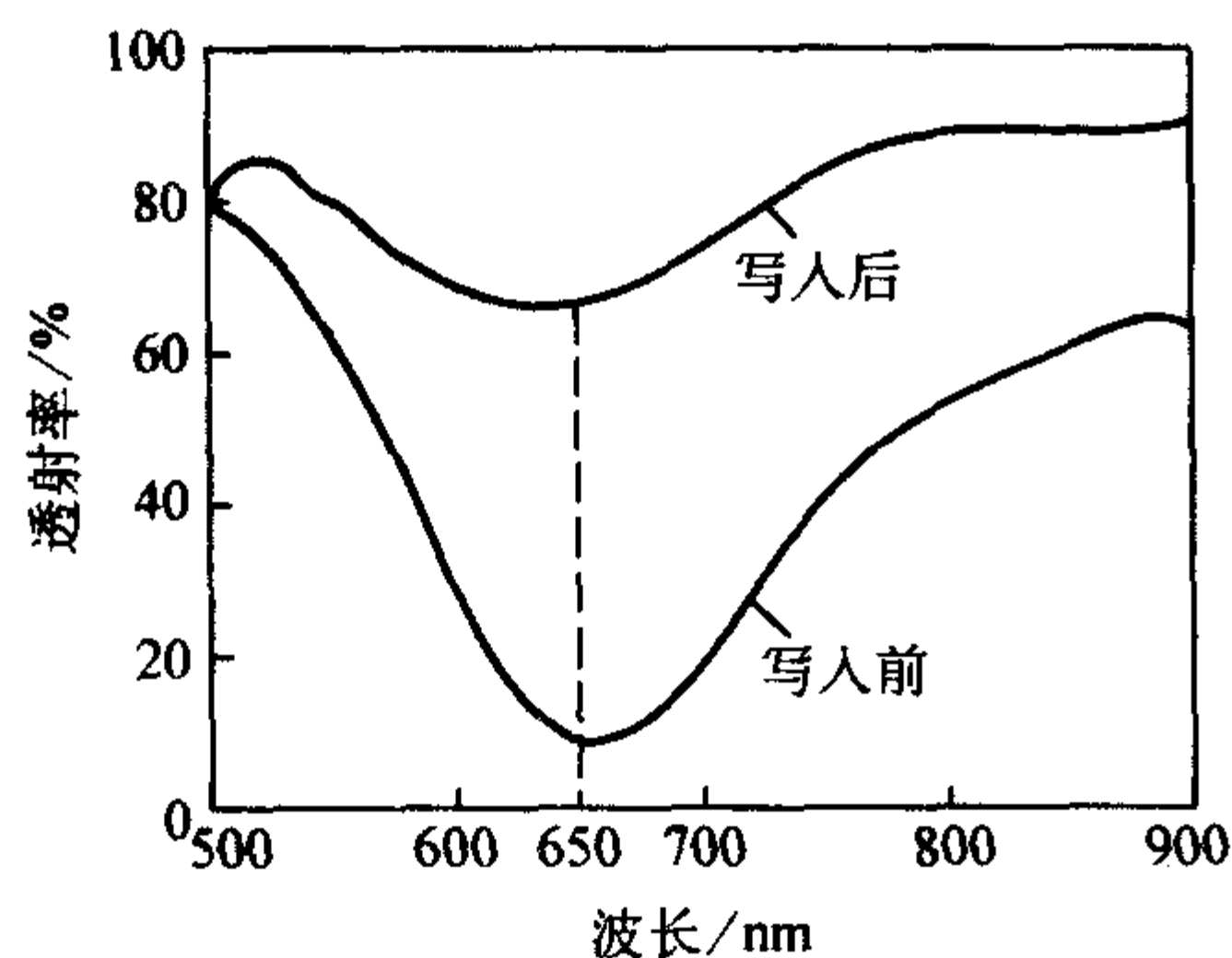


图 8.3-17 写入前后在 650 nm 附近的透过曲线

从图 8.3-17 可以看出，写入前后 MTCNQ 在红光区 (650 nm) 和蓝绿光区 (450 nm) 都有极佳的反射率对比度，不但能用于红光存储，而且能用于蓝绿光存储。

Shu Juping 等人采用物理气相沉积法制备了  $Ag_{1-x}TCNQ$  (一般  $x \leq 0.4$ ) 薄膜，并测试了其光存储性能。经过 1 000 次写/擦循环后的反射率对比度列于表 8.3-1。

表 8.3-1 激光功率和脉宽与  $Ag_{1-x}TCNQ$  薄膜反射率对比度的关系

| 激光功率/mW | 激光脉宽/ns | 反射率对比度/% |
|---------|---------|----------|
| 3.64    | 300     | 5        |
| 7.28    | 300     | 20       |
| 10.92   | 300     | 37       |
| 16.38   | 300     | 71       |
| 18.20   | 400     | 101      |
| 18.20   | 600     | 114      |
| 18.20   | 800     | 139      |
| 18.20   | 1 000   | 144      |

由表 8.3-1 的数据可见，MTCNQ 类电荷转移复合物具有优良的光存储性能。但是，由于无取代 MTCNQ 溶解性差，无法采用成本低、速度快、易于实用化的旋涂法制得质量符合光存储要求的薄膜，这极大地限制了 MTCNQ 类电荷转移复合物作为高密度可擦重写光存储介质的研究和应用。

通过在 TCNQ 醌环上引入适当的支链可以有效地改善其溶解性能，引入支链后这种 TCNQ 衍生物的金属复合物仍具有良好的光存储性能。图 8.3-18 是 MTCNQ 酯类衍生物薄膜

反射率对比度随写/擦循环次数的变化。

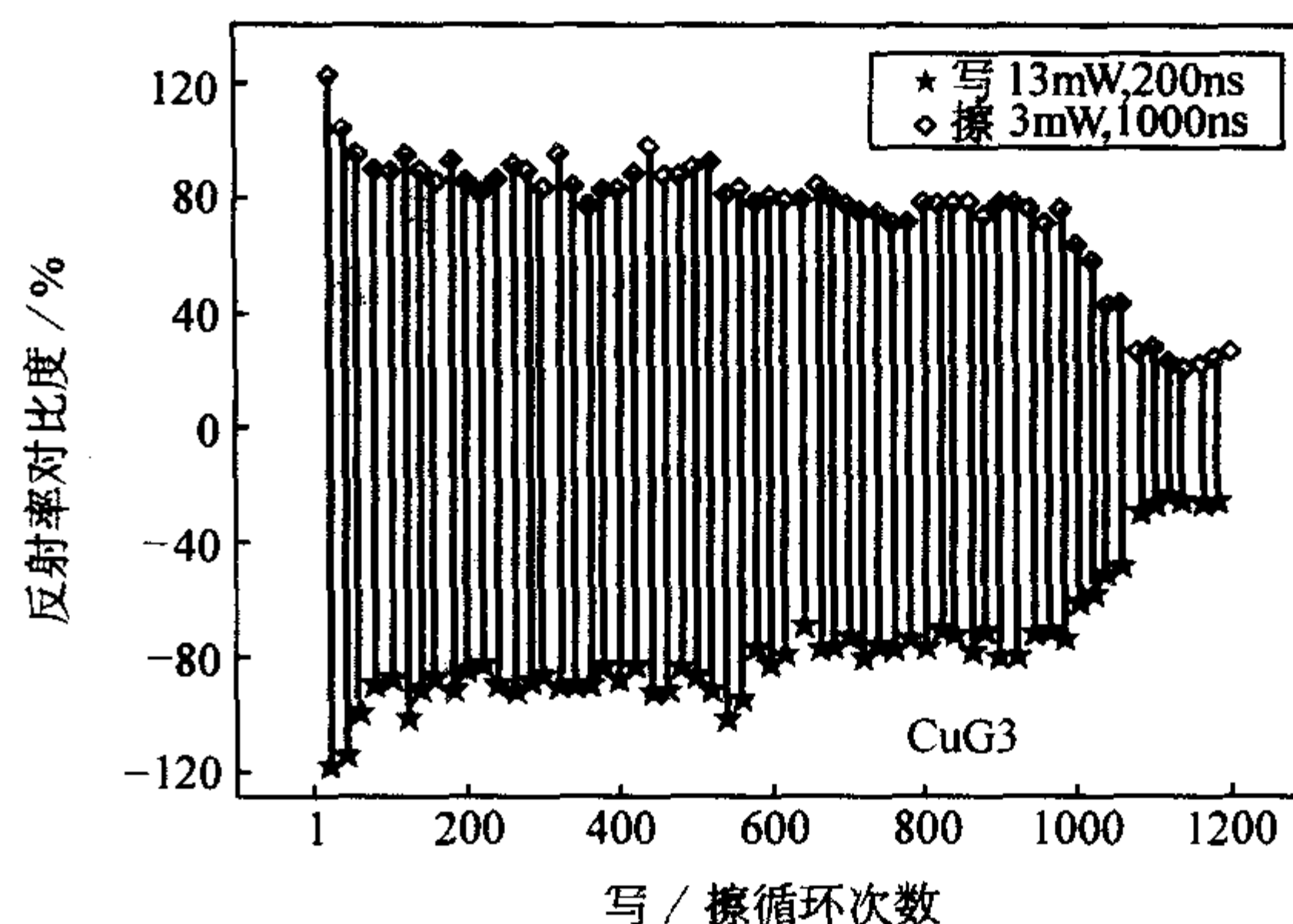


图 8.3-18 MTCNQ 酯类衍生物薄膜反射率对比度随写-擦循环次数的变化  
(写入功率 13 mW，写入脉宽 200 ns，  
擦除功率 3 mW，擦除脉宽 1 000 ns)

## (2) 金属酞菁化合物

由于酞菁环平面的共轭  $\pi-\pi^*$  电子跃迁及其在近红外区域有很强的吸收，酞菁类有机化合物具有优异的热稳定性和化学稳定性，很早就有用于光存储可能性的研究。近年来的研究发现了酞菁 LB 薄膜的相变过程，并成功地将其用于可擦光存储。对四新戊氧基酞菁锌 (TNPPcZn) LB 膜进行热处理，其分子在无序单体和有序的二聚体之间发生可逆相变。上述过程可循环进行，当写入功率为 17.0 mW，脉宽为 20 ns，擦除功率 15.4 mW，脉宽 500 ns 时，实现了 20 次的写/擦循环。

最近，在 TNPPcZn 旋涂膜中也发现了类似的相变过程。四新戊氧基酞菁锌旋涂膜的吸收光谱的温度特征表明，随着温度的升高，酞菁分子由单体逐渐转变为聚集体，当温度升高到 400℃ 时，聚集体重新向单体转变，在以 10 mW，500 ns 写入，7.5 mW，1 500 ns 擦除的条件下实现了 35 次写/擦循环，反射率对比度在 -20% ~ +20% 之间波动。对此类金属酞菁记录和擦除机理开展更加透彻的研究，优化光盘的膜层结构，有望提高其写/擦循环次数，改善光存储性能。

## 4 相变光存储材料的掺杂改性

为了改善相变材料的光存储性能，向材料中适当地掺杂另外一些元素是重要的研究课题之一。在硫系相变光存储材料中掺杂高熔点金属元素和某些气体元素 (例如  $N_2$  和  $O_2$ )，可以明显改善相变光盘的擦除性能、室温稳定性和写/擦循环性能。

### 4.1 掺杂金属元素

非晶态的生成与临界冷却速率 ( $R_c$ ) 有关，某一熔体的冷却速度一旦低于相应的  $R_c$  值，晶化将大规模地进行。将具有高的临界冷却速率的元素掺入相变记录膜后能加快相变材料的晶化 (擦除) 速度。根据  $R_c$  值能估计各种元素掺杂后对记录膜的擦除性能的影响，这对于相变光存储材料的研究开发具有重要作用。

例如，早期对 In-Se 合金材料的研究表明，以 Se 为主成分的材料对长波长 (例如 780 ~ 830 nm) 光吸收系数很低，用做光盘记录材料时往往通过增加膜厚来提高光吸收。但膜厚增加使得冷却速度下降，写入过程中斑点内发生部分晶化现象，记录斑点的形状易发生畸变。膜厚增加还引起厚度方向上温差增大，易引起擦除残留。适当引入第三甚至第四组分可以大大提高晶化速度，使其成为可进行单光束直接重写



的材料。如表 8.3-2 所示, In-Se 二元合金的擦除时间达 2  $\mu$ s 以上, 引入 Pb 使擦除时间降低到 0.3  $\mu$ s, 进一步引入 Cu 和 Co, 使晶化温度大大升高, 晶化活化能大幅度上升, 而擦除时间则保持在相近水平上。

表 8.3-2 添加铅 (Pb) 和铜 (Cu) 或钴 (Co) 对 In-Se 薄膜的晶化温度 ( $T_c$ ), 晶化活化能 ( $E_a$ ) 以及擦除时间 ( $t_e$ ) 的影响

| 成分                   | In <sub>58</sub> Se <sub>42</sub> | In <sub>58</sub> Se <sub>29</sub> Pb <sub>13</sub> | In <sub>58</sub> Se <sub>23</sub> Pb <sub>11</sub> Cu <sub>8</sub> | In <sub>58</sub> Se <sub>23</sub> Pb <sub>11</sub> Co <sub>8</sub> |
|----------------------|-----------------------------------|--|--|--|
| $T_c/^\circ\text{C}$ | 140                               | 150  | 260  | 300  |
| $E_a/\text{eV}$      | 1.20                              | 1.61   | 2.90   | 3.64   |
| $t_e/\mu\text{s}$    | > 2                               | 0.3  | 0.4  | 0.4  |

根据现有热力学数据, 分析和归纳了这些元素的临界冷却速率和约化温度 ( $T_g/T_m$ , 玻璃转变温度与熔点之比) 之间的关系, 发现掺入一些  $R_c$  和  $T_g/T_m$  处在一定范围的元素能够改善材料的擦除性能和稳定性, 例如 Sb、Ag、Cu、Co、Pb 等。这些元素的  $T_g/T_m$  均在 0.2 左右, 临界冷却速度在  $10^9 \sim 10^{10}$  K/s 之间, 如图 8.3-19 所示。处于这一范围的元素还有 Tl、Fe、Ni、Au 和 Bi, 预计这些元素的引入也会大大提高晶化温度和晶化活化能、改善擦除性能。前已述及, Ge-Sb-Te 中掺入高熔点物质 Cr-Te, 抑制了薄膜中的物质流动, 改善了薄膜的写擦循环性能。以下简要介绍掺杂 Ag、Sn、V、Ti 等元素的作用。

4.1.1 掺杂 Ag

Ge-Sb-Te 光盘材料中掺杂少量 Ag, 对提高调制度、降低写入功率有利。例如, 在  $\text{Ge}_{29}\text{Sb}_{23}\text{Te}_{48}$  膜中掺杂 Ag 后得到  $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{16}\text{Te}_{49}\text{Ag}_9$  膜, 在合理设计膜系后, 当写入功率为 23 mW 时调制度可达 54%。Ge-Sb-Te 光盘材料中掺杂  $x_{\text{Ag}}$  为 21% 时, 非晶态折射率减小, 晶态折射率增加, 非晶态、晶态消光系数都降低, 能使结晶温度达到 200 $^\circ\text{C}$ , 提高了写/擦循环次数。

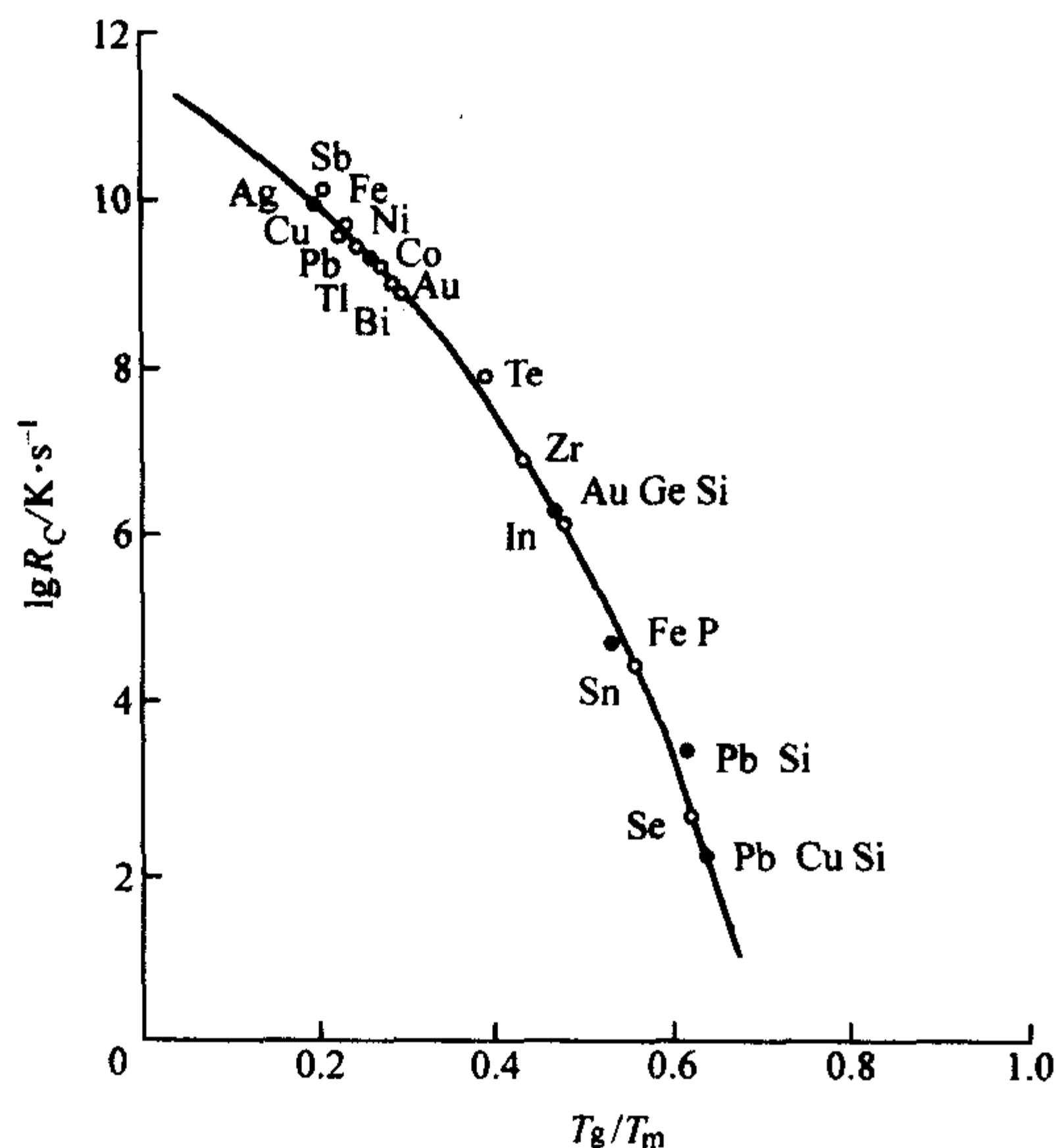


图 8.3-19 元素的临界冷却速率与约化温度 ( $T_g/T_m$ )

分析表明, 由于 Ag 的  $T_g/T_m$  值小于 Ge, 因此 Ag 的掺杂能提高薄膜的晶化速率。实验中, 将不同量的 Ag (浓度分别为摩尔分数 3.6%, 7.5%, 10.1%) 掺入  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  相变薄膜, 结果使薄膜的结晶活化能得到提高, 并随着掺 Ag 量的增大而增大, 如图 8.3-20 所示。结晶活化能的提高意

味着晶化速度的加快。

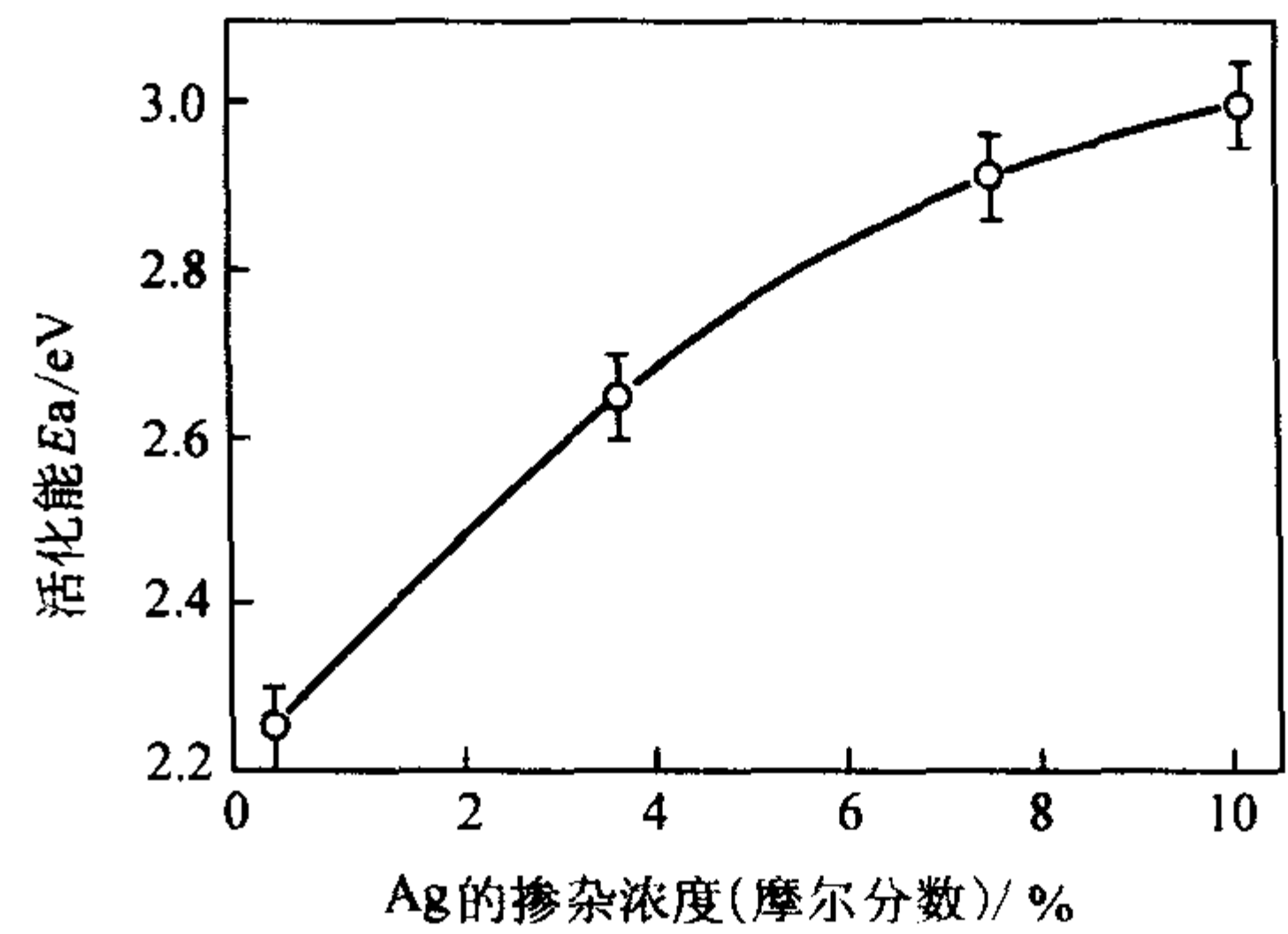


图 8.3-20  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  薄膜的结晶活化能与 Ag 掺杂浓度的关系

图 8.3-21 给出了  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  薄膜对于不同的光波长的反射率对比度与 Ag 掺杂浓度的关系。在光波长分别为 300 nm、405 nm 和 600 nm 条件下, 反射率对比度都在 Ag 掺杂浓度为 4at.% 左右达到最大值, 分别为 25%、33% 和 39%, 而未掺 Ag 的  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  薄膜的反射率对比度分别为 -12%、13% 和 25%。未掺 Ag 样品的反射率对比度在 330 nm 左右为 0, 小于 330 nm 为负值, 大于 330 nm 时随着波长的增大而增大。

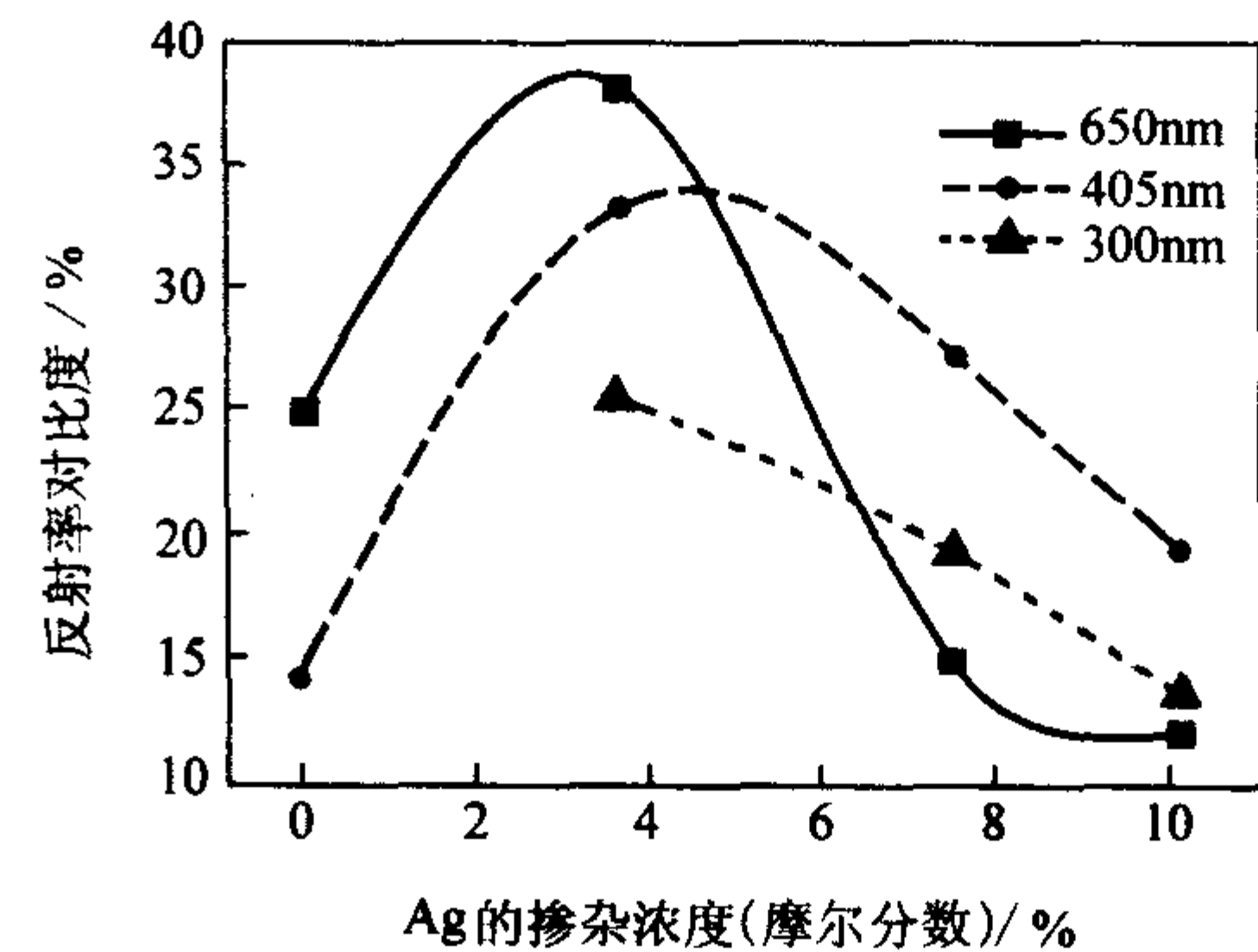


图 8.3-21  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  薄膜的反射率对比度与 Ag 掺杂浓度的关系

综合上述结果可知, 在 Ag 掺杂浓度为摩尔分数 4% 左右时  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  薄膜具有最大的反射率对比度和较高的结晶活化能 (2.70 eV), 用这种材料不但能进行红光 (650 nm) 相变光存储, 也能进行蓝光 (405 nm) 相变光存储。

4.1.2 掺杂 Sn

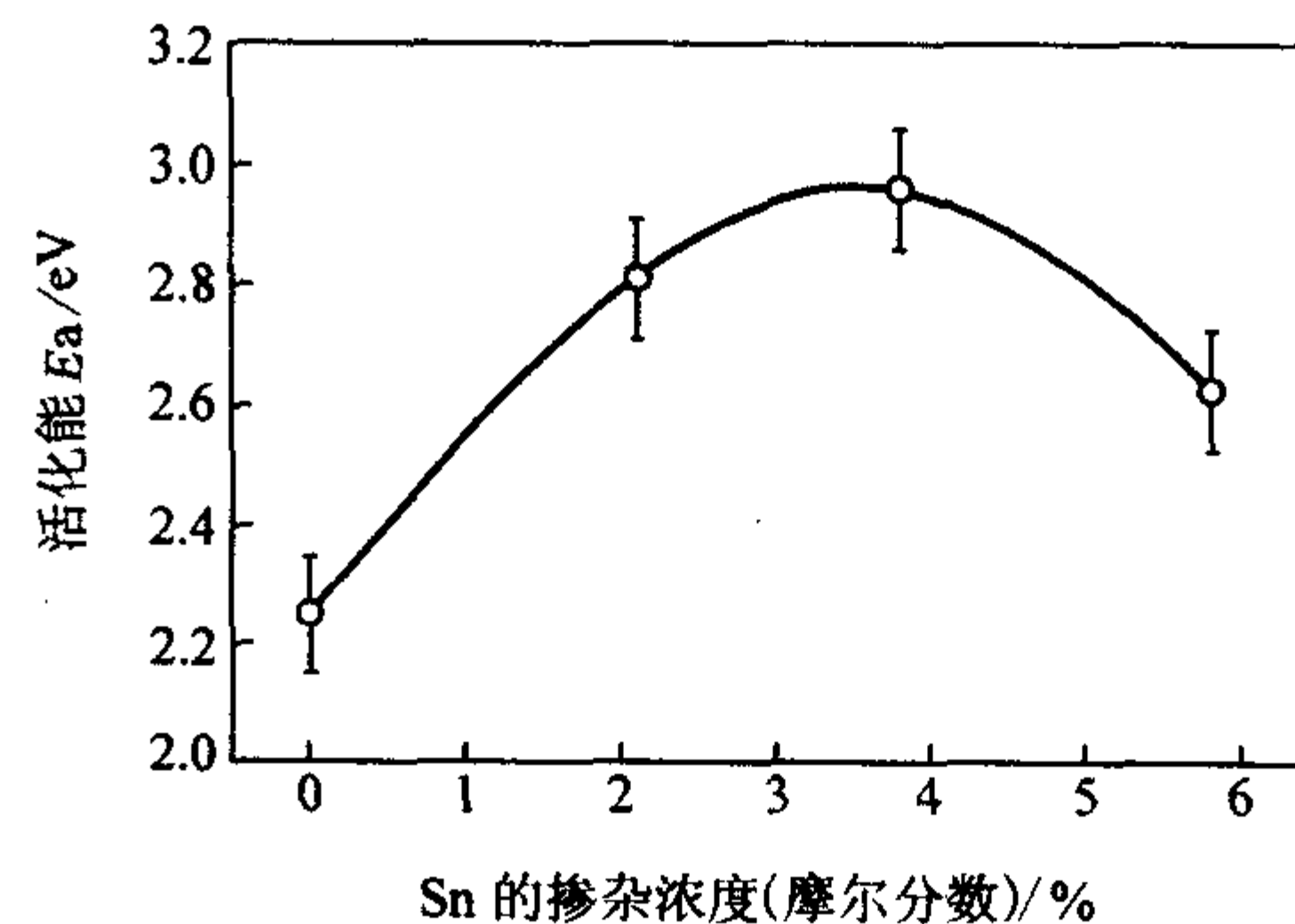


图 8.3-22  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  薄膜的结晶活化能与 Sn 掺杂浓度的关系

虽然 Sn 是一种低熔点金属, 适量的掺杂也可改善  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  薄膜的光存储性能。如图 8.3-22 所示, 掺入的 Sn 浓度在摩尔分数为 4% 左右时可获得结晶活化能的最大值 (2.95 eV)。但从图 8.3-23 看到, 反射率对比度的极大值都



出现在 Sn 浓度为摩尔分数 2.5% 左右。更有意思的是, 光波长为 405 nm 时反射率对比度最大 (40%), 这说明掺杂 Sn 对  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  薄膜的蓝光光存储性能的改进效果更佳。

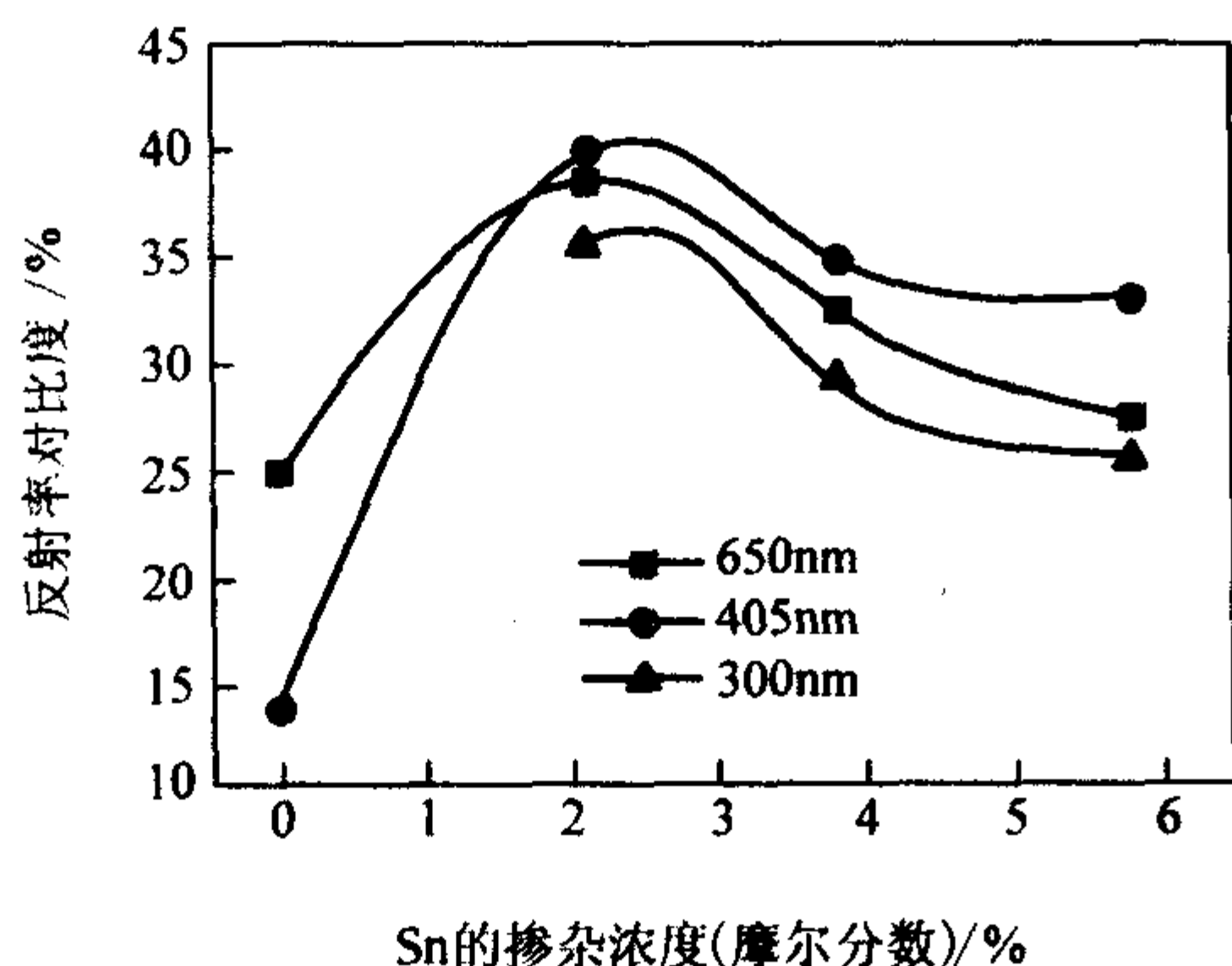


图 8.3-23  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  薄膜的反射率对比度与 Sn 掺杂浓度的关系

#### 4.1.3 掺杂 V/Ti

为了满足一定条件下的使用要求, 有时需要降低相变材料的结晶速度。在  $\text{Ag-In-Sb-Te}$  系统中掺杂第五种元素 V、Ti 等对适当降低结晶速度能起到良好的作用。前已提及,  $\text{In-Ag-Sb-Te}$  相变光盘在 7 m/s 的线速度下有较高的擦除性, 但在 1.4 m/s 的低线速度下擦除性较差。而在掺杂了摩尔分数为 0.5% 的 Ti 和 V 后, 在 1.4 m/s 的低线速度下可实现直接重写记录, 而且表现出较好的可擦除性。掺杂 Ti 的作用是通过减少  $\text{AgSbTe}_2$  晶相的形成来降低结晶分数, 掺杂 V 的作用则是阻止  $\text{Ag-Te}$  相的生成, 从而降低结晶速率。结果是, 在光盘线速度为 1.4 m/s、读出功率为 1.0 mW 条件下, 写擦循环达到 1 000 次后, 抖动值仍然小于 40 ns。

### 4.2 掺杂气体元素

#### 4.2.1 掺杂 $\text{N}_2$

掺杂氮能抑制写擦过程中记录膜流动引起的膜厚变化, 从而提高写/擦循环性能, 这已在前面进行了介绍。

氮的掺杂对记录膜的光学常数具有很大的影响。随着氮掺杂量的增加, 消光系数减小, 并随着光波长的变长, 非晶态的折射率增大, 消光系数减小, 这主要是因为氮的存在对溶质原子的颗粒边界产生拖拽作用。晶化过程中, 溶质原子沿边界迁移, 形成拖拽力, 从而降低了迁移速度。由于氮的掺杂引起颗粒细化, 剩余内应力导致记录膜复折射率的变化。

掺杂少量氮能提高记录膜的相变动力学性质。在掺杂氮量  $x_N$  为 0~12% 时, 薄膜的晶化过程近似为一个成核控制过程, 这是由掺杂后的颗粒细化所致。当掺杂氮量  $x_N$  为 2.9% 时, 颗粒尺寸约为 20 nm, 而掺杂氮量  $x_N$  为 6.9% 时, 颗粒尺寸约为 10 nm。可见掺杂氮减慢了晶体的长大速率。

掺杂氮后, 颗粒尺寸细化, 使记录灵敏性、膜的刚性提高和写/擦循环性改善。有人把  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (N) 材料溅射到 Si (100) 上, 然后在 280℃ 退火 7 min, 发现掺杂氮后结晶温度升高, 记录灵敏度提高, 抖动 (jitter) 值下降, 但是载噪比也略有下降。

#### 4.2.2 掺杂 $\text{O}_2$

在  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  中掺入摩尔分数 2.0% 的氧, 使成核率增加, 完全结晶时间缩短, 并且改善了红光写/擦循环性能。但当掺杂氧高于摩尔分数 2.0% 时, 由于氧原子在结晶过程中发生重排, 使成核率下降, 完全结晶时间变长。

向  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  薄膜中掺杂氧, 研究了氧含量对反射率对比度的影响及其随光波长的变化, 结果如图 8.3-24 和图 8.3-25

所示。图 8.3-24 中, 样品 0 号、1 号、2 号、3 号、4 号的氧含量分别为摩尔分数 0、4.1%、8.7%、14.3%、19.4%。

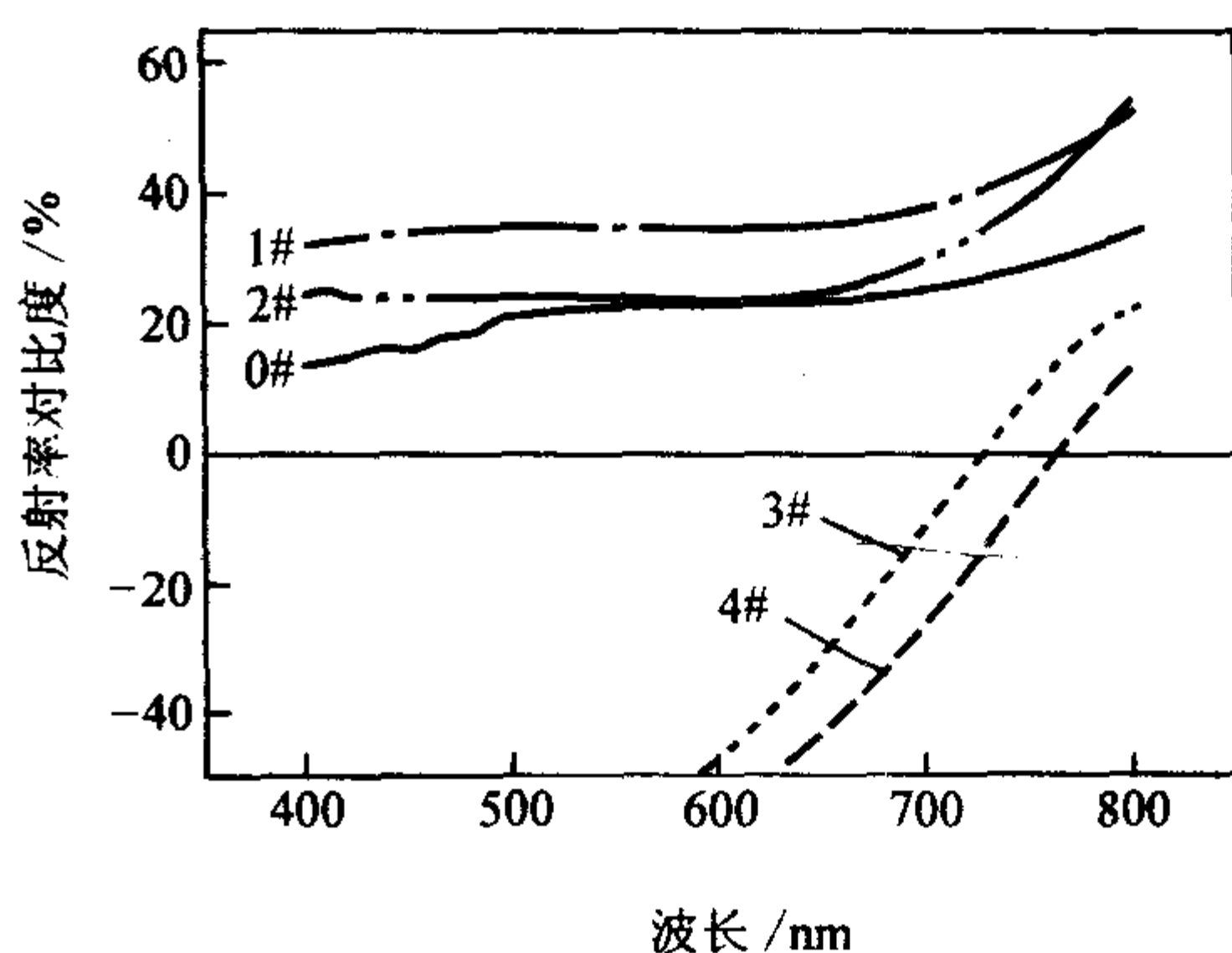


图 8.3-24 不同氧含量  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  薄膜的反射率对比度随光波长的变化

在氧含量  $x_O$  为 4.1% 时 (1 号样品) 反射率对比度最大, 在 400~800 nm 波长范围内大致为 31%~38%。随着氧含量的增加反射率对比度反而减小, 在氧含量  $x_O$  为 14.3% 和 19.4% 时, 若波长小于 750 nm, 反射率对比度都为负值, 这是由于大量氧的存在使样品中生成了氧化物, 致使反射率不升反降。另外, 虽然样品的反射率对比度随着波长增大而增大, 但变化还是较为平缓。

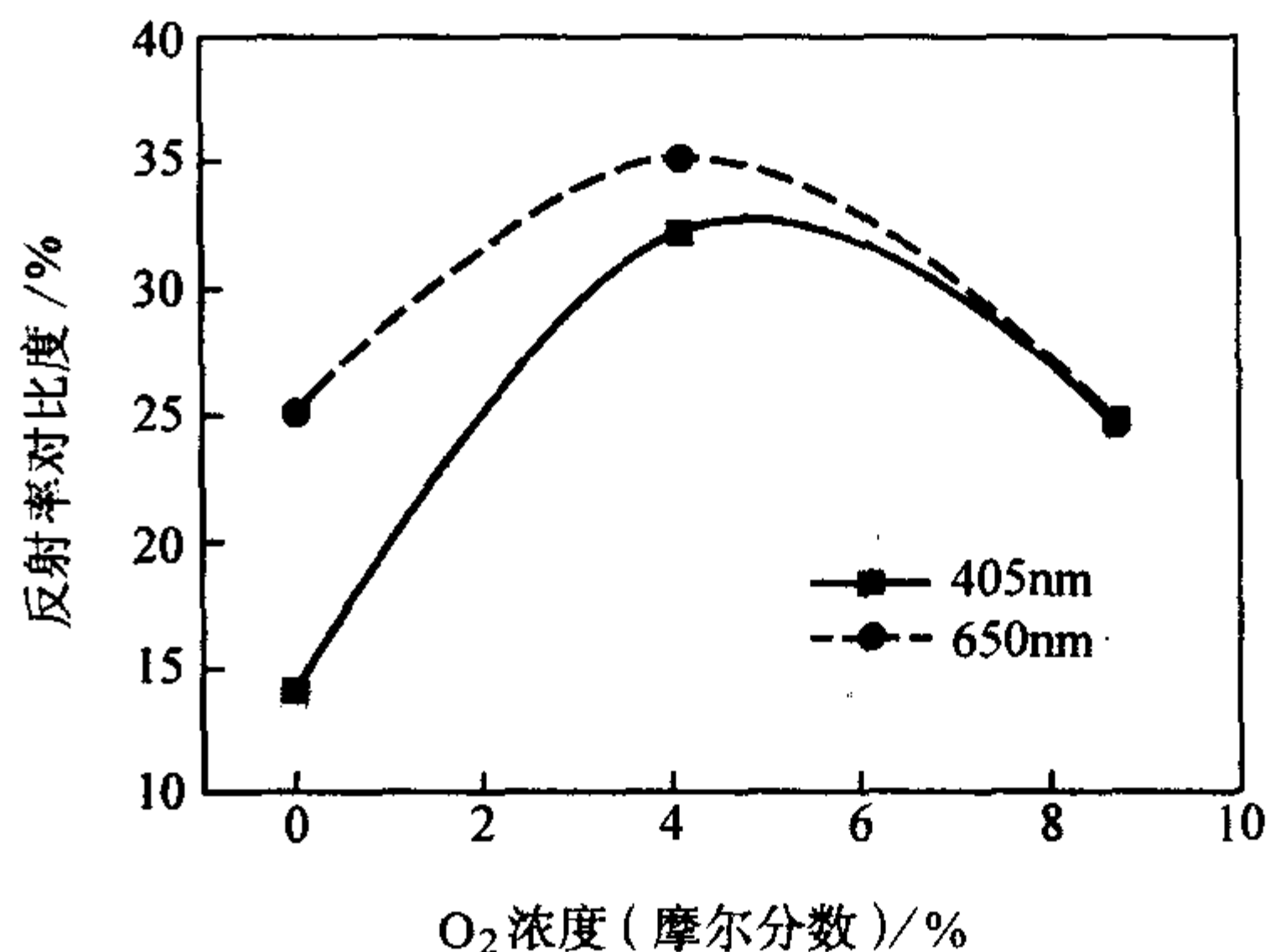


图 8.3-25  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  薄膜的反射率对比度随氧含量的变化

氧含量  $x_O$  为 4.1% 的  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  薄膜在光波长为 405 nm (蓝光) 和 650 nm (红光) 情况下都能获得最大的反射率对比度, 分别为 32% 和 35.1%。然而在同等条件下, 未掺杂氧样品的反射率对比度分别为 14% 和 25%。可见, 适当掺杂氧可以使该材料成为一种优良的短波长记录介质。图 8.3-25 表明, 氧的最佳掺杂浓度  $x_O$  在 3%~6%。

因为氧原子远小于 Ge、Sb、Te 原子 (Ge、Sb、Te 和 O 的原子半径分别为 0.139 nm、0.138 nm、0.143 nm 和 0.073 nm), 掺入的氧原子不能取代它们在 Ge-Sb-Te 晶格中的位置; 又由于 Ge-Sb-Te 四面体的空隙 (体积为  $1.11 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ ) 太小, 氧原子 (体积为  $1.63 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ ) 也不能完全挤入 Ge-Sb-Te 四面体中, 因此氧掺杂会导致晶胞的扭曲和晶格常数的增大, 从而改变了晶格的内部势能, 使得弱约束的电子轨道的形状和尺寸发生变化, 因而引起光学常数的较大变化。

## 5 超高密度相变光存储

### 5.1 近场光存储

目前, 各种光盘驱动器的光学头中物镜与存储介质 (光



盘)间的距离较远(为毫米级),故称为远场存储,记录点直径受衍射极限的限制,由式(8.3-1)决定。虽然采用短波长激光和高数值孔径的物镜等技术,但光盘存储密度的进一步提高受到诸多技术瓶颈的制约,改善的余地将非常有限。为了打破衍射极限的制约,发展近场光存储技术是实现超高密度光存储的重要途径之一。应用微细光束作为探针,在离样品表面远小于光波波长的区域(近场区域)搜集局部的散射、反射及衍射光信号,可大大提高分辨率和存储密度。

用近场光学显微镜探测亚微米级的光信息,已有许多用于高密度光存储的报道。近场光学在提高信息存储密度方面具有极大潜力。采用近场技术,记录点尺寸可以减小到20 nm。20世纪80年代以后发展起来的扫描隧道显微镜(STM)以及随后发展起来的原子力显微镜(AFM)、光子扫描隧道显微镜(PSTM)和扫描近场光学显微镜(SNOM)采用探针作为信息的读写头,其分辨率达到纳米尺度,能实现纳米近场存储。

1992年,E.Betzig等人成功地将扫描近场光学显微镜(SNOM)用于磁光(MO)薄膜记录,写入磁畴尺寸小至 $\phi 60$  nm,记录密度达 $17.7 \text{ Gbit/cm}^2$  ( $45 \text{ Gbit/in}^2$ ),远远超过通常的磁记录和磁光记录。关键是采用了 $\phi 20$  nm的光纤探针作为记录头,并控制光纤针尖与记录介质的间距在10 nm以内。

Isao Ichimura等人把近场探针用于相变光存储,在波长为657 nm、数值孔径为1.36时,记录密度可达 $7.87 \text{ Gb/cm}^2$  ( $20 \text{ Gb/in}^2$ ),当用GaIn蓝激光为光源时,记录密度可达 $19.69 \text{ Gb/cm}^2$  ( $50 \text{ Gb/in}^2$ )。

## 5.2 超分辨技术

超分辨光存储技术是在不增大数值孔径不缩短记录波长的情况下提高光盘存储密度的有效方法。它是用光学的方法调节激光能量的空间分布和利用激光束与存储介质作用时的不均匀过程来记录和探测信息。利用超分辨技术,可以使可擦重写相变光盘的记录密度超过光学衍射的极限。

超分辨技术开始用于磁光记录(MSR, Magnetically induced superresolution)。1991年,SONY公司首先发明了一种称为可变光阑热虹食读出的超分辨信号读取方法,把磁光存储密度提高了4倍。热虹食读出原理如图8.3-26所示。

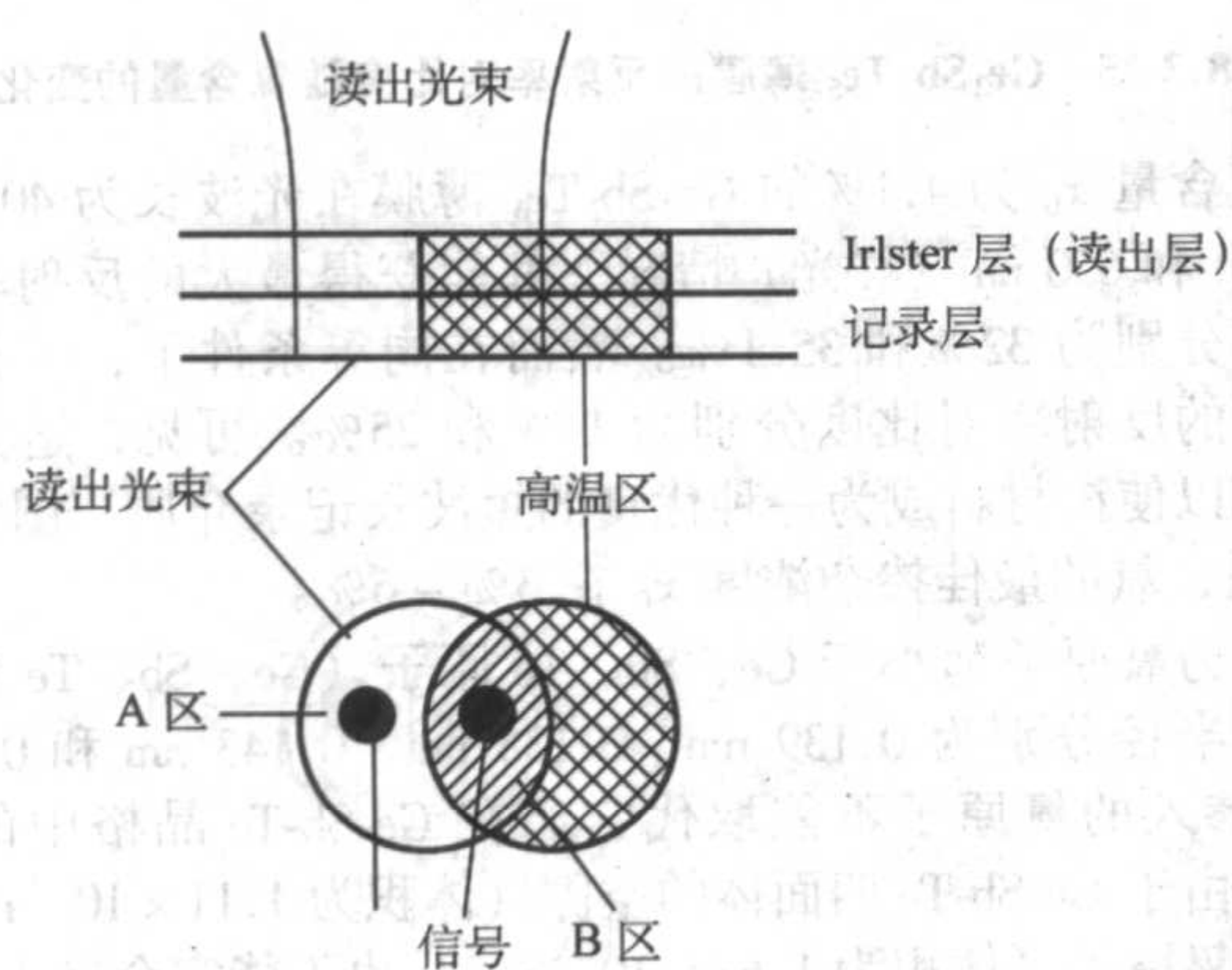


图 8.3-26 热虹食读出原理示意图

之后,一些非磁超分辨技术被用于只读光盘,称为PSR(Premastered optical disk by superresolution)。这种PSR光盘是在盘基和反射层之间增加了一层掩膜,掩膜材料为相变材料或光致变色材料等。只读式超分辨光盘结构如图8.3-27所示。

在用相变材料(例如 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$ )作为掩膜材料的PSR光盘中,利用材料的反射率变化形成读出有效开口,掩膜开

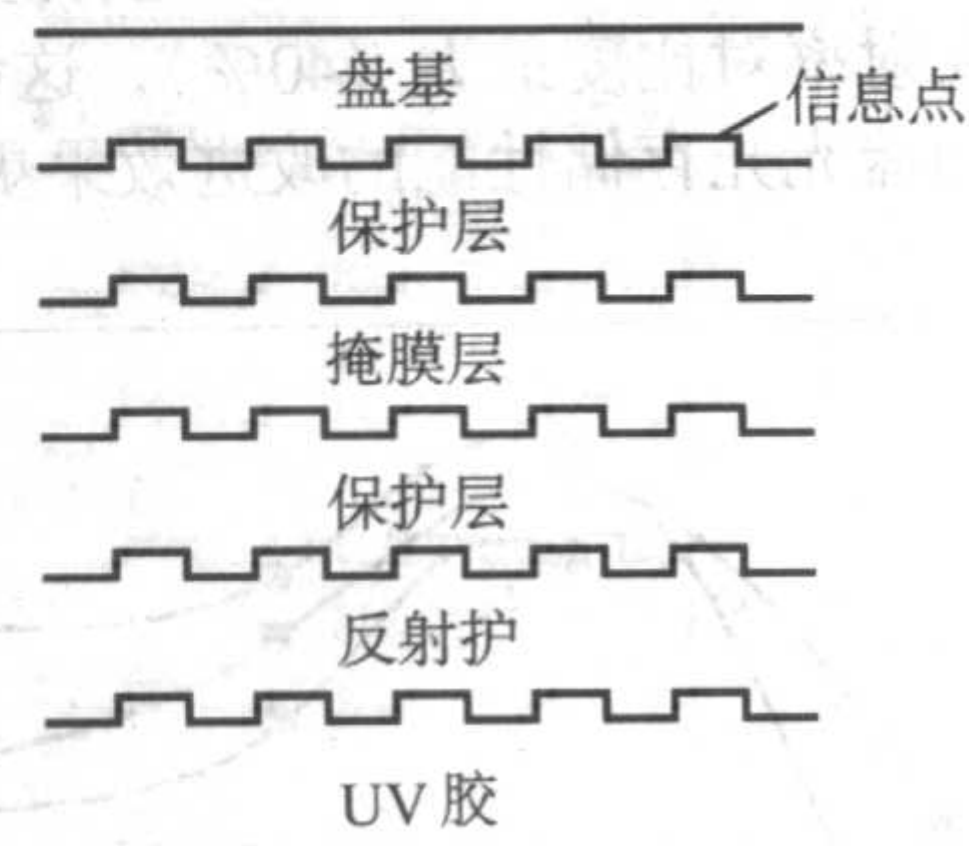


图 8.3-27 只读式超分辨光盘的结构

口的形状和尺寸由反射层控制。掩膜晶态反射率高,有效开口就位于掩膜材料的晶相范围内。在读取信号过程中,吸收的热向光盘移动方向传导,光斑后半部被融化,融化区反射率大为降低,形成遮蔽效应,因此PSR的有效开口被限制在光斑前方的一个新月型区域内,减少了有效读出开口尺寸,形成光学超分辨。

PSR光盘的光学超分辨有前方开口检出(FAD, Front aperture detection)和后方开口检出(RAD, Rear aperture detection)两种形式。当融化态没有固态反射率高时,则光斑后半部被掩盖,开口在光斑前方,称为前方开口检出。如果融化态的反射率比晶态高,读出光斑扫描时,光斑后半部处于融化状态,则斑点前面的晶态区域被掩盖,形成后方开口检出。

图8.3-28是后方开口检出示意图。分析表明,在融化区的开口比在非融化区的开口要小得多。因此,光斑有效读出尺寸,在后方开口检出形式时比在前方开口检出形式时也要小得多,因为后方开口检出不仅在切线方向,而且在径向方向也减小了有效尺寸,超分辨效果更好。

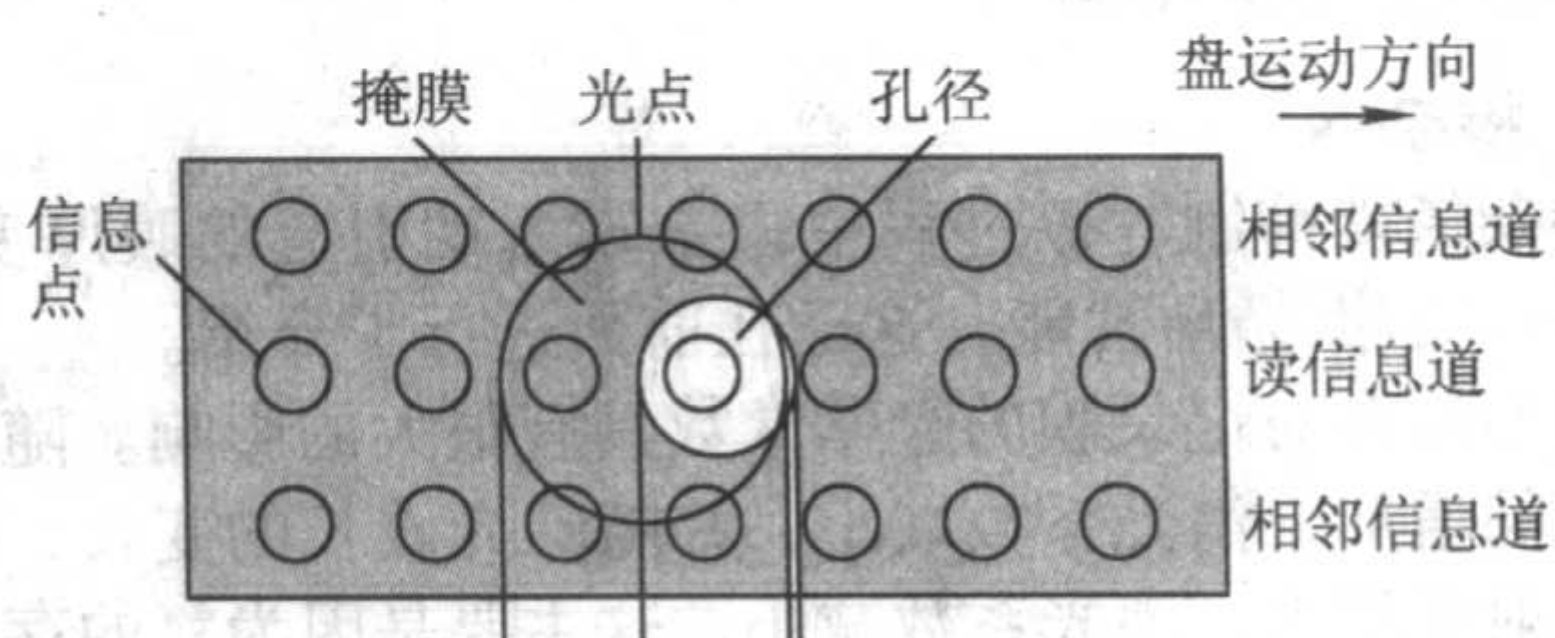


图 8.3-28 后方开口检出示意图

在使用后方开口检出超分辨技术的可擦重写相变光盘中,用脉冲读出信号(脉宽50 ns)能在掩膜上形成较窄的开口,并阻止记录的非晶态信号擦除,增加了读出信号幅度,减小了峰偏移。用于DVD时,能读出最小记录点尺寸为 $0.21 \mu\text{m}$ ,记录容量可达7.52 GB。

1999年出现了一种新的掺Co掩膜材料,使用寿命大大增加,且可用于可擦重写光盘。光的热效应引起掺Co掩膜材料折射率和消光系数变化,透明区随着激光斑点的转移而转移,从而形成光学超分辨。应用这种掩膜材料,DVD-RAM光盘存储容量可达20~30 GB。

## 5.3 超分辨近场结构

超分辨近场结构(SuperRENS, Super-resolution Near-field Structure)是近场光学和超分辨技术的完美结合。它不像近场光存储那样使用探针,只是部分改动现有相变光盘的结构和光学系统便可以实现近场光记录/读出。

附加Sb薄膜层的孔径型近场超分辨结构被用于超高密度相变光存储,光盘结构如图8.3-29所示。Sb在通常条件下是结晶状态,不透明,受到激光照射时变成非晶相,折射率发生变化,从而变为透明。这一变化的结果是Sb膜上的



光斑中心形成微小的光学孔径,随着激光斑点在光盘上运动,形成动态的微孔径,相当于一个动态探针。由于 Sb 可逆相变的响应时间小于  $1\ \mu\text{s}$ ,把 Sb 薄膜层作为探测层, Sb 层和记录层间距小于  $50\ \text{nm}$ ,不再需要用近场光学中的探针读取信号。

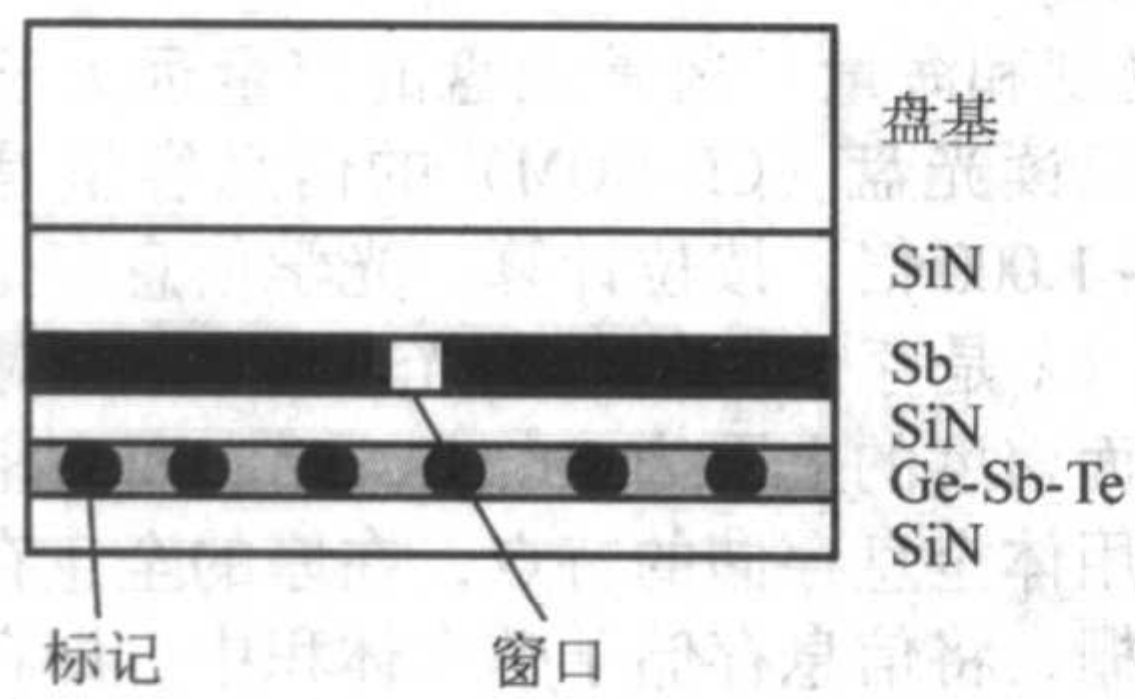


图 8.3-29 孔径型超分辨近场相变光盘结构示意图

在附加 Sb 层超分辨近场结构研究中, Junji Tominaga 等人发现:掩膜开口位于轨道中间时,能同时检出两个不同频率的信号。开口在轨道上向右偏移时,能检出  $14.4\ \text{MHz}$  频率的信号,开口向左偏移,则能检出  $14.0\ \text{MHz}$  频率的信号。通过掩膜开口在轨道上左右偏移,能在宽为  $0.6\ \mu\text{m}$  的轨道上检出两个独立的频率信号。这就是说,通过调整功率大小,突破了衍射的限制,在宽为  $0.6\ \mu\text{m}$  的岸上能同时记录两种信号,不仅增加了切线方向的记录密度,也增加了径向方向的记录密度。

附加 Sb 层超分辨近场结构光盘的超分辨效果与 Sb 薄膜两边的保护膜层的性质有很大关系。SiN 有最佳超分辨效果(记录点最小尺寸为  $60\ \text{nm}$ ),  $\text{SiO}_2$  次之(记录点最小尺寸为  $100\ \text{nm}$ ),而  $\text{ZnS-SiO}_2$  几乎没有超分辨效果。原因是保护层热传导不同导致内应力的不同,结果是超分辨效果不同。掩膜使用 SiN 和  $\text{SiO}_2$  保护层比使用  $\text{ZnS-SiO}_2$  保护膜能形成更小的开口尺寸,因此有更好的超分辨近场效果。附加 Sb 层的超分辨近场结构光盘,在波长为  $635\ \text{nm}$ ,数值孔径为  $0.6$  时,记录点尺寸  $90\ \text{nm}$ ,直径为  $12\ \text{cm}$  的相变光盘上存储容量能达到  $60\ \text{GB}$ 。

有研究报道了一种使用  $\text{AgO}_x$  作为孔径层的散射型超分辨近场结构光盘,其结构如图 8.3-30 所示。氧化银薄膜厚度为  $15\ \text{nm}$ ,激光照射使氧化银分解成银和氧离子,在激光

斑点的中心形成微小的银粒,是近场光的发生源,形成超分辨近场结构,用这种近场光去记录和再现相变记录膜上的信号。

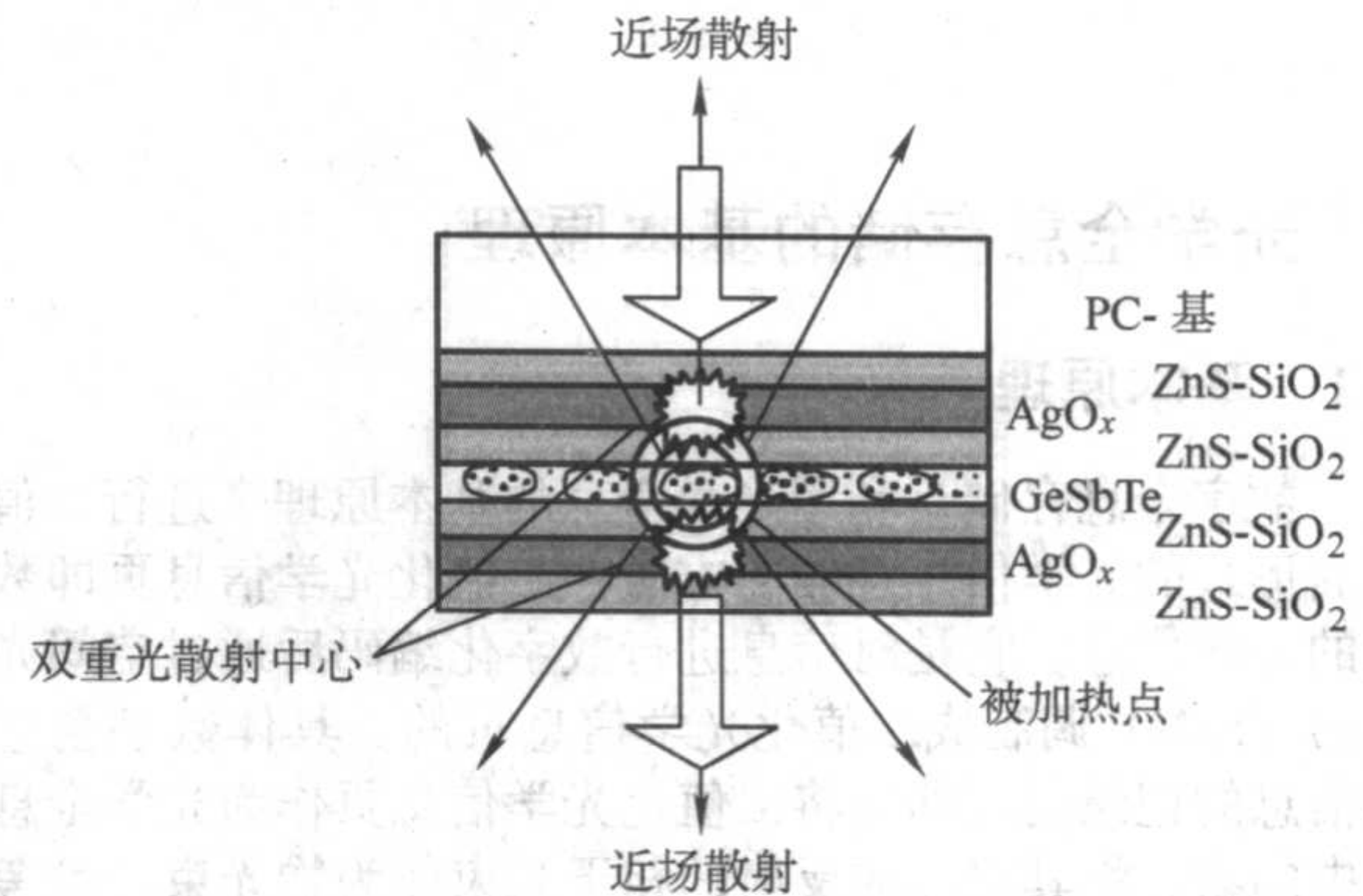


图 8.3-30 散射型近场超分辨相变光盘结构模型

Hiroshi Fuji 等人用  $\text{AgO}_x$  作为读出层的超分辨近场结构(super-RENS)光盘,在波长为  $635\ \text{nm}$ 、数值孔径为  $0.6$  及线速度为  $6\ \text{m/s}$  时,可以写/擦小于  $100\ \text{nm}$  的记录点。

采用氧化银的散射型超分辨近场结构在工作方式、材料选择以及实际应用等方面均优于 Sb 膜的孔径型超分辨近场结构:①利用化学分解、复原的方式与利用热引起相变化的方式相比更易于高速化;②化学反应是在较低温度下进行,不会对记录点产生热影响;③与散射型探针一样,可通过表面等离子体激元的激励来增强近场光强度,从而提高信噪比。

超分辨近场结构还必须解决以下问题:①增强稳定性,提高信噪比。由于 Sb 膜形成近场光孔所需的温度远高于相变光盘擦除时所需的温度,读出时 Sb 膜上产生的热能可能影响记录点,因而必须降低二者的温度差,增强稳定性。目前信噪比仅有  $30\ \text{dB}$ ,必须提高到  $40\ \text{dB}$  以上,使光盘的膜厚、光学特性及信号检出用的光学系统最佳化,并结合表面等离子体激元的有效激励增大信号强度;②有关超分辨近场结构的机理(比如氧化银的反应情况细节等)还有许多不明之处有待进一步研究,搞清机理是提高性能的前提。

编写:侯立松(中国科学院上海光学精密机械研究所)



## 第4章 光学全息存储材料

### 1 光学全息存储的基本原理

#### 1.1 基本原理

数字全息存储是利用光学全息的基本原理来进行二值化页面形式的光学信息存储的方法,二值化光学信息页即数字化的光学信息,它是对信息进行数字化编码后通过空间光调制器(SLM)调制成二值化光学信息页的。具体数字全息存储信息的记录过程即是二值化光学信息页作为光学全息技术中的物,将其透过或反射的相干光束作为物光束与参考光束在记录介质的表面或体积中相干记录成全息光栅即全息图。信息的读出即光学全息的再现过程,即用满足全息光栅 Bragg 条件的参考光束照射全息图,全息光栅的衍射将二值化光学信息页再现,用光学方法将再现的二值化信息页成像到 CCD 等光电探测器件的接收面上,再通过判决电路将二值化光学信息恢复成原始的数字化信息流。高密度盘状数字全息存储系统见图 8.4-1。

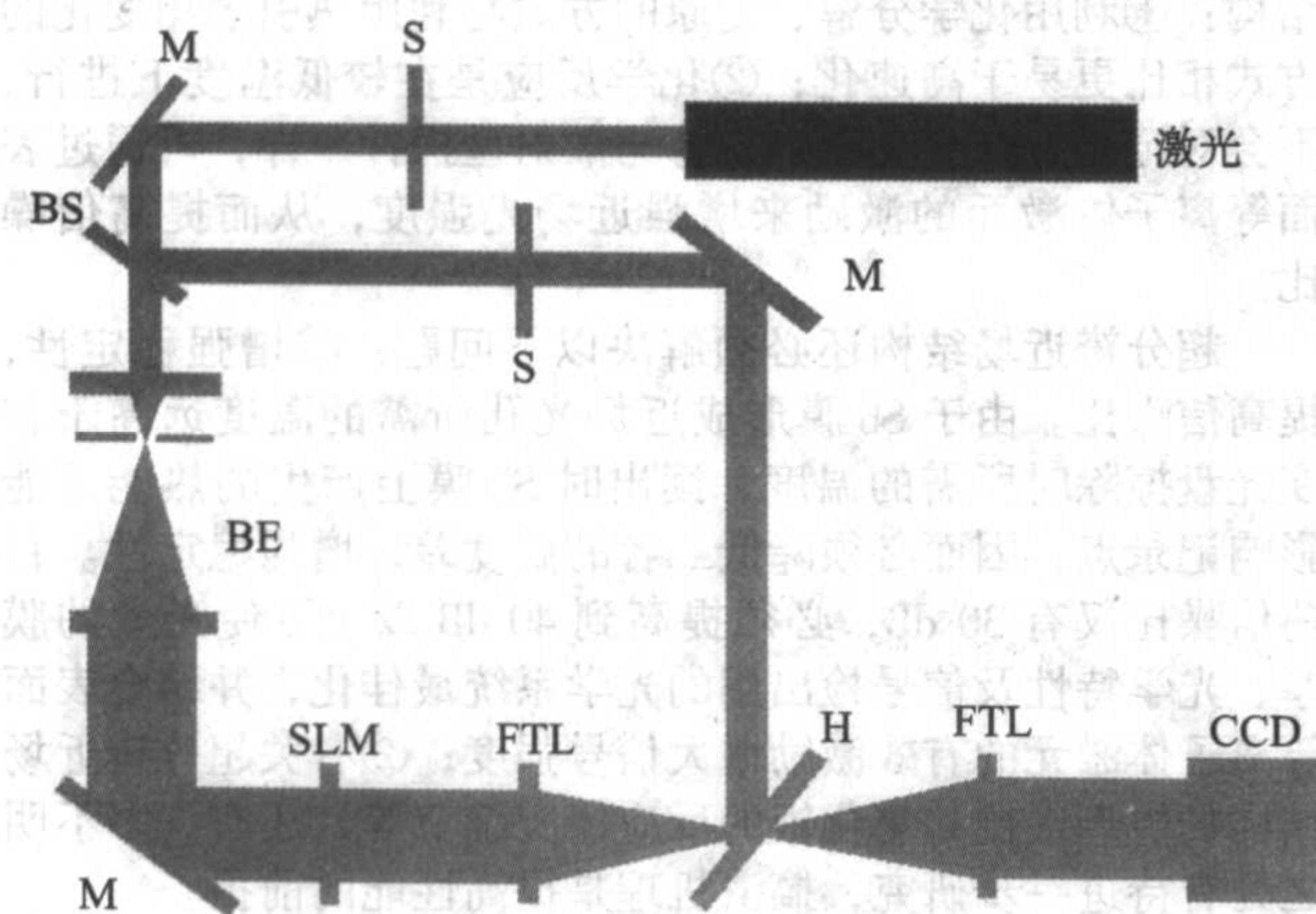


图 8.4-1 高密度盘状数字全息存储系统  
S—快门；BS—分束器；BE—扩束器；M—反射镜；  
SLM—空间光调制器；FTL—傅里叶变换透镜；  
H—全息光盘；CCD—电荷耦合器件摄像机

#### 1.2 全息存储的特点

由于数字全息存储的上述基本原理,高密度数字全息存储具有高冗余度、高密度和海量、非常高的数据传输速率、很快的存取时间和可并行相关寻址等特点。

1) 高冗余度(Redundancy) 由于目前的光存储和磁存储均是按位存储,介质上对应的记录位只记录相应的数字位,因此记录介质微小的缺陷和损伤定会引起信息的丢失,故其冗余度很低,而高密度数字全息存储利用全息技术的基本原理,同时在全息光盘上记录下了包含数据页信息的物光束波前的振幅和位相信息,使得记录介质与数据页是点对面的关系,即全息记录是以分布式的方式存储信息,数据页中的每一个数据位都存储在介质的整个表面上或整个体积中,故介质局部的缺陷和破坏均不会造成数据的丢失,使得在信息读出时不会因为全息图的部分缺损而影响数据页的正确读出。因此,信息的冗余度很高,这是全息技术的主要特点之一,也是高密度数字全息存储区别于现有的其他存储技术的

主要优点之一。

2) 高密度和海量 通常光盘的容量远大于相同尺寸的磁盘,一张只读光盘(CD-ROM)的信息容量是相同尺寸软磁盘的 500~1 000 倍,按位计算,光学信息存储面密度的极限应为  $1/\lambda^2$  ( $\lambda$  是存储所使用的光波波长),对常用的红外光波其存储面密度的上限为  $10^8$  bits/cm<sup>2</sup>。而高密度数字全息存储可以利用体全息存储的特点,在厚的全息存储介质中记录体全息光栅,将信息存储于整个体积中,即存储对介质而言是三维的,将传统的二维信息存储扩展到三维信息存储,因此其存储体密度上限为  $1/\lambda^3$ ,约为  $10^{12}$  bits/cm<sup>3</sup>,显然其密度较光盘要高 3 个以上数量级,当然相同尺寸的存储器也成为海量(Mass)存储器。

3) 并行的高速度数据传输速率和读写速度 传统的存储器如光盘存储器和磁盘存储器都是按二进制的数据位串行方式写入和读出的,同时对每个数据位的串行的读和写都是通过读写头对介质的相对机械运动来寻址和实现的,因此其数据的传输速率受到了极大的限制,对磁盘其数据传输速率为 1~10 MB/s,其寻址时间近似为 10 ms,对光盘,其数据传输速率约为 5 MB/s;而全息存储由于是按数据页进行并行方式的读出和写入,同时其寻址可以是靠无惯性的波长选择或光束偏转如声光偏转器等实现的,因此其数据传输速率和读写速率有望会很高,现有的研究表明,未来的海量全息存储器其数据传输速率一定会超过 1 GB/s,可以在 1 ms 内写入和读出数据。

4) 可以实时记录、可擦重写 全息存储因记录介质不同,其记录性质会有差异,如光致聚合物(Photopolymer)的全息存储一般可实现一次写入多次读出,而光致变色材料和光折变材料等可以实现可擦重写、实时记录,这些材料的全息记录过程一般不用湿法处理甚至不需要后处理。

#### 1.3 全息存储的分类

全息存储的分类是按照光学全息图的分类进行的。按照记录介质的厚度,可将全息图分为平面全息图和体积全息图,当记录介质的厚度小于所记录干涉条纹的间距时,称为平面全息图,反之用厚的介质记录三维干涉图样得到的是体全息图。按照照明方式可将全息图分为透射式全息图和反射式全息图,透射式全息图记录时参物光从介质的同一侧入射,而反射式全息图记录时参物光从记录介质的两侧入射。按照全息图的特性可将全息图分为振幅型全息图和位相型全息图,当全息图的复振幅透射系数的振幅透射系数随全息图上位置变化而位相不变化时,我们称之为振幅型全息图或吸收型全息图;反之,若位相随全息图上位置变化而振幅透射系数不变化的全息图称之为位相型全息图。前者也常称为振幅型光栅,而后者常称之为位相型光栅。按光路的布置可将全息图分为菲涅耳全息图(物体离记录介质的距离较近)和夫琅和费全息图(物体离记录介质的距离较远);当物体通过透镜成像在记录介质上或其附近称之为像面全息图,如果透镜使物光波分布在记录介质平面上产生二维空间傅里叶变换,则记录的是傅里叶变换全息图。

利用不同的方法和不同厚度不同性质的介质将二值化光学信息页记录成不同种类全息图的方法分别称之为对应的全息存储,因为位相型全息图具有比振幅型全息图高很多的衍射效率,所以目前数字全息存储技术中人们最常用的是用傅里叶全息记录方法在厚介质中记录位相型体全息图。



### 1.4 全息存储记录材料的性能表征

1) 曝光灵敏度 达到或接近最大衍射效率是单位面积所需要曝光量的倒数与衍射效率平方根的积,它直接影响到存储器的写入速度和写入过程的能耗,单位为:  $\text{cm}^2/\text{mJ}$ 。

2) 分辨率 即材料的分辨本领,是其区分输入图像细节的能力,常定义为每毫米分辨的线对数,单位为:线对/mm。

3) 感光光谱范围 介质的吸收光谱范围,只有在该光谱范围内的光波才能对材料起作用,即记录光波波长必须位于该材料的吸收带内。

4) 曝光特性曲线 材料曝光记录过程中衍射效率与曝光能量之间的关系曲线,用该曲线可以得到介质许多全息性能。

5) 信噪比 材料全息图再现时信号与噪声的比,是衡量全息材料记录信号失真程度和清晰度的指标,也是表征材料的缺陷和非均匀性的重要参量。

6) 保存期 材料对已记录的全息图的保存时间,它是衡量材料保存时间的重要参量。

### 1.5 全息存储对记录材料的要求

1) 高分辨率 高密度全息存储要在材料中存放的是经缩微的复杂的干涉花样,而其读写都完全是靠光学的方法而非电磁学的方法,因此要求材料的分辨率足够高,现代的高密度全息存储分辨率要求在1000线对/mm以上。

2) 高曝光灵敏度 光信息存储都是利用材料对光的敏感性来实现的,全息存储也是这样,不管是光致二向色性、光折变效应、或光致各向异性,要实现较小的光强记录的数据足够可靠,则要求存储材料对激光波长敏感性要高,因为只有如此,才能有效地利用激光光源,提高各种效应的调制强度,增加存储的动态范围,进而提高衍射效率及存储密度。

3) 对全息光栅的存储时间要足够长,对存放环境适应性强 作为信息的存储,要求保存时间足够长,而对高密度全息存储这样海量存储器,更是如此,因此要求存储材料对存放环境的适应性要强,不会因环境的物理条件如温度、光照、电磁场等的变化使全息光栅被破坏或擦除。

4) 必须是在线干法处理或不需要后处理,最好是可擦重写。

5) 衍射效率要高,动态范围和信噪比要高 衍射效率、动态范围以及信噪比直接决定了材料的复用度,因而也直接确定了材料所能达到的最高存储密度和容量。

## 2 卤化银乳胶全息记录材料

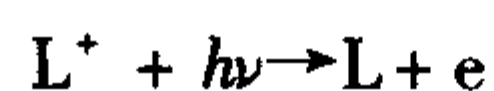
卤化银乳胶是最常用的传统湿法处理全息记录材料,其敏感光谱范围可以利用染料敏化以适用于各种记录波长,而且具有很高的曝光灵敏度。超细微粒(粒度为  $5 \times 10^{-8} \text{m}$  左右)的卤化银材料具有非常高的分辨率,能进行各种类型的全息存储。经过曝光和显影直接得到的全息图是振幅型的,其衍射效率较低,当经过漂白处理后可以得到具有较高衍射效率的全息图。

### 2.1 卤化银乳胶全息记录材料的构成和光化学反应原理

最常用的卤化银乳胶全息干板记录材料通常依次由乳胶层、底层、玻璃基底和防光晕层等组成。其中乳胶层是记录层,它由弥散在明胶中的超细卤化银晶粒以及适当的添加剂如坚膜成分、增感成分、稳定成分等组成。底层是黏结层,是为了防止从玻璃上脱离而使乳胶层和玻璃板牢固地黏结在

一起。防晕层一般涂在玻璃的另一面,起防止背面反射光影响成像质量的作用。

卤化银感光全息记录的化学过程是:在光的照射下,乳胶中的卤化银分解成银离子和卤素离子,而后卤族离子吸收光子将能量传给自由电子:



自由电子可以穿过晶格,运动过程中与晶格中的金属银离子结合生成银原子:



这样在乳胶中散布的银原子就形成了与照射光强分布相对应的潜影。

### 2.2 卤化银全息记录材料的显影

上述潜影需要经过适当的显影放大才能显示出来。显影的基本原理是:将经曝光携带潜影的卤化银明胶记录材料浸入显影液中,显影液中的还原剂将以潜影中银原子为中心的卤化银晶粒全部还原成金属银,潜影中的银原子起到了催化的作用,而其余部分的卤化银晶粒则不能被还原成金属,在以后的定影和冲洗过程中被溶解去除。这样随着原记录光场强度的不同,记录材料内部的银粒子密度也不同,于是经显影之后材料各处对光的吸收就不同,从而形成了显影。其化学过程为:

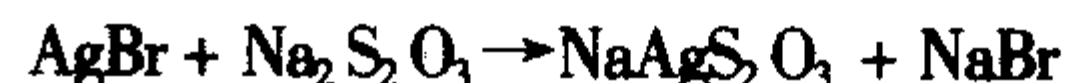


式中,Red是显影液中的还原剂;Ox为显影过程中经氧化而产生的物质。其中 $m$ 和 $n$ 为整数, $m$ 是 $n$ 的整倍数。银原子的数目在显影之后被放大了约 $10^6$ 倍,具体要看卤化银晶粒的大小。因此我们可以看出卤化银材料的感光灵敏度一般是比较高的,要想获得高质量的全息存储,在处理的过程中,曝光、显影和定影等的时间是需要严格控制的。

常用的卤化银全息干板记录材料的显影剂的主要成分为米吐尔(硫酸对甲苯基苯酚)、结晶亚硫酸钠、对苯二酚、碳酸钠、碳酸钾和溴化钾等,使用时加适当的水而成,具体各种成分的含量与全息干板的厂家型号有关,一般市售干板的使用说明上会有各种成分的量值。

### 2.3 定影过程

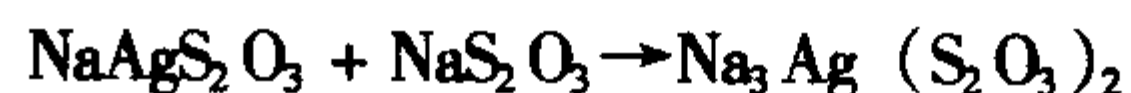
显影之后为了防止显影过渡、不均和药物残留形成干扰影响记录效果,通常还要用冰醋酸等酸性溶液来中和残留显影液的碱性。随后是用定影的方法将乳胶中未被还原的卤化银去除。其具体过程为:首先是定影液中的卤化银溶剂溶解乳胶中未曝光的卤化银,反应生成了不溶于水的硫代硫酸银钠:



这种硫代硫酸银钠以络离子的形式存在:



这种含银的络离子从乳胶中扩散到溶液中,继续参加反应生成了可溶于水的新物质:



当所有的卤化银晶粒变成可溶于水的新物质时,定影完成,最后用蒸馏水冲洗几分钟则湿法处理完成。

要特别说明的是,卤化银颗粒的本征感光光谱在蓝光和紫外区域,要想使用其他波长的光进行曝光记录,必须使用对相应波长敏感的染料敏化乳胶,敏化的方法是在乳胶中掺入染料,使之吸附于卤化银晶粒的表面,当这些染料分子吸收光子后将能量传递给晶粒使之形成潜影。因此,现在市场上出售的全息干板的感光光谱基本覆盖了从紫外到红光的范围;材料所用的基底除了玻璃外也常用胶片,乳胶层的厚度从 $5 \mu\text{m}$ 到 $15 \mu\text{m}$ 均有,分辨率视乳胶中卤化银晶粒的大



小不同而稍有差别,一般在3 000线对/mm,曝光灵敏度一般在几十个 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ,这种曝光灵敏度是其他任何一种全息记录材料都很难达到的。

## 2.4 漂白过程

用上述方法在卤化银乳胶中生成的全息图主要是振幅型的,其衍射效率较低,一般不超过10%,但是如果对该全息图进行漂白处理,则可以形成衍射效率较高的位相型全息图。漂白的方法较多,机理比较复杂。一般有直接漂白、无定影漂白、定影前漂白等。

直接漂白是在定影后的漂白,其原理是将经过定影处理的振幅型全息图中形成显影的金属银氧化成透明物质,该透明物质并不溶解,其折射率高于周围的明胶,这样全息图就变成由位相调制的位相型全息图。直接漂白的溶液中一般含有氧化汞、铁氰化钾、重铬酸铵、溴化铜、重铬酸钾以及溴水或溴蒸气等氧化剂。一般情况下,直接漂白在再明胶重显影部分形成了不同的透明银盐,但是未曝光部分只剩下了明胶,由于银盐和明胶的弹性不一样,导致明胶和银盐之间形成了张力,该张力向银盐方向牵引明胶形成微弱的浮雕,这种浮雕也形成了位相调制,因此经直接漂白形成的位相型光栅是由折射率调制和浮雕调制共同作用的结果。

无定影漂白是在显影后不经定影直接进行漂白的方法,一般情况下,是将显影后的金属银原子变为可以溶解的银盐从明胶中去除,保留没有曝光部分的卤化银,形成了折射率调制,同直接漂白一样,最终形成的位相型光栅其位相的调制往往还有微弱的浮雕的作用。先漂白后定影是利用红光对卤化银乳胶进行曝光,经复杂的处理最后形成类似重铬酸盐明胶的位相型光栅。

## 3 重铬酸盐明胶(DCG)

重铬酸盐明胶是另一种最常用的湿法处理的感光材料,是一种理想的位相型全息记录材料,其位相的调制可以是由于折射率的变化、也可以是由于厚度的变化、或者是由于二者共同的变化所形成的。它既可以进行透射型全息记录也可以进行反射型全息记录,生成的位相型全息图由于在明胶中形成了较大的折射率调制,所以衍射效率较大,可以接近100%。这种材料形成的全息图可以是透明的薄膜,对光几乎没有吸收和散射。

### 3.1 重铬酸盐明胶的光化学反应原理

重铬酸盐明胶用做感光物质是基于重铬酸盐加入胶体使之具有光敏效应的原理,很多种胶体如明胶、聚乙烯醇(PVA)、蛋白、鱼胶等均可以与重铬酸盐形成光敏物质,但由于明胶吸收液体能力强、胶化力强和成膜性能优越等特点而成为人们最常用的胶体。

重铬酸盐明胶感光材料感光原理的光化学过程一般认为是:溶解在明胶中的重铬酸盐中的铬以六价离子形式存在并与明胶相结合,经过曝光过程,六价铬离子吸收光子变成三价铬离子,该离子同明胶分子发生反应,能够引起明胶分子发生交联从而硬化。如果这种重铬酸盐明胶中已经掺入适当的硬化剂,则在接下来的水洗显影过程中,就将未曝光部分胶体中的重铬酸盐溶解去除,形成折射率调制的位相型全息图。如果没有加入硬化剂,水洗过程中会溶掉未曝光的明胶,通常会形成厚度调制的浮雕型位相全息图,但这种全息图的衍射效率通常低于经硬化剂调制生成的位相型全息图。由于重铬酸盐曝光记录过程中这种光化学反应仅有少量的重铬酸盐离子及其周围的明胶分子参与,所以这种材料会表现出极高的空间分辨率,形成的光栅空间周期小于光的波长。

重铬酸盐明胶的本征感光光谱通常在蓝绿波段,其吸收

波长的长波段对应波长在540 nm左右,适宜于氩离子激光、氦镭激光及Nd:YAG激光倍频的532 nm、515 nm、488 nm、442 nm等波长曝光,但也可以用亚甲基蓝和亚甲基绿的染料敏化使之适用于氦氖激光器及半导体激光器的633 nm、650 nm等激光处理。

### 3.2 处理方法

因为曝光前的重铬酸盐明胶稳定性不够好,所以重铬酸盐明胶全息感光干板的保存期一般比较短,因此在使用重铬酸盐明胶制作全息图时,一般是在使用前自行制备重铬酸盐明胶的感光干板。因为使用的目的不同,制作全息图的种类不同,所以制备重铬酸盐明胶全息干板的方法也存在着差异。已经成熟的工艺包括:浸入法制造重铬酸盐明胶层、刀刮法制造重铬酸盐明胶层、用银盐干板制作重铬酸盐明胶层、用无银盐明胶板敏化制作重铬酸盐明胶层以及涂布法制作重铬酸盐明胶层等方法。这些成熟的方法分别有比较严格的工艺流程,对应的工艺流程在一些参考书中有详细的描述。

曝光后的重铬酸盐明胶需要通过细致的显影工序即水洗工序才能获得高效率、低噪声的全息图,水洗过程一般有两个作用,一个是为接下来的干燥过程生成软化的明胶,另一个是去除所有没有参加光化学反应的重铬酸盐明胶,这样能够有效地防止重铬酸盐在曝光过程中结晶形成散射中心,影响全息图的再现质量。具体水洗过程请参考有关参考书籍。

### 3.3 性能特点及其应用

重铬酸盐明胶的感光灵敏度与明胶中重铬酸盐离子的浓度、曝光的波长以及干板制备过程都有密切的关系,因此在不同的场合,制作不同的全息图使用重铬酸盐明胶的曝光灵敏度不同,一般在 $10 \sim 100 \text{ cm}^2/\text{J}$ 的量级,形成的全息图的折射率调制也从 $10^{-3} \sim 0.3$ 不等,但是形成的最高质量的厚全息图的衍射效率几乎可以达到或接近理论最大值。从材料的光化学反应机理我们可以知道,这种材料能够实现的空间分辨率容易达到较高的数值,光栅周期最高甚至可以达到 $0.16 \mu\text{m}$ ,当然随着分辨率的提高,光栅周期在减小,记录过程中单位曝光面上所需吸收的光子数目也大大地增加,因此感光灵敏度也在下降。

由于重铬酸盐明胶全息记录材料具有高衍射效率、高分辨率和低噪声等特点,所以它成为目前人们制造各种全息光学元件等最常用的全息记录材料之一,如全息光栅、全息透镜等,其中利用全息方法制造的光栅已经广泛地应用到了高精度光谱仪器中作为高效的分光元件。同时由于全息光栅的衍射遵从布拉格衍射规则,因此可以利用多波长曝光记录生成多波长透镜。生成全息分光光栅通常用两个平面光波干涉记录,而全息透镜通常用两个球面光波或一个平面光波与一个球面光波干涉记录。目前人们正在发展红光敏感的重铬酸盐明胶记录材料以及多波长敏感的重铬酸盐明胶记录材料,同时希望在该种材料上面记录真彩色的高效反射全息图。

## 4 光致聚合物

在光学全息记录技术发展的过程中,全息记录材料的研究与发展应该说是从来没有停止过,尤其是进入20世纪90年代以后,在传统的光学信息存储技术和磁存储技术均已接近其物理极限但仍不能满足信息技术发展对信息存储技术超高记录密度和超快传输速率的要求的时候,使人们对在这两个方面都存在着极大潜力的光学全息存储技术寄予了厚望。但是,很明显,要与现代数字化的信息技术相兼容,前面介绍的湿法处理的各种材料已经失去了它们在新技术中的竞争地位,人们必须追求干法在线处理或者是不需要后处理的全

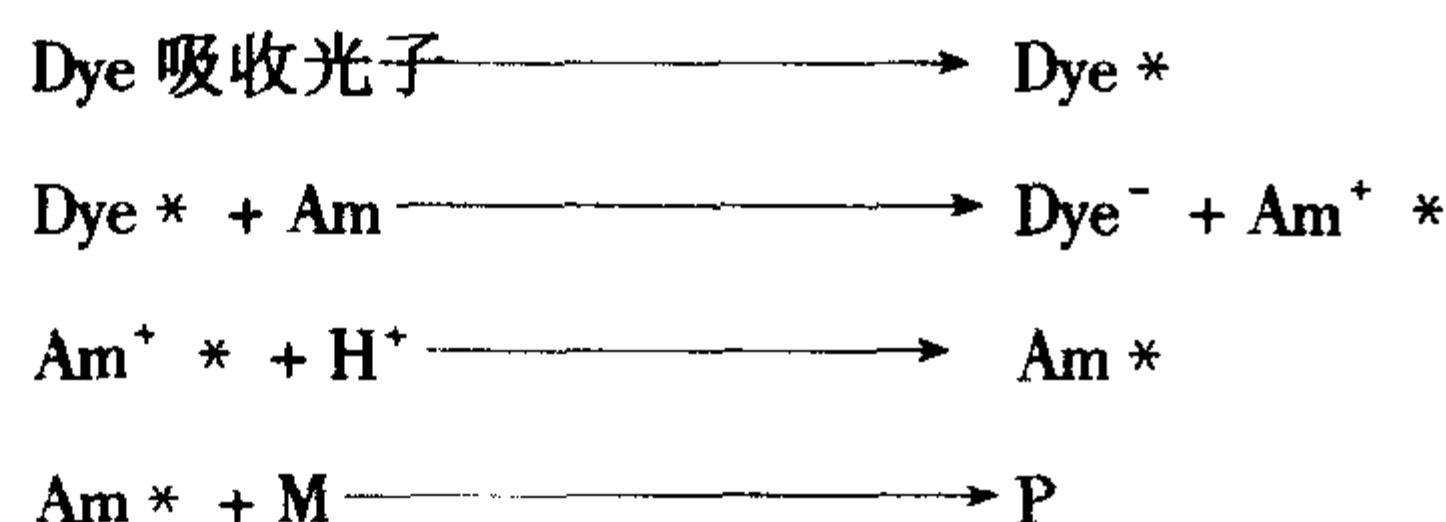


息记录材料,从最近十年的发展过程来看,光致聚合物材料和光折变材料当是未来最具竞争力的材料。而光致聚合物材料因许多的优势又成为在当今人们数字化全息存储技术中最寄希望的材料。

#### 4.1 光致聚合物全息存储的机理

光致聚合物作为全息存储材料是基于其具有光致聚合效应,一般的光致聚合物成分上都包含单体或小分子、引发剂、光敏剂等主要成分,光致聚合效应即在光照的情况下,光敏剂吸收相应敏感波长光波的光子,受激发跃迁到较高的能级,弛豫过程中将能量传递给引发剂,使之产生活性种子或自由基,这些活性种子或自由基引发小分子或单体产生聚合过程,生成聚合物,显然这种聚合过程与光强有关;用做全息存储材料时,记录时相干的物光和参考光的干涉使光场中的光强产生了非均匀的分布,强度非均匀分布的光场使光聚物材料产生非均匀曝光,则干涉相长的地方光强较强,聚合较多;而干涉相消的地方光强较弱,聚合较少甚至无聚合,因此引起亮、暗区域内单体密度的不均匀,在扩散过程的作用下,随着曝光量的增加或记录的固定过程使单体耗尽。这样由于聚合区域(亮条纹区)和无聚合区域(暗条纹区)的折射率受到了调制,因此记录了折射率调制的位相型光栅。这里是光聚物光致聚合过程的例子。

以丙烯酰胺和 N、N' 二羟基乙二丙烯酰胺作为单体(M),三乙醇胺作为联合引发剂(Am),亚甲基蓝染料(Dye)作为光引发剂的光聚物系统其光致聚合过程为:



该聚合物可用 514.5 nm 波长曝光。

#### 4.2 光致聚合物的构成

1) 单体及其常用种类 单体是聚合物的基本单元,它一般在自由基或离子的作用下产生聚合效应,是光聚物体系必需的组成部分,通常带有光聚合性基团,这类基团常见的有丙烯酸基、甲基丙烯酸基、丙烯酰胺基、烯丙基、乙烯基醚基、乙烯基胺基和顺丁烯二酸基等,其中丙烯酸基和丙烯酰胺基较易与其他化合物反应,聚合性质较好,因此使用最多,美国杜邦公司和贝尔实验室等科学家也多采用它们作为单体。

只含一种不饱和基团的单体常称之为单功能基单体,如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺及其他丙烯酸基、甲基丙烯酸基酯类和丙烯酰胺类等。为了提高材料的物理性能,现在人们常采用一个分子中包含两个以上不饱和基团的多功能性单体,如:①多元醇的丙烯酸酯类:乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯等;②氨基甲酯型丙烯酸酯类(改进薄膜弹性及光聚速度);③多元羧酸的不饱和酯:邻苯二酸二烯丙酯、间苯二酸二烯丙酯等;④不饱和酰胺:N-N'亚甲基双丙烯酰胺、环乙烷基丙烯酰胺等;⑤具有炔类不饱和基的单体等。

2) 光敏剂和光聚合引发剂及其常用种类 一般的光聚物单体光照时不敏感,不能直接产生聚合,所以通常要在其中掺入对适当波段比较敏感的光敏剂及光聚合引发剂,这通常是控制光聚物敏感波长或选择适当曝光波长的理想方法,也是光聚物材料在全息应用中优于其他类型材料的地方之一,因此也是该类材料不可缺的主要成分之一。

常用的光敏聚合引发剂有羰基化合物、偶氮化合物、有

机硫化物、氧化还原体系、感光色素类等等,如安息香、偶氮二异丁、硫醇类、核黄素、花菁类色素等。这些引发剂的敏感波长是不一样的,使用时可进行选择。

3) 其他聚合物或预聚物 常用的多功能单体单独使用时,通常感度不够,固化也不理想,所以人们常将一些具有成膜性质的高分子化合物与单体混合使用,改进固化性质和感度。这些化合物一般分两类:一类是包含聚合性基团的高分子,称之为预聚物,它们一般在光聚合过程中参与聚合;另一类是不含聚合性基团的高分子,称之为聚合物。原则上所有的高分子都可作为聚合物,只是使用时应注意其本身的性质,而预聚物主要是在主链、侧链或末端引入具有不饱和基的聚合性功能基,主要有:①环氧树脂类,如环氧丙烯酸酯等;②不饱和聚酯类,包含侧链含不饱和基的聚酯、链末含不饱和基的聚酯、聚氨酯、聚乙烯醇、聚酰胺型、聚丙烯酸或顺丁烯二酸共聚体和硅酮树脂型等。

#### 4.3 光聚物的高密度全息记录特性

1) 衍射效率 全息图衍射效率的定义为:在全息光栅成像时,有效成像光通量与照射全息光栅的入射光通量之比,用  $\eta$  表示。影响衍射效率的因素有材料的化学成分、记录光强及物光和参考光的光强比等,光聚物典型的衍射效率随记录时间(或曝光量)的关系如图 8.4-2 所示。

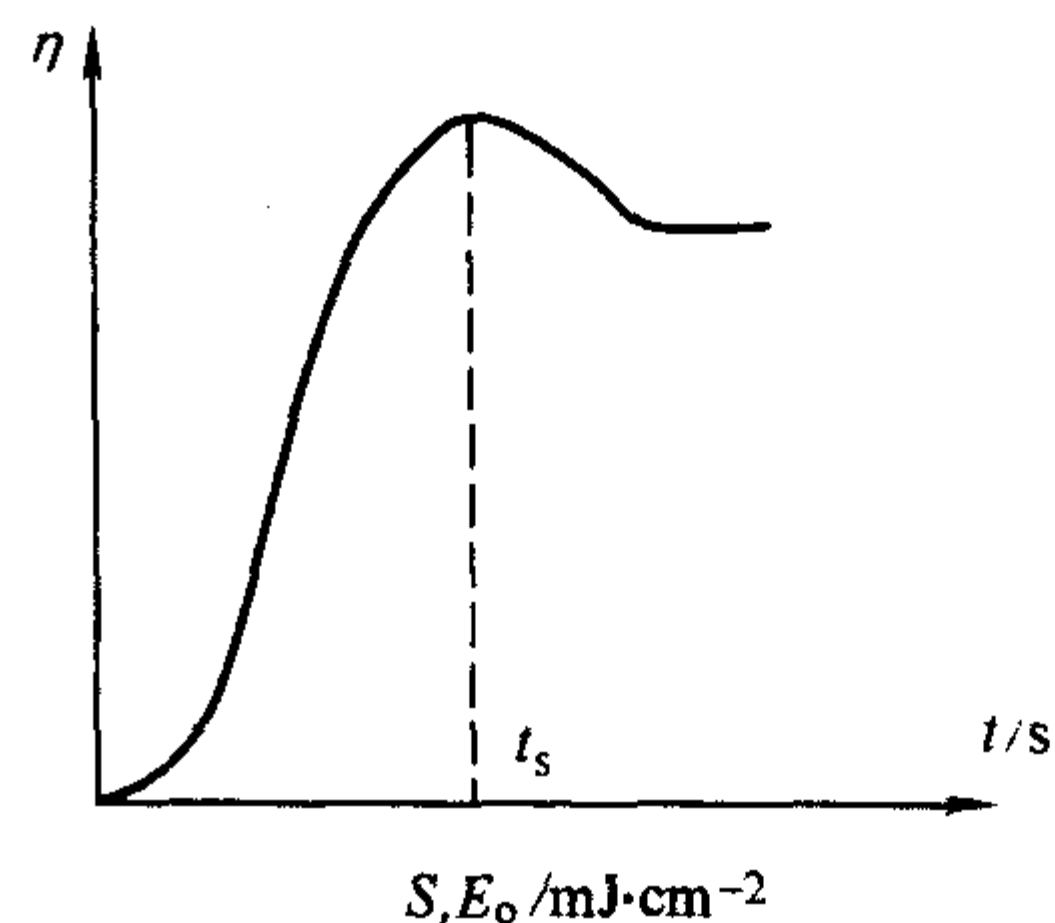


图 8.4-2 光聚物曝光特性曲线

由图 8.4-2 可见,当  $t < t_s$  时衍射效率随时间的增加而增加,是材料中单体的聚合过程,即随着曝光量的增加,单体逐渐聚合,浓度在减小,折射率调制在增加,故衍射效率增加。当  $t > t_s$  后,单体聚合基本结束,剩下的仅是少数单体,故衍射效率基本稳定,达到饱和。

从化学成分看,单一单功能单体构成的系统其衍射效率一般比多单体( $< 50\%$ )或多功能单体( $> 70\%$ )小,如在丙烯酸或丙烯酰胺单体中掺入 N、N'-亚甲基双丙烯酰胺后容易使衍射效率达到 90% 以上。另外衍射效率还与参物光的光强比及空间频率有关,一般随参物光强比的增加而减小,而对空间频率具有范围限制,即在一定空间频率范围内,衍射效率可很高(近 100%),而出了这个范围,衍射效率会变得非常小( $< 3\%$ ),如图 8.4-3 所示。

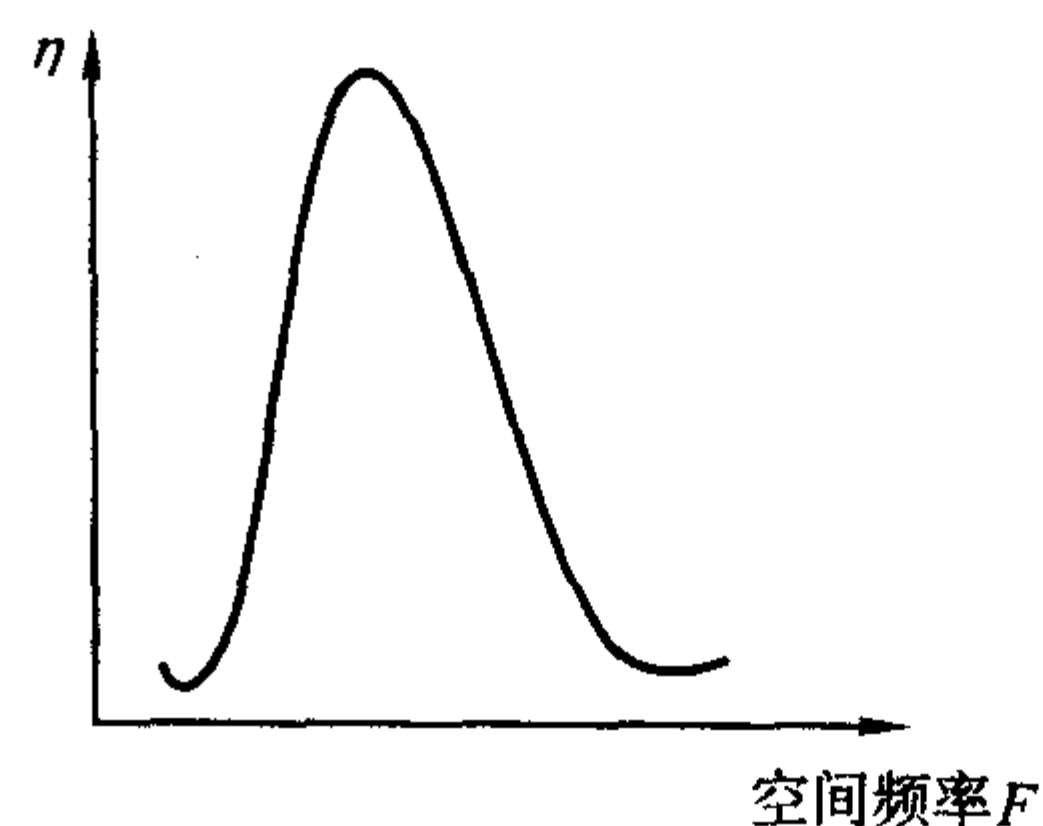


图 8.4-3 光致聚合物全息性能的选频性



2) 曝光灵敏度 光聚物全息材料的曝光灵敏度是指全息材料对入射光的响应灵敏度,其定义为:全息材料具有最大衍射效率时所需要的曝光量  $E_0$  或其倒数  $S$ ,单位是  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  或其倒数;光聚物的灵敏度与其化学成分具有密切的关系,我们通常希望材料的灵敏度越高越好(即  $E_0$  值越小或  $S$  值越大),但不同成分的光聚物其灵敏度差别很大。DuPont 公司的基于丙烯酸基单体的光聚物  $E = 10 \sim 100 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ ,波拉(宝丽来)公司的 DMP-128(单体为 Lithium acrylate, acrylate, acrylic acid, N、N'-methylenebisacrylamide)的  $E = 5 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ , Weiss 等人以 Acrylamide 和 N、N'-methylenebisacrylamide 为单体的  $E = 12 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ ,而 S. Blaya 等人的以 Ac-

rylamide 和 N、N'-dihydroxyethylenebisacrylamide 为单体的  $E = 5 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 。

由表 8.4-1 可见,光聚物材料的最大衍射效率均在 70% 以上,因为不同系统所能达到的最大衍射效率不一样,所以单纯的灵敏度意义不大,必须看其最大衍射效率为多大综合考评才能判断材料的全息性能。

3) 光聚物全息存储稳定性特点 对于存储材料来说,对信息存储的稳定性是一个很重要的问题,光聚物有机膜的全息稳定性与许多因素如化学成分、记录条件和存放条件等均有较大的关系,一般实验上检测全息稳定性的特点即测量各种条件下全息图的衍射效率是如何变化的。

表 8.4-1 部分光聚物静态参数的比较

| 光聚物或其研究者           | 单体成分           | 厚度/ $\mu\text{m}$ | 响应波长/ $\text{nm}$ | 衍射效率/%  | 灵敏度    | 分辨率     |
|--------------------|----------------|-------------------|-------------------|---------|--------|---------|
| HRF-150 (Dupont)   | —              | 3 ~ 150           | 350 ~ 550         | > 90    | 100    | 3 000   |
| HRF-700X (Dupont)  | —              | 10 ~ 20           | 476 ~ 532         | > 99    | 3 ~ 30 | — — — — |
| DMP-128 (Polaroid) | 丙烯酸, 亚甲基双丙烯酰胺等 | 1 ~ 30            | 442 ~ 647         | 80 ~ 95 | 5 ~ 30 | 5 000   |
| Martin et al       | 丙烯酰胺, 亚甲基双丙烯酰胺 | 150               | 514               | 96      | 50     | 2 000   |
| Weiss et al        | 丙烯酰胺, 亚甲基双丙烯酰胺 | 70                | 514               | > 90    | 12     | 2 000   |
| Tomlinson et al    | 丙烯酸混合物         | 2 000             | 325               | 70      | 75     | 5 000   |

4) 记录及处理方式对稳定性的影响 前面已经提到光聚物的全息记录是靠材料中单体的聚合实现的,而单体的聚合又是靠光照来完成的,因此其全息图像的形成与记录过程密不可分,一般情况下记录达到饱和衍射效率后,材料中的单体还没能完全用尽,剩余的单体暗反应会影响全息图的稳定性,暗反应是在记录结束后,材料中位于暗区的单体向位于亮区的聚合物扩散(因为记录在亮暗区形成了单体浓度的梯度)而继续聚合。为了解决这个问题,通常用过曝光的方法,即在曝光结束后用 UV 或汞灯均匀照射以完全耗尽材料中剩余的单体,使全息图实现稳定,但这种做法往往会使全息图的衍射效率稍有下降,1995 年 Uh-Sock Rhee 等人对杜邦公司 HRF-150-38 光聚物材料所作的实验结果,较详细地说明了上述问题,如图 8.4-4 所示。

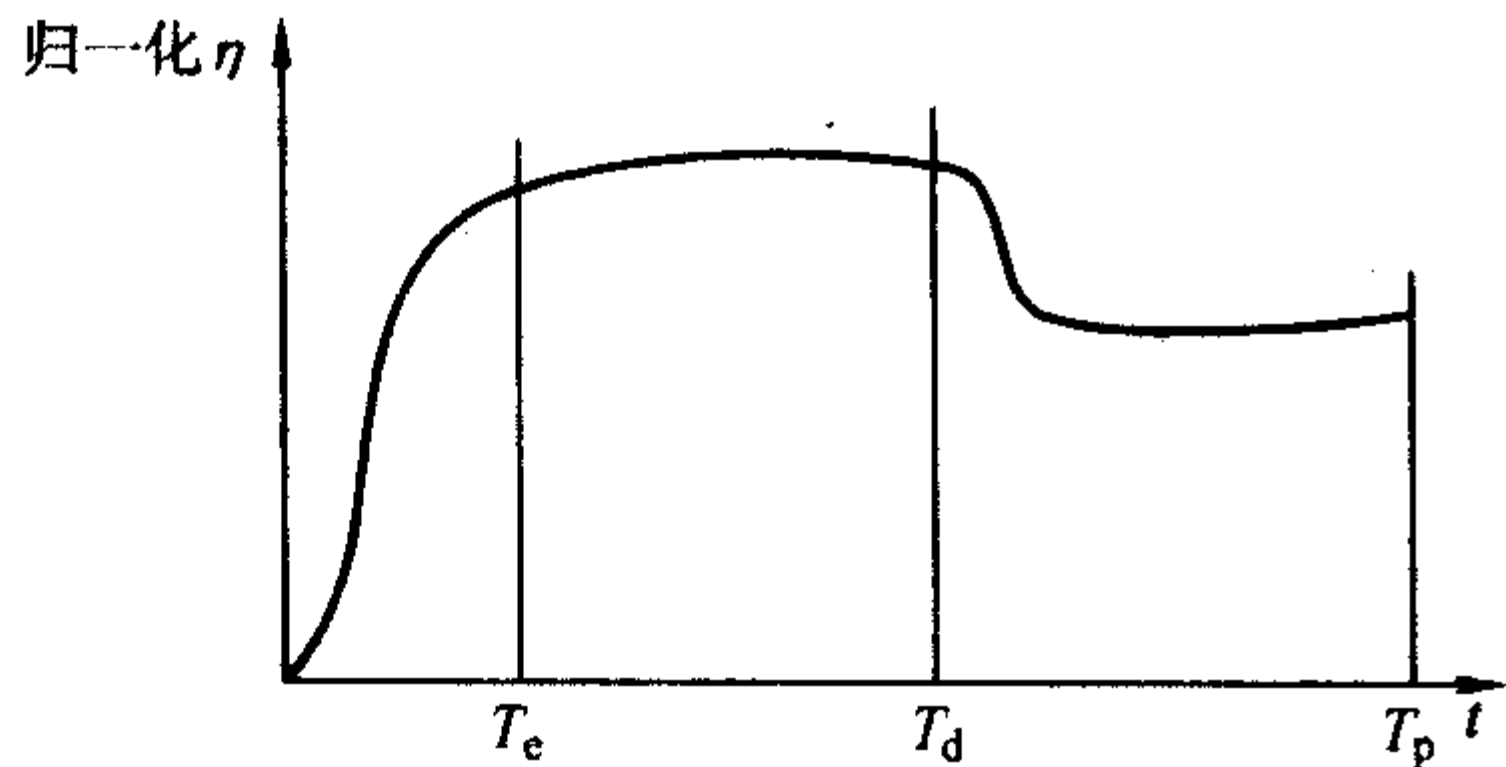


图 8.4-4 曝光时间、扩散时间及过曝光时间对衍射效率的影响

图中  $T_e$  是曝光时间,  $T_d$  是曝光后的扩散时间,  $T_p$  是过曝光时间。从图中可以看出,在  $T_d$  的扩散时间内,单体的扩散短时期内会使衍射效率稍有增加,但之后较长的时期内衍射效率又有少许下降,这也说明了过曝光的必要性。

5) 存放条件的影响 光聚物全息对存放条件如温度、湿度和光照等是比较敏感的,这些条件对全息图的影响是多方面和复杂的,对稳定性的影响主要是光照的影响,有人用同样的方法记录了一些全息图,然后一部分放在暗箱中,另一部分放在室光下,接着每天测一次衍射效率,结果发现放在暗箱中的全息图的衍射效率基本保持不变,而放在室光下的全息图在观察的 7 天内先是略有增加,后基本稳定,如图 8.4-5 所示。人们预计稳定后会如同前面所描述的曝光量与

衍射效率的关系那样,衍射效率可能会有一段时间稍有下降,然后在稍低的水平上趋于稳定。

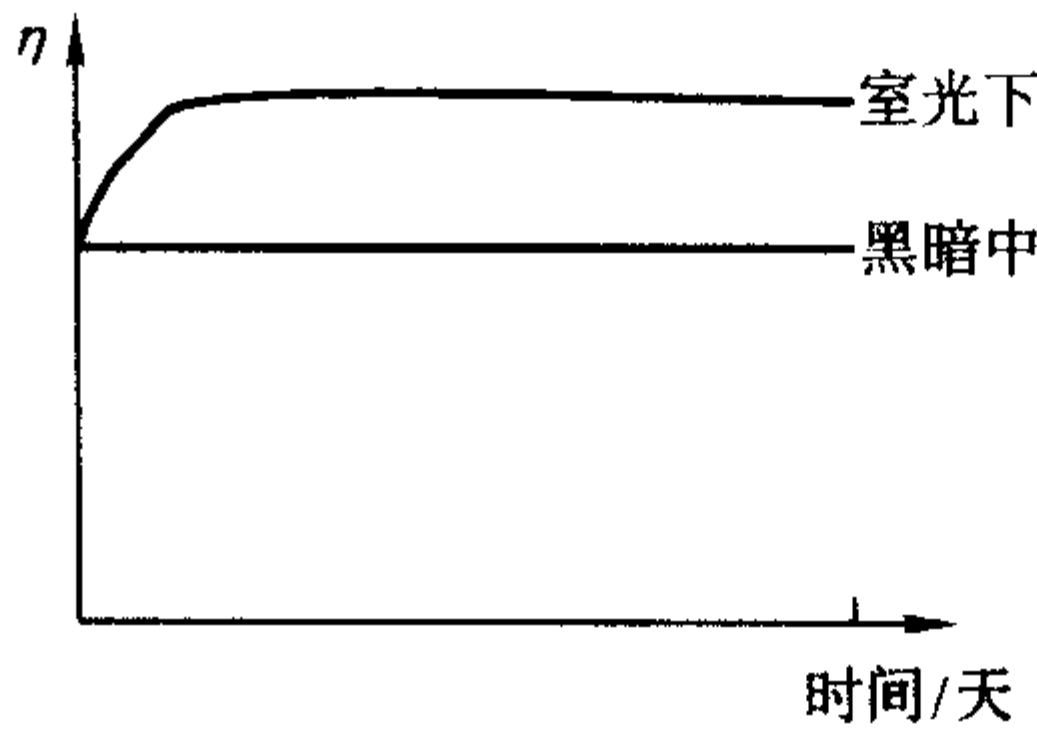


图 8.4-5 存放条件对光聚物衍射效率的影响

6) 体积变化对布拉格角度的影响 聚合物材料与其他材料相比其体积容易受影响而发生变化是其在全息应用中的一个令人头痛的问题,而引起这种变化的原因又是多种多样的,如记录过程及处理过程的曝光常引起聚合物薄膜在其法线方向(即其厚度)的缩皱(Shrinkage),而存放条件如温度也常引起这种变化,只不过这种变化主要影响的是布拉格角度的失配问题。

7) 曝光时间对布氏偏移量的影响 曝光使光聚物发生缩皱是该种材料的本征特性之一,只是在不同的配方及成膜过程下其表现程度不一样,一般情况下这种厚度缩皱(或体积变化)在 0.5% ~ 5% 之间,这种变化对全息记录的直接影响是使其读取全息图时入射参考光的布拉格角度发生了变化,即产生了布氏偏移,严重地影响了全息图的再现质量。

常用公式  $\Delta\varphi = \arctan [\tan\varphi / (1 \pm \alpha)] - \varphi$  描述厚度相对缩皱与布氏偏移量的关系,其中  $\Delta\varphi$  即布氏偏移量,  $\varphi$  是记录时的布拉格角,而  $\alpha$  是厚度相对缩皱比,实验上容易发现布氏偏移量与曝光时间的关系如图 8.4-6 所示。

8) 温度对布氏偏移量的影响 全息光聚物一般玻璃化温度比较低 ( $T_g < 30^\circ\text{C}$ ),而体胀系数较大 ( $100 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , 线性),因此温度的变化定会导致膜厚及折射率的变化,而厚度的变化必然会导致布拉格角度的偏移。



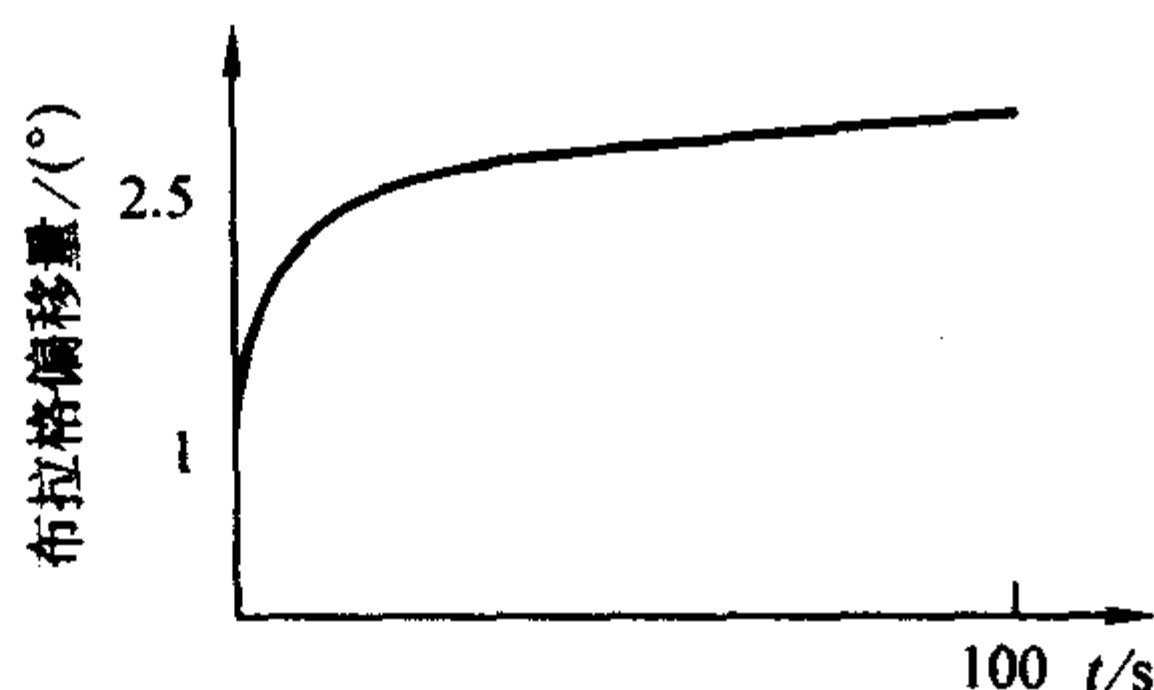


图 8.4-6 布拉格偏移与记录时间的关系

#### 4.4 光致聚合物的高密度全息存储特性

1) 材料动态范围与曝光时间的关系 为了全面表征高密度全息存储材料的存储性能需要定义一个物理量——动态范围来确切地描述材料的存储能力。最初对光折变晶体等位相型全息记录材料，因为全息记录时材料的折射率变化量（折射率调制度）有限，同时人们知道随着折射率调制度的增加，全息记录所能达到的最大衍射效率会越大，因此通常认为材料的最大折射率调制度即能表征材料的存储能力，称之为动态范围。但是根据耦合波理论，位相型材料全息记录衍射效率与折射率调制度的关系是正弦平方关系，当折射率调制度比较大时，显然用它作为动态范围来衡量材料的存储能力是不正确的。因此，D. Psaltis 和 F. Mok 等在 1991 年对高密度全息存储材料的动态范围作了如下定义：在多重记录情况下，同一体积中叠加了大量的全息图，随着全息图数量  $M$  的增加，每个全息图的衍射效率  $\eta$  会降低，用耦合波理论可推导出  $\eta$  与  $M$  的平方成反比，即： $\eta \propto 1/M^2$ 。因为动态范围越大每个全息图的衍射效率也应越高，因此引入一个参量  $M^*$  来表征材料的动态范围特性，使得  $\eta = (M^*/M)^{1/2}$ ，可以看到，材料的动态范围直接决定了高密度全息存储的衍射效率及材料可达到的最大存储容量，进一步的理论推导可知动态范围特性参量与材料的写入和擦除特性有关，一般来说  $M^*$  与曝光时间的关系如图 8.4-7 所示，显然，对某种材料要想充分利用其动态范围，必要的曝光时间方案是必不可少的。

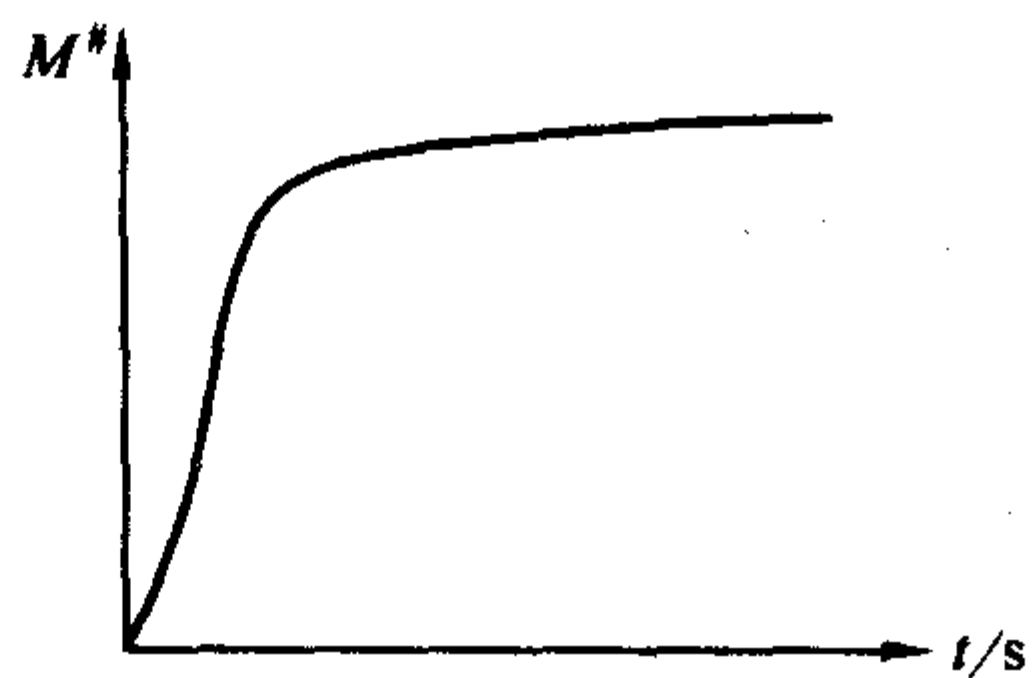


图 8.4-7 动态范围与曝光时间的关系

应该说，在材料的折射率调制度比较小时，材料的动态范围与折射率调制度  $\Delta n$  之间是单调递增的关系，因此在一定的条件下用  $\Delta n$  可近似地描述材料的动态存储能力。根据 V. L. Colvin 等人的工作，基于厚度约 500  $\mu\text{m}$  的丙烯酸光聚合物的  $\Delta n$  约为  $10^{-3} \sim 10^{-2}$  的数量级，kelvin 等人的工作表明，38  $\mu\text{m}$  厚的杜邦 HRF-150 的  $\Delta n$  为  $10^{-3}$  的数量级，与传统的常用的高密度全息材料光折变晶体  $\text{LiNbO}_3$  要高出 1~2 个数量级，这也是光聚合物优于  $\text{LiNbO}_3$  另一个重要原因。当然从这些工作中也可看出材料的厚度是决定其动态范围的主要因素之一，文献报道的光聚合物材料厚度与  $M^*$  的关系以及光聚合物单体浓度与  $M^*$  的关系都是正比关系。

2) 光聚合物高密度全息存储的误码率 信息存储的质量最终要由其保真度来衡量，对二值化的数字全息存储即由全

息数据页再现时的误码率来表征，误码率 (BER) 是数据页再现时探测器判决电路每比特位数据错判的概率，即将“0”判为“1”及将“1”判为“0”的几率和。光聚合物高密度数字全息存储从现有的工作看，其误码率是比较低的，对目前的数字信息处理系统，允许的最大误码率一般是  $5 \times 10^{-3}$ ，而这些工作表明光聚合物作为存储材料的高密度数字全息存储的误码率一般在  $10^{-4} \sim 10^{-8}$  之间，很容易实现  $10^{-6}$  级的误码率，显然远低于允许的上限。

3) 衍射效率的均匀性与曝光方案 与光折变晶体类似，在用各种复用技术实现光聚合物的高密度全息存储过程中，各数据页的曝光时间非常重要，它直接确定了每个数据页的曝光量，因而也确定了数据页的衍射效率，对于多重高密度全息存储而言，衍射效率的均匀性是关键，由于光聚合物多重全息图的累计衍射效率  $\Sigma \eta$  与曝光量之间的关系如图 8.4-8 所示，所以多重全息图按顺序而言，前后数据页在相同的曝光量（实际对于相同的曝光时间）下衍射效率是一定不会相同的，因此要获得相同衍射效率的多重全息存储，必须选择合适的曝光方案。

4) 采用预曝光技术的等时曝光方案 1992 年，Kevin Curtis 和 D. Psaltis 根据图 8.4-8 光聚合物的曝光特性曲线，用预曝光技术削去了图中曲线前段的非线性部分，在曲线中间的线性部分进行曝光记录而实现等时等效率，曲线后部的非线性部分即被废弃，这样虽然实现了等衍射效率的等时曝光，为记录技术提供了极大的方便，但损失了相当多的动态范围，从前面的描述知，这对提高存储密度和容量是非常不利的。

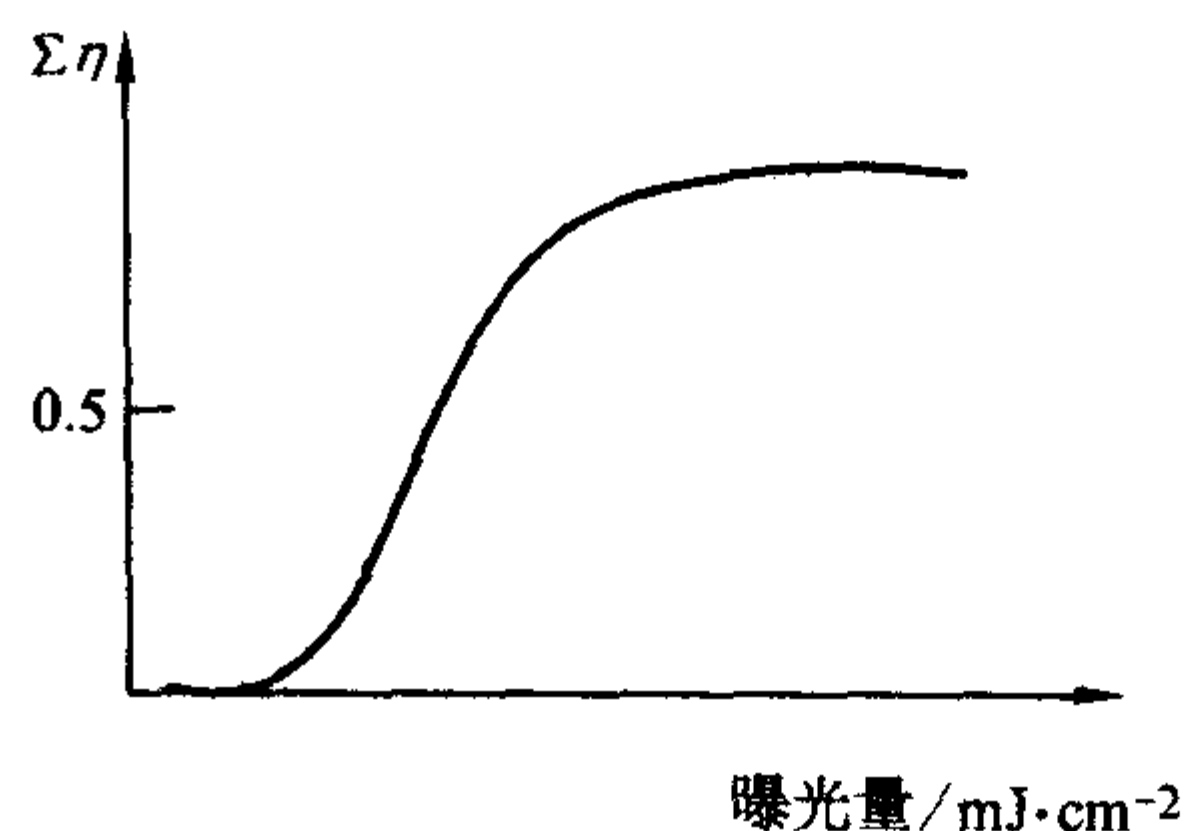


图 8.4-8 归一化衍射效率与曝光量的关系

5) 非等时曝光方案 非等时曝光方案即严格按照图 8.4-8 所示的特性曲线，经预曝光敏化材料之后计算每张数据页的曝光时间，这种方法先由图 8.4-8 的曲线开方根后得到光栅强度与曝光量  $E$  的关系曲线  $\nu \sim E$ ，对该曲线做多项式拟合得  $\nu(E)$  的一个六级多项式，此多项式对  $E$  求导得  $S_E = \nu'(E)$  为光栅强度的增长率，对于给定的  $S_E$ ，可预先确定每个全息光栅的光栅强度，因此若将光聚合物的整个动态范围对所有全息图平均分配，即可获得等衍射效率，这样所得的曝光时间序列为  $t_n = \nu_{\text{sat}} / (M S_{E_{n-1}})$ ，式中  $t_n$  即第  $n$  幅全息图的曝光时间， $\nu_{\text{sat}}$  是饱和光栅强度， $M$  是所有全息图的个数， $E_{n-1}$  是前  $n-1$  幅全息图的累积曝光能量， $I$  是曝光强度，该公式表明，在图中的线性区之后材料趋于饱和的非线性区域，全息图的曝光时间会大大增加，这当然也降低了数据写入的速度，因此综合考虑，也许前一种方法也是值得的。

#### 5 光折变晶体

迄今为止，光折变晶体是在现代光学全息存储技术中干涉法在线处理记录材料中人们研究和取得成果最多的材料。光折变晶体作为全息记录材料是基于其具有光折变效应，光折变效应即光辐照导致折射率发生变化的效应，而且这种变化



与对应于该位置所受光照辐射的强度有关,因此在这种材料中记录的是折射率调制的位相型光栅,适宜于记录体全息图。

### 5.1 光折变晶体产生光折变效应的原理

光折变效应是发生在具有光折变效应的电光材料中的一个复杂的光电过程,这种过程一般被描述为:强度非均匀分布的干涉光束照射到具有杂质、缺陷或空位的光折变晶体材料中,将他们形成的处于禁带中间的电荷(电子或空穴)电离并激发到导带或价带中去,这些电荷或者扩散(浓度梯度的作用)、或者漂移(外电场的作用)、或者迁移(光生伏打效应的作用)被俘获,经多次的迁移、俘获最终在干涉光场的暗条纹区被相应的陷阱俘获,形成了与干涉光场强度分布相对应的空间电荷场;这种空间电荷场在线性电光效应的作用下使晶体的折射率发生了变化;因此最终在晶体中形成了与干涉光场光强分布对应的折射率调制的光栅。因此这种材料所记录生成的位相型全息图一般具有较高的衍射效率。

### 5.2 光折变全息图的挥发和固定

从上面描述的光折变晶体中全息光栅的形成过程可以看出,在这种晶体中记录的是一种随入射光场强度发生变化的动态光栅,因此如果用光强均匀分布的光场辐照这种晶体就容易将晶体中的动态全息光栅擦除,显然在晶体中如果运用多种复用方法在同一位置记录多个全息图时,记录后面的全息图就容易将前面记录的全息图擦除,同时这种方法记录的全息图在经过分布均匀的参考光的多次读出后也会产生对全息图的擦除作用,此即人们常说的光折变全息图的挥发问题。为了避免这种光折变全息图的挥发,人们也不停地在研究各种固定这些全息图的方法。

1) 热固定技术 由于  $\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$  晶体是人们最早使用的光折变晶体,热固定技术也就是人们针对该种晶体研究出的一种固定光折变全息图的方法,这种晶体的光折变全息图的热固定机制相对比较清楚,其他光折变晶体如  $\text{KNbO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{SBN}$  等的热固定机制还不是十分清楚。对  $\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$  晶体来说,其基本原理是热固定过程激发了晶体中的离子活性,这种离子的活性温度通常低于电子的活性温度,因此在记录过程中或记录之后加热晶体到  $100\sim 180^\circ\text{C}$ ,就可以激发离子的活性,而形成光栅的电子被束缚在深层陷阱,需要  $200^\circ\text{C}$  以上的高温才能被激活,激活后的离子移动后迅速中和电子光栅,如此就形成了与电子光栅相对应的离子光栅,温度降低下来之后该离子光栅就凝固,这种光栅不同于电子光栅,不再对光照敏感,因此成为非挥发的离子型全息图。

这种热固定过程分两种类型,如果在记录过程中同时加热固定,叫同时热固定技术;如果在记录之后加热固定则叫后加热固定技术。前者形成的离子全息光栅由于与电子中和充分,因此衍射效率较高,但是由于记录时温度较高,而读出时没有加热温度较低,容易导致光栅周期的微小变化,故使得读出时入射光产生布拉格偏移。而后者由于不能完全中和电子光栅,形成的离子光栅的强度不如原电子光栅,所以衍射效率会有所下降。

上述过程仅仅是热固定技术的显影过程,要想固定成功还必须要有定影过程,定影过程即用均匀的布拉格失配光束照射晶体,擦除原来的电子光栅,而显影过程所形成的离子光栅由于对光照不敏感,所以被留下。

2) 场固定技术 场固定技术也叫电固定技术,主要是针对铁电晶体光折变材料提出的一种固定技术。其原理是利用铁电晶体的极化强度与外加电场的关系具有与磁滞回线现象相同的曲线的特点,在记录之前,对晶体施加远大于矫顽电

场的外电场,使单畴晶体极化,导致晶体  $c$  轴方向与外加电场方向相同,之后记录全息图,记录完毕,改变外加电场的强度和方向,使强度略小于矫顽电场强度,方向与原方向相反。这个电场自己不能改变铁电晶体已经形成的极化方向,但由于全息记录在晶体形成了一个电子光栅,该光栅即一个空间电荷场,此电场与外加电场的合电场正好大于矫顽电场,能够改变部分区域的极化方向,这种改变与电子光栅对应,即形成了极化光栅。然后使用均匀光擦去电子光栅即可将极化光栅固定。

电固定方法形成的极化光栅通常强度比原来固定前的电子光栅的强度还要大,所以其衍射效率比固定前大。

与电固定方法类似的是电增强效应,通常用外加电场的方法不仅可以增加铁电晶体电荷迁移的速率,而且可以增加晶体的电光系数,对于居里温度接近室温的  $\text{SBN}$  等晶体,这种电光系数的增加能够增加电子光栅的折射率调制度,折射率调制度的增加自然容易增加光栅的衍射效率。显然,电增强和电固定的原理是不一样的,前者将电子光栅变成了极化光栅而后者并没有改变光栅的性质,而仅仅是增加了衍射效率,所以后者的光栅仍然存在着挥发的问题。

3) 光固定 光固定通常又叫双光子吸收固定方法,有两种机制,第一种是用长波长的光来进行全息记录,该波长的光不能将处于价带的电子激发到导带,只能将电子激发到带隙中的中间束缚态,如果同时用一个适当的短波长激光照射干涉场,该波长的光能将中间束缚态的电子激发到导带,这样才能记录有效的电子光栅,读出时只用长波长激光即可,不能够引起挥发,但是如果用短波长的激光则可以有效地擦除电子光栅。

另一种机制和上述机制正好相反,是利用短波长的激光增加处于中间束缚态的电子数,而用长波长的激光将束缚态的电子激发到导带从而记录电子光栅,读出同样用长波长的激光即不能擦除原电子光栅。

光固定的好处是不仅能够增加读出的衍射效率,而且能够增加信息读出的保真度,有效抑制光散射和光生伏打效应产生的噪声;同时不需要后处理,方便简单。

4) 双掺杂固定技术 Buse 等人最早发现,如果在  $\text{LiNbO}_3$  晶体中同时掺入  $\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$  等两种深、浅不同能级的过渡金属,在记录前用紫外或蓝光等短波长激光敏化后,再用红光等长波长的光进行全息记录,这种方法记录的全息图不会被长波长的读出激光擦除,实现了全息图的固定。目前国内外许多学者已经研究了很多种双掺杂  $\text{LiNbO}_3$  晶体体系的全息固定技术,而且进行了大量的理论机制的探讨,从现有的结果看,不同的掺杂体系其机制上存在着差别。但由于掺杂技术除了晶体的生长过程中各种成分含量的控制要求非常精确外,其他相对简便,所以成为目前人们寄予厚望的热门技术。

### 5.3 光折变晶体的分类

光折变晶体一般分为三种类型,即铁电晶体、非铁电晶体和化合物半导体等。常用的铁电晶体有:铌酸锂( $\text{LiNbO}_3$ ),钽酸锂( $\text{LiTaO}_3$ ),钛酸钡( $\text{BaTiO}_3$ ),铌酸钾( $\text{KNbO}_3$ ),铌酸锶钡( $\text{SBN}:\text{SrBaNb}_2\text{O}_6$ ),铌酸钾钠锶钡( $\text{KNSBN}$ )等。这类材料是目前光折变晶体中铁电晶体的代表性材料,它们的共同特点是电光系数大,容易记录高衍射效率的全息图,具有较高的二波耦合系数和自泵浦反射率。缺点是曝光灵敏度较低,响应速度较慢( $50\text{ ms}\sim 1\text{ s}$ ),晶体生长工艺条件复杂、要求较高,不容易获得大体积和高光学质量的晶体。

非铁电体光折变晶体常用的有钛酸铋( $\text{BTO}$ ),锆酸铋( $\text{BCO}$ ),硅酸铋( $\text{BSO}$ )等,这种晶体的特点是电光系数较



小,不容易获得高衍射效率的全息图,二波耦合系数也较小,但优点是生产工艺相对简单,容易获得大体积、高光学质量的晶体且曝光灵敏度高、响应快,由于晶体的带隙较大,所以敏感光谱通常在可见光区的黄绿波段。

化合物半导体光折变晶体通常有砷化镓(GaAs),磷化镓(GaP),磷化铟(InP),硫化镉(CdS),硒化镉(CdSe),碲化镉(CdTe)和硫化锌(ZnS)等。这类晶体电光系数较小,但由于载流子浓度较高,所以灵敏度较高,响应速度较高。由于带隙较小,所以敏感波长一般在橙黄波段或近红外波段。

#### 5.4 铌酸锂晶体的生长与性能

铌酸锂晶体是到目前为止,是所有光折变晶体中研究最多、使用最多,也是性能最优秀的铁电晶体,通常是在生长的过程中在其中掺入Fe、Cu等金属离子作为杂质来改善其全息存储的性能。具体做法是,将等比例的碳酸锂和五氧化二铌在坩锅中熔化,在熔融体中掺入适当的过渡金属氧化物作为掺杂物,将籽晶向下放入熔体的上部,然后用提拉法可以生长出较大尺寸的晶体。通常在生长过程中从熔体向籽晶加小电流将晶体极化,可以降低其畴结构。晶体长成以后在其居里温度以上维持一段时间后,在约摄氏1500℃退火4~5h,然后逐渐冷却到室温,可以切割、成型、抛光。最常用的掺杂物是Fe,它在铌酸锂晶体中分别以 $Fe^{2+}$ 和 $Fe^{3+}$ 离子的形式存在,前者是占据了的陷阱,后者是空陷阱,显然他们的浓度及其比例确定了晶体的全息性能;所以可以通过改变Fe的掺杂量和两种离子的浓度比例来改善晶体的全息性能。通常掺杂量的改变是通过控制加入熔体掺杂物的质量来实现的,而改变两种离子的浓度比是通过晶体的氧化和还原热处理的方法来实现的,一般通氢气加热可以将 $Fe^{3+}$ 还原成 $Fe^{2+}$ ,而通氧气可以将 $Fe^{2+}$ 氧化成 $Fe^{3+}$ 。这里 $Fe^{2+}$ 的浓度对晶体的响应波长具有较大的决定作用,且调整两种离子的浓度比例可以改变晶体全息存储的记录和擦除时间常数,对高密度数字全息存储的记录方案的设计具有重要的意义。至于掺入其他种类的离子,除了可以改变晶体的激发波长与改善热稳定性外,没有比掺入铁有更多的优点。

### 6 光折变聚合物

由于无机晶体材料品质因素受材料自身所限,为了得到具有高品质因素的材料,人们将目光转移到了有机材料上。因为有机非线性材料的非线性是有机分子的一种固有特性,主要来源于分子在基态和激发态电子分布的不均匀性。1991年首次报道了光折变聚合物的研究结果,1993年首次发现具有净二波耦合增益的有机光折变聚合物,1994年首次得到具有高衍射效率的有机光折变聚合物材料,短短几年的时间,有机光折变材料取得了长足的发展。

已经有许多种方法可以制备光折变材料。设计一种光折变材料的最简单方法是将光生电荷敏化物、电荷传输体和非线性光学生色团混合掺杂于一种中性的聚合物基质中。常用的光生电荷敏化物是 $C_{60}$ 。为了减少分相的现象,人们尝试将电荷传输体和二阶非线性光学生色团结合在一个单分子内形成双功能生色团或者将所有的组分合在一个聚合物骨架上的方法来减少组分,这些都使光折变聚合物取得了很大的发展,也使光折变聚合物主要形成了两大类,即主客体式和主链侧链式。其中主客体式也称为掺杂型,以某种聚合物为基体,向其中掺杂各种光折变材料所需的各种成分的功能小分子,根据基体的种类不同这种类型又可分为以光学非线性生色团聚合物为基体、以载流子传输体聚合物为基体、以惰性聚合物为基体三种形式。而主链侧链式是把各种功能小分子作为侧链全部聚合在某一聚合物的主链上,也称为全功能

型。下面我们将分类论述它们的发展状况。

#### 6.1 非线性聚合物为基体的系统

这是最早制备光折变聚合物的系统,尽管这类材料的性能较差,但可以让人们很直观地理解有机材料中光折变性能的产生。通常非线性生色团悬挂在惰性聚合物的骨架上,电荷的传输只靠掺杂电荷传输体来完成。B.E.Jones等报道了一个以bisA-NAS(bisphenol A 4,4'-nitroaminostilbene)(图8.4-9:I)为基体,掺杂了40%DEH(diethylamino)benzaldehyde diphenylhydrazone)(图8.4-9:II)的光折变聚合物材料,在外电场为138kV/cm,样品厚度为145 $\mu$ m条件下,测得材料的衍射效率为0.0075%~0.002%,耦合增益系数为 $(0.46 \pm 0.06)/\text{cm}$ ,表8.4-2为几种材料在性能上的比较。

表8.4-2 一些光折变聚合物材料(无外加敏化剂)和一种有机光折变晶体(有敏化剂)的衍射效率 $\eta$ ,吸收系数 $\alpha$ 和光折变灵敏度PRS

| 聚合物       | $\tau_{ad}/\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ | $\eta$               | $\alpha/\text{cm}^{-1}$ | Bias field/ $\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$ | PRS/ $\text{cm}^3 \cdot \text{J}^{-1}$ |
|-----------|---|----------------------|-------------------------|---|--|
| BisA-NPDA | 390                                       | $0.9 \times 10^{-4}$ | 1.5                     | 126   | $1 \times 10^{-6}$                     |
| PMMA-PNA  | 6.7                                       | $7.5 \times 10^{-6}$ | 0.57                    | 114   | $3.9 \times 10^{-7}$                   |
| BisA-NAT  | 1.1                                       | $1.1 \times 10^{-3}$ | 118                     | 138   | $3.4 \times 10^{-7}$                   |
| BisA-NAS  | 0.11                                      | $7.5 \times 10^{-5}$ | 60                      | 138   | $1.8 \times 10^{-6}$                   |
| MNBA晶体    | 1875                                      | $1.8 \times 10^{-6}$ | 2.5                     | 0   | 约 $1 \times 10^{-8}$                   |

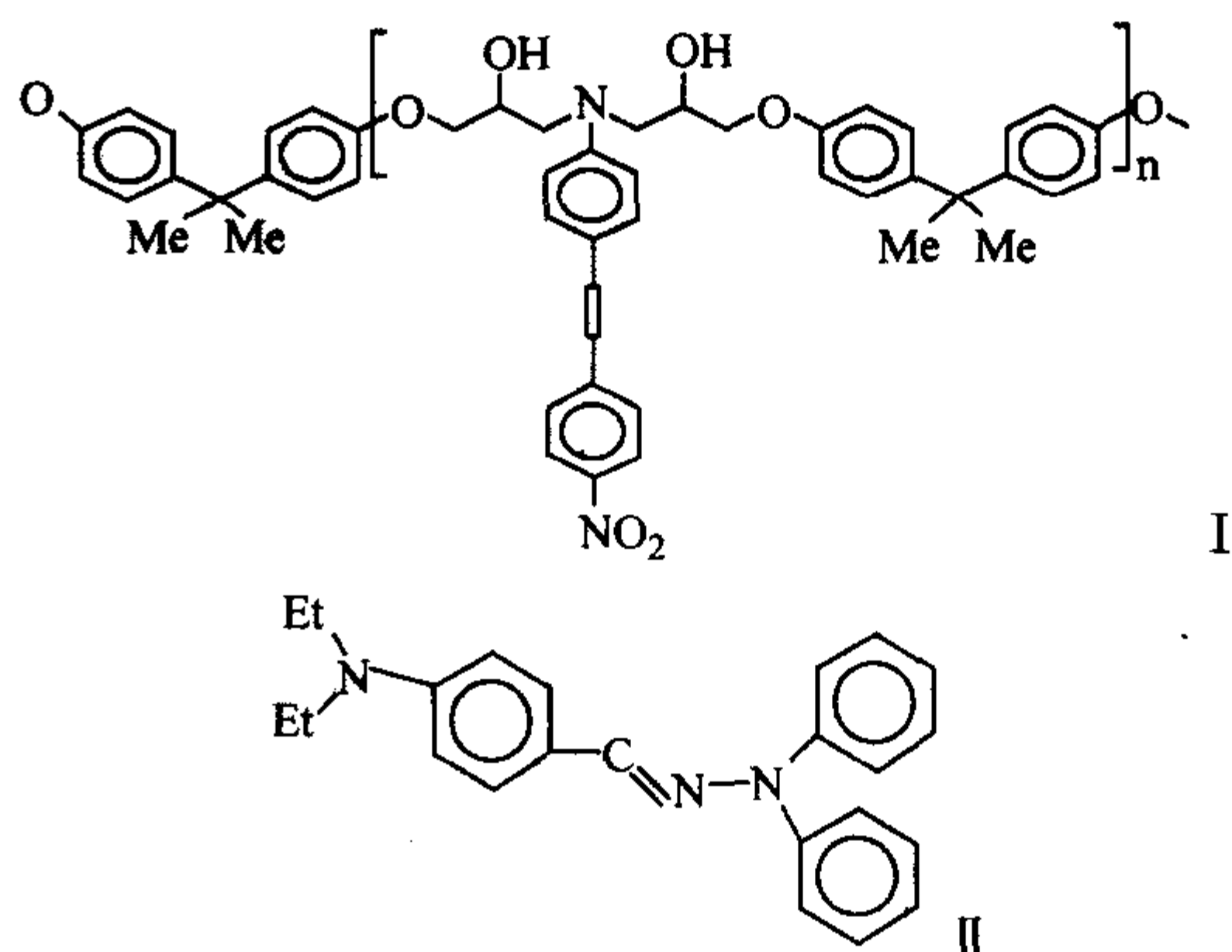


图8.4-9 bisA-NAS(bisphenol A 4,4'-nitroaminostilbene) I和((diethylamino)benzaldehyde diphenylhydrazone) II的分子结构

#### 6.2 以惰性聚合物为基体的系统

以惰性聚合物作为光折变材料的基体有三个显著的优点,即扩大了基体的选择范围,便于优化其光学质量及其与各种掺杂剂的相容性,以及为新设计的光折变材料中的组分提供理想的测试背景。所以对这一方面的研究也很多。惰性聚合物中,使用最多的是PMMA,S.M.Silence等合成了PMMA(poly methyl-methacrylate)(图8.4-10:III);60DTNBI(1,3-dimethyl-2,2-tetramethylene-5-nitrobenzimidazoline)(图8.4-10:IV):0.2 $C_{60}$ 系统,他们得到的材料的衍射效率达到7%,光栅形成时间为0.43s,净双光束耦合增益系数达到34 $\text{cm}^{-1}$ 。另外,R.Wortmann等制备了30%DPDCP(2,6-di-n-propyl-4H-pyran-4-ylidenemalononitrile):15%TPD(N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)benzidine):55%PMMA:0.3% $C_{60}$ 光折变聚合物,当外加电场为100V/ $\mu$ m,用



676 nm激光束辐照 100  $\mu\text{m}$  厚的材料时得到稳态衍射效率 25%，双光束耦合增益系数达到  $50\text{ cm}^{-1}$ 。此类系统中性能较好的另一类惰性聚合物为 PC (bisphenyl-A-polycarbonate), Burzynski 等制备了 50PC: 30ITA (tris-p-tolylamine) (图 8.4-10: V): 20NPP (N-(4-nitrophenyl)-(L)-prolinol):  $0.25\text{C}_{60}$ , 当用 633 nm 激光辐照 100  $\mu\text{m}$  厚的材料时得到稳态衍射效率 14%，并且吸收只有  $0.4\text{ cm}^{-1}$ 。

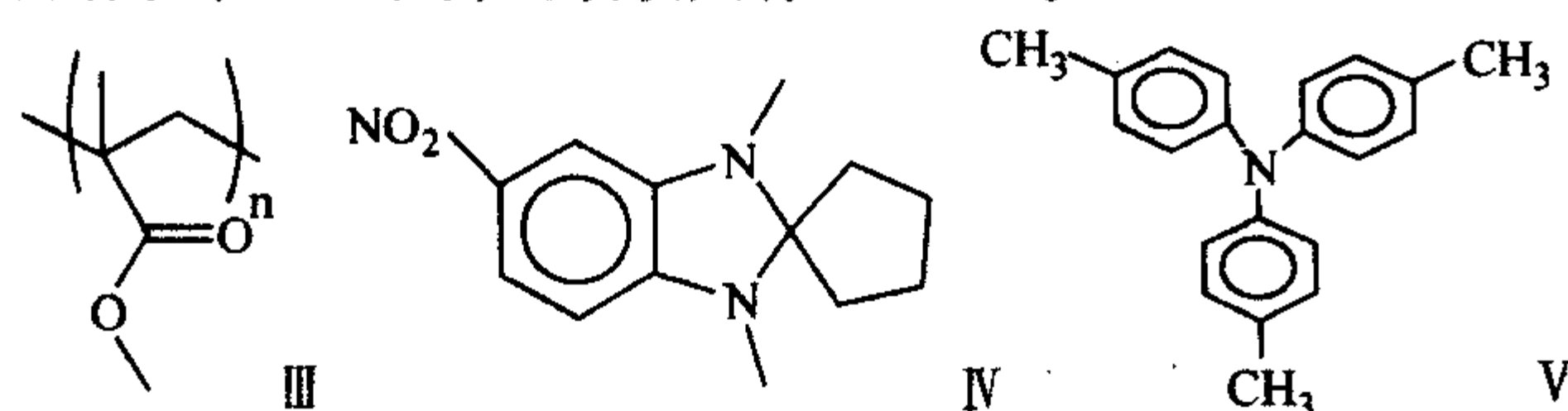


图 8.4-10 PMMA (poly methyl-methacrylate) III, 60DTNBI (1, 3-dimethyl-2, 2-tetramethylene-5-nitrobenzimidazole) IV 和 V: 20NPP (N-(4-nitrophenyl)-(L)-prolinol) 的分子结构

### 6.3 以电荷传输体聚合物为基体的系统

这一类系统是到目前为止所得到的性能最好的光折变材料。电荷传输体用的最多的是 PVK (poly (N-vinylcarbazole)) (图 8.4-11: VI), 这类材料之所以能得到高衍射效率和大净增益主要是由于取向增强效应 (Orientation enhanced effects)。根据前面的理论, 只要  $T_g$  很低, 便可以得到较大的净增益, 因此人们想方设法往系统中掺杂新的物质以降低  $T_g$ , 其中掺杂得最多的是塑性剂, H.J. Bolink 等研究了塑性剂对光折变聚合物性能的影响。他们将 ECZ (N-ethylcarbazole) (图 8.4-11: VII) 掺杂到 PVK 为基体的光折变材料中, 发现 ECZ 可以使衍射效率和增益系数有显著地提高, 但当 ECZ 浓度很高时会发生分相现象, 因此 ECZ 的掺杂量有上限。R. Bittner 等研究了  $T_g$  和电光生色团含量对光栅聚积动力学的影响。他们的材料组成为 PVK:TNF (2, 4, 7-nitro-9-fluorenone) (图 8.4-11: VIII): DMNPAA (2, 5-dimethyl-4-(p-nitrophenyl) anisole) (图 8.4-11: IX): ECZ, 其中 TNF 为敏化剂, DMNPAA 为电光生色团, ECZ 为塑性剂, 可以通过调整 PVK: ECZ 来控制  $T_g$ , 他们认为当  $T_g > RT$  (室温) 时, 全息聚积时间受电光晶体在局部极化场的影响所限制, 随着  $T_g$  的下降, 响应时间单调减少, 主要是因为生色团分子在黏弹性基质中取向迁移率的提高。动力学数据可以用一个双指数方程很好地拟合。当  $T_g$  很低时, 材料的生色团含量不同, 但响应时间基本不变化, 空间电荷场的形成成为速率控制步骤。D. Wright 等制备了两种高速光折变聚合物, 最快响应速度在  $1\text{ mW/cm}^2$  时达到  $\tau_g = 5\text{ ms}$ , 同时保持高的增益 ( $\Gamma = 230/\text{cm}$  和  $130/\text{cm}$ ), 这些材料有希望应用于视频速率光学处理中。

因为液晶具有增塑剂和较大的非线性, 可以用来取代塑性剂, 因此有人将液晶掺入 PVK 系统中。J. Zhang 以小分子

液晶 5CB (4'-pentyl-4-biphenylcarbonitrile) 作为非线性生色团, 掺杂在 PVK:  $\text{C}_{60}$  中, 5CB 的含量从 20% 到 65%, 系统的  $T_g$  从  $230^\circ\text{C}$  降到  $25^\circ\text{C}$ , 最大衍射效率达到了 61%, 净增益达到  $82\text{ cm}^{-1}$ 。除了以 PVK 为基体的系统外, 还有以 PBPEs (图 8.4-11: X)、PSX (图 8.4-11: XI) 等为基体的系统, 但总的性能参数没有 PVK 的好。

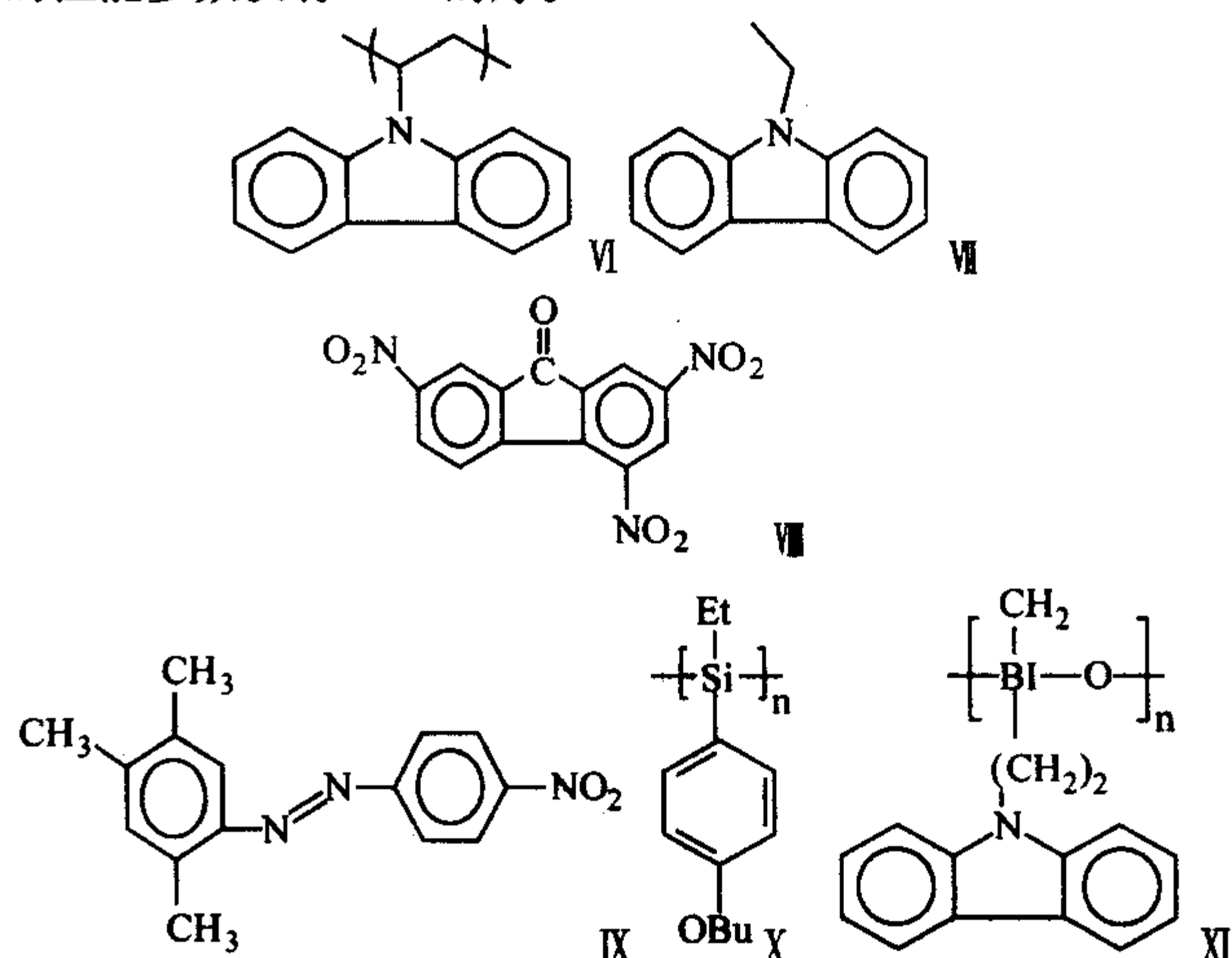


图 8.4-11 PVK (poly (N-vinylcarbazole)) VI, ECZ (N-ethylcarbazole) VII, TNF (2, 4, 7-nitro-9-fluorenone) VIII, DMNPAA (2, 5-dimethyl-4-(p-nitrophenyl) anisole) IX, PBPEs X 和 PSX XI 的分子结构

### 6.4 玻璃态和全功能型光折变聚合物材料

掺杂双功能生色团的聚合物系统因为要掺杂大量的惰性黏结剂和塑性剂以得到取向增强效应并要确保组成的稳定性, 所以材料的性能受到了限制。S. Schlöter 等以双功能玻璃 DRDCTA (4, 4'-Di (N-carbazolyl) -4''-(2-N-ethyl-4-q [2-(4-nitrophenyl) -1-azo] znilinoethoxy) -triphenylamin) (图 8.4-12: XII) 为基体, 掺杂了 DOP (diisooctylphthalate) (图 8.4-12: XIII) 和  $\text{C}_{60}$  制备了光折变聚合物。这种混合物显示出优异的光学质量, 在放置了一年后样品无结晶和分相现象。另外材料的熔融黏度很低, 易于制备和提纯。S. J. Zilker 和 U. Hofmann 也用 DRDCTA 为基体, 掺杂了 EHMPA (N-(2-ethylhexyl)-N-(3-methylphenyl)-aniline) 和 TNFDM ((2, 4, 7-trinitro-9-fluorenylidene) malonitrile), 制得了具有红外敏感性和快速响应时间的有机光折变玻璃材料, 他们用 790nm 波长的激光测量了  $25\text{ }\mu\text{m}$  厚的样品, 得到材料的衍射效率达到 40%, 响应时间为 4.3 ms, 这是非常了不起的。另一个使光折变聚合物材料保持稳定的方法是合成全功能性的聚合物材料。J. Qin 等在这方面做了较多工作。总的说来在全功能型的聚合物系统中, 传输效率较低, 合成较困难, 这些都阻碍了它的发展。

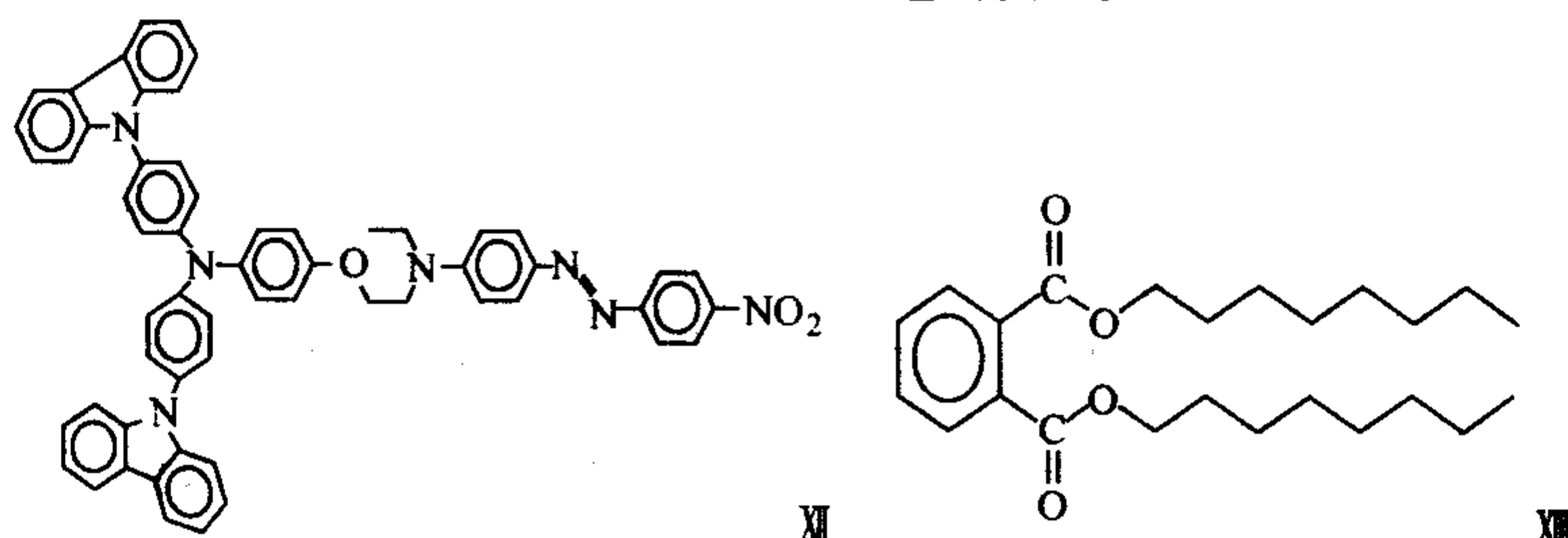


图 8.4-12 DRDCTA (4, 4'-Di (N-carbazolyl) -4''-(2-N-ethyl-4-q [2-(4-nitrophenyl) -1-azo] znilinoethoxy) -triphenylamin) XII 和 DOP (diisooctylphthalate) XIII 的分子结构



## 6.5 液晶光折变聚合物材料

性能较好的以 PVK 为基体的光折变材料性能的提高主要是运用了取向增强效应, 但为了得到取向增强效应必须给材料加上高电压。例如, 一个样品的厚度为  $100\ \mu\text{m}$ , 若外加电场的强度为  $100\ \text{V}/\mu\text{m}$ , 则要在样品的两端加上  $10\ 000\ \text{V}$  的高压, 这给光折变聚合物材料的应用带来了很大的不便。自从 I. C. Khoo 等在纯的 5CB (4'-pentyl-4-biphenylcarbonitrile) 液晶中掺杂少量的  $\text{C}_{60}$ , 发现材料除具有较理想的光折变效应外, 所需的电压还出奇地低 (只要  $1.5\ \text{V}$ ) 之后, 对液晶光折变材料的研究越来越深入。G. P. Wiederrecht 和 M. R. Wasielewski 研究了 5CB 与 8OCB (4'-octyloxy-4-biphenylcarbonitrile) 组成的液晶混合物光折变系统, 发现外加电场只要  $0.1\ \text{V}/\mu\text{m}$ , 光照强度为  $0.1\ \text{W}/\text{cm}^2$ , 便能使材料产生大的光折变效应。I. C. Khoo 综述了向列相液晶的非线性光学性质, 对液晶光折变材料中光栅的机理进行了概述。H. Ono 等用一种低摩尔质量相列液晶 (L-NLC)、共聚物和 TNF 制备了光折变聚合物。当外加电场只有  $0.3\ \text{V}/\mu\text{m}$  时, 得到的材料具有大光学非线性  $n_2 = 0.57\ \text{cm}^2/\text{W}$ , 光栅间距为  $2.8\ \mu\text{m}$ , 衍射效率为 39%。充分表明液晶类光折变材料是一种很有前途的材料。

## 7 光致变色材料

光致变色材料是具有在适当波长光的照射下, 颜色可以发生可逆变化的材料, 这类材料包含有机和无机两种。由于这种材料不需要后处理, 无颗粒性导致的高分辨率, 可擦重写, 宜作为复用存储的体材料等, 成为全息存储和干涉测量技术中让人们倍感兴趣的材料。

### 7.1 光致变色材料的光致变色机理

这种材料使用较多的是无机光致变色晶体材料, 如掺杂的氟化钙 ( $\text{CaF}_2$ )、钛酸锶 ( $\text{SrTiO}_3$ ) 和钛酸钙 ( $\text{CaTiO}_3$ ) 等材料, 杂质在氟化钙中通常是  $\text{LaF}_3$ 、 $\text{NaF}$  等, 而钛酸锶中通常是  $\text{NiO}$ 、 $\text{MoO}_3$  等, 钛酸钙中常用  $\text{NiMoO}_4$ 。这些材料的光致变色机理是在其价带和导带之间的带隙中存在高、低两种电子陷阱, 这两个陷阱分别有自己的本征吸收带, 两个吸收带相差较大, 稳定的状态下, 材料被激发到导带的电子首先被低能陷阱俘获, 在此状态下, 用低能态陷阱对应的吸收光谱带内的激光波长曝光, 电子就被激发到能被高能态陷阱俘获的导带, 实现光致变色, 通常将低能陷阱叫未转换态, 高能级陷阱叫转换态, 接下来可以利用在高能态陷阱吸收光谱内波长均匀曝光或加热的办法, 让电子重新回到未转换态, 这个过程称为漂白。因此这种光致变色是可逆的, 材料的全息记录也是可擦重写的。

人们还曾使用了一种叫做光二向色性的材料, 如掺钠的氯化钾晶体或氟化钠晶体等, 这种材料通常由于杂质的掺入晶体中形成了两种各项异性的色心, 色心的存在使激发态的能级分裂成为上下两个能态, 对应着两个不同波长范围和震动方向的吸收带, 因此称为二向色性。存储过程就是将这些色心的轴线归一化的过程, 显然这种材料的记录和读出都与所用激光波长的偏振性有很大的关系, 是偏振全息记录的理想材料。

### 7.2 光致变色材料的全息性能

光致变色全息记录材料除了上述分辨率高, 不需要后处理, 可进行体存储等优点之外, 其缺点主要是曝光灵敏度较低, 衍射效率也相对较低, 提高衍射效率和提高曝光灵敏度是一对主要矛盾, 实际应用中必须对二者同时兼顾。另一重要问题是, 用同一波长的光进行记录和读出时如同光折变材料一样, 容易破坏同一位置记录的相邻全息图, 导致记录全

息图的挥发, 不利于高密度体全息存储。另外这种材料的全息记录寿命一般只有几天, 最多能达到几周。

## 8 光导热塑材料

光导热塑材料是一种结构、成分、生产工艺和使用方法均相对比较复杂的全息记录材料, 它是由早期的真空中电子束记录材料发展而来的。但是由于其可以用于多种全息记录, 且能够获得令人满意的表面浮雕型全息图而受到人们的青睐。

### 8.1 光导热塑材料的全息记录机理

光导热塑材料一般的结构有两种, 一种是单层结构, 依次由基底、导电层、光导热塑材料层构成。另一种为双层结构, 这种结构与单层结构不同的是用光导层和绝缘热塑层代替单层结构的光导热塑层。虽然结构有所不同, 但全息记录的机理基本相同。光导热塑材料全息感光记录的机理简单的说可以分为五个步骤: 均匀充电过程, 全息曝光过程, 加热形变显影过程, 冷却定影过程和后处理过程。均匀充电过程, 是以基片接地, 在热塑层上均匀充电, 充电的方式有电晕或其他方式, 这种方式在材料内部形成了均匀的内电场。全息曝光过程中光导层或光导成分吸收光子产生大量的空间电荷, 空间电荷在内电场的作用下很快移动与附近的异性电荷中和, 在材料中间形成了与干涉光强分布对应的非均匀表面充电密度, 即产生了全息图像的潜影。该非均匀分布的电场在材料内部形成了非均匀的静电压力。加热过程使材料的温度高于热塑材料的玻璃化温度, 材料在静电压力的作用下发生形变变成表面浮雕, 稳定时静电压力与材料热塑形成的表面张力平衡, 这就使上一步的潜影被以表面浮雕形式显影。冷却过程通过降温使材料固化, 将上述显影固定。后处理过程一般是加热消除部分不希望出现的形变。

### 8.2 光导热塑材料的成分

这种材料的基底通常是玻璃, 也可以是酯类聚合物塑料, 一般要求基片是透明的, 最主要的是基片的光学平整度要特别好, 并且热稳定性好, 以免在加热显影以及冷却定影过程中基片发生形变, 破坏全息图的读出。作为导电层的材料一般是用蒸镀的方法在基底上面沉积很薄的金属导体或氧化物, 金属如金、铝、金铬合金等, 而氧化物如氧化锡、氧化铟等。导电层的厚度应尽可能薄, 保证透明性, 只要能够满足导电的需要就行。光导体层一般用聚乙烯咔唑 (PVK)、三硝基 9 蒽酮 (TNF)、染料 Brilliant Green 或者它们的混合物。还有一些使用透明的硒化砷 ( $\text{As}_2\text{Se}_3$ )。光导层在这类材料中间有非常重要的作用, 它确定着材料的敏感光谱范围和曝光灵敏度, 具体选择和制作方法工艺比较复杂, 制作不同的全息图具体光导体层的成分和形成方法也有一些差别。热塑材料通常选取非晶态的有机热塑聚合物如聚苯乙烯、乙烯和甲苯的共聚物以及苯乙烯和丙烯酸酯的共聚物等, 最基本的要求是其玻璃化温度要大大高于室温, 以免记录后在室温下其发生形变影响读出。这类材料的选取主要考虑材料的热塑形变性能, 如果希望实现可擦重写的全息记录, 必须考虑所选材料的抗疲劳特性。

### 8.3 材料的全息性能

光导热塑全息记录材料的全息性能与材料的结构以及其中各种成分的化学物质的种类与性能的关系非常大, 不同成分的材料响应带宽差别较大, 有一些空间频率响应仅限制在  $100\ \text{线}/\text{mm}$  的量级, 宽度只有  $100\ \text{线}/\text{mm}$ , 而另一些空间频率响应可以达到高于  $4\ 000\ \text{线}/\text{mm}$ , 而带宽也可以超过  $1\ 000\ \text{线}/\text{mm}$ 。响应光谱范围与光导层的成分关系比较密切,



而曝光灵敏度与光导层的厚度有很大的关系,一般光导层越厚,曝光灵敏度越高,但光导层厚度的增加往往会带来如透明度降低等其他问题,如果选择合适的曝光灵敏度完全可以同卤化银乳胶相媲美。人们已经作出了重复性可达到5 000次以上的光导热塑材料,这种材料如果处理得当,全息存储的寿命甚至可以达到10年以上。另外其优点还包括衍射效率较高,可以干法在线处理,可以机械复制等。但其明显的缺点是在材料的选材、制作、记录和处理等过程中,对各种条件要求复杂,不易掌握,难以操作,这在很大程度上影响了材料在全息记录中的实际应用,尤其是在当代的数字化全息存储技术中的应用。

## 9 其他存储材料

### 9.1 光致抗蚀剂

光致抗蚀剂是一种制作位相调制的浮雕型全息图的光敏有机材料,也是制作大量复制全息图模版的主要全息记录材料。一般按照浮雕全息图的生成办法将这种材料分为负性和正性抗蚀剂两种。其中负性材料的特性是全息记录时,曝光部分吸收光子之后,在材料中间形成了分子之间的广泛交链,这种交链使得分子不能够溶解于特定的显影溶液;而没有曝光的地方,分子没有吸收光子形成这种交链,能够溶于显影液。所以曝光之后用特定的显影液对材料显影,就可以将没有曝光的部分溶解掉,只剩下曝光过的部分,在材料中间形成浮雕型的光栅。而正性材料则与负性材料基本相反,在材料全息记录过程中,曝光部分吸收光子,使得分子变软,容易被特定的显影液溶解掉,而没有曝光的部分,分子不溶解于显影液,故在显影的过程中不被溶解,所以曝光显影后也只剩下曝光的部分形成浮雕型全息图。

如果要大量复制记录的全息图,如大量制作全息防伪商标,就在这种浮雕型全息图上面镀上一层金属薄膜,然后利用这种金属薄膜作为母版,在乙烯树脂类材料中模压出这种记录的全息图。

需要注意的是,尽管光致抗蚀剂不管是正性还是负性材料其工作原理相对比较简单,但是很明显由于在记录过程中导致材料分子的性质发生了变化,发生这种变化的分子的数量和位置的多少直接影响着记录全息图的质量,而这些因素都是由曝光过程所确定的,因此曝光过程的参数如曝光能量密度、曝光时间,即与曝光量有关的量在实际过程中的掌握与控制就显得特别重要,尤其是这些参数的选择与确定均与具体材料的性能,如材料的线性度和线性范围等有密切的关系。所以要想得到理想的高效率、高保真度的全息记录,具体材料的使用,必须事先对材料的性能详细地了解,以便确定记录过程中的所有参数。

光致抗蚀剂作为全息记录材料,由于它不同于如卤化银等全息记录介质在材料中间有许多光敏颗粒,所以它具有很高的分辨率,很容易达到1 500线对/mm,灵敏度较高,一般在 $10^{-1} \sim 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{mJ}$ 量级,市售的光致抗蚀剂敏感光谱范围通常在紫外到蓝光的光谱范围。显然这种材料的缺点是不能够干法在线处理,另外由于材料的厚度有限(通常只有几个微米),所以不宜作为高密度大容量的全息记录。另外,不同材料曝光记录的线性度差别较大,曝光过程条件要求比较严格。

### 9.2 金属薄膜

早在20世纪60年代人们就发现,利用全息记录即在材料中间记录光强调制的干涉场光强分布的特点,可以在蒸镀在硅等基底上的某些金属如铜、铋、铈、铈薄膜上面记录全息图。其基本原理是记录过程中,干涉相长的亮条纹区光强

较强,热效应产生的热量较多,短时间内不容易扩散损耗,就将金属分子蒸发,当记录时间达到一定程度,即在金属薄膜上面“刻”上了与全息记录干涉场光强分布对应的浮雕型光栅。这种光栅虽然是浮雕型的,但由于这种方法使用的金属薄膜通常很薄,一般在10 nm左右,所以它对全息读出光位相的改变非常微小,因此这种全息图本质上是振幅型全息图,人们已经得到接近振幅全息图理论的金属薄膜全息图。

这种全息记录材料的优点是由于利用光照的热效应实现记录,所以感光光谱范围较广,基本上不受波长的限制,但是其曝光灵敏度与基底上膜层的厚度有关,通常对10 nm厚的金属,其曝光灵敏度大于 $0.02 \text{ cm}^2/\text{mJ}$ 。

### 9.3 磁光薄膜

磁光薄膜仍然是利用全息记录干涉场的光强调制作用,结合磁性材料在居里点温度附近磁性变化的特点来实现全息记录的。最早也是最常被人们采用的磁光全息记录材料是锰铋合金材料,这种材料的居里温度为 $360^\circ\text{C}$ ,分解温度为 $450^\circ\text{C}$ ,利用这种合金的蒸镀薄膜作为全息记录介质,通过控制曝光记录的参物光光强,使亮条纹区的合金温度介于上述两个温度之间,合适的曝光时间之后,就将这些区域的金属磁化到顺磁状态,记录结束后,薄膜经过居里温度点回到室温,局部的顺磁性可以通过外加磁场或周围金属薄膜产生的磁场将其固定,完成了全息的磁光记录。之后利用法拉第透射磁效应或克尔反射效应即可读出。

由于这种热致磁效应的变化具有可逆性,所以这种材料作为全息记录材料具有可擦重写的功能,擦除时可以对材料加一个较大的磁场取消记录过程产生的磁化即可。

同样,这种全息记录材料适用于各种记录波长,通常由于对于波长位于可见及紫外区域的光,锰铋合金的吸收系数较大,不容易控制光照产生热量的扩散,因而人们使用了10 ns左右的脉冲激光来进行记录。这种方法,材料的曝光灵敏度一般大于 $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{mJ}$ 。但是记录的全息图的衍射效率较低,一般在 $10^{-4}$ 量级。原则上,具有上述性能的磁光薄膜均可以作为全息磁光记录材料,但是由于这种方法形成的全息图的分辨率由材料中能够形成的最小磁畴确定,而确定磁畴的因素与材料的成分具有密切的关系,使得真正满足全息记录分辨率的磁光薄膜材料非常有限。

### 9.4 硫族化合物玻璃

原则上,只要受到光的照射,物理性质发生变化的材料均可以作为感光材料,都有可能被选择为全息记录材料。人们早就发现,许多硫族化合物玻璃,在光照的情况下光学性质能够发生持续的长时间变化,因此人们也对这些材料的全息记录性能产生了兴趣。导致材料性质这种变化的原因可能是多样的,有一些是材料吸收光子产生热效应,这种热效应能使材料的光学性质发生变化,如由非晶状态向结晶态的转变能够改变材料的反射率和透射率等,实现全息记录。有一些是光能打开了一些化学键,释放了电荷,改变了材料的介电性能,从而改变了材料的折射率,能够实现位相型全息图的记录。

实际材料的全息记录机理是非常复杂的,往往是各种效应的集合完成了光学全息的记录,例如材料由非晶态向结晶态的转变机理,热学效应可能仅仅是很小的一部分,更重要的可能是这种激光诱导的光致晶化效应的结果。

人们常用的这种硫族化合物玻璃全息记录材料有: $\text{As}_2\text{S}_3$ 玻璃或As-S族化合物玻璃,As-Ge-S-Se族化合物玻璃,含有As和Ge的碲盐玻璃等。

显然,最后提到的这三种材料,如金属薄膜材料、磁光薄膜材料和硫族化合物玻璃材料,在全息记录的过程中都有



可能完全实现干法在线处理,因此它们符合当代全息存储对介质性能的基本要求。但是我们容易看到,前两种材料由于厚度有限,不能记录体全息图,对提高光信息存储的密度和

容量是不利的,而后一种材料虽然可以作为体材料记录体全息图,但由于记录的全息图衍射效率有限,分辨率有限,材料往往不透明等缺点也影响了其实用性。

编写:黄明举(中国科学院上海光学精密机械研究所)



## 第5章 近场光存储材料

21世纪是数字化和多媒体化的信息时代。随着社会和经济的发展,信息量急剧上升,处于信息爆炸的状态,对信息存储器的容量提出了越来越高的要求。提高存储容量最直接有效的方法是提高存储器的存储位密度。对光盘存储器而言,存储位密度直接取决于记录点的大小(存储密度与记录点直径的平方成反比),缩小记录点尺寸成为提高光盘密度和容量的最主要方法。

目前的各种光盘(如CD、DVD和蓝光光盘)的驱动器均用包含物镜的光学头进行读、写、擦,并完成聚焦与轨道跟踪伺服控制。由于物镜离存储介质(或只读式记录坑点)较远(对CD、DVD系统一般为毫米级),远大于激光波长,一般被称为远场记录。

在远场光记录中,记录点的尺寸取决于聚焦光斑的大小。根据阿贝(Abbe)理论(后来瑞利(Rayleigh)将之归纳为瑞利判据),聚焦光斑的直径 $d$ 与光波长 $\lambda$ 成正比而与物镜的数值孔径 $NA$ 成反比:

$$d = 1.22\lambda / (2NA) \quad (8.5-1)$$

这个尺寸 $d$ 是传统的光学显微镜系统所能分辨的两个物体之间的最小距离。可以简单估计,即使采用高数值孔径的镜头,常规光学系统不可能分辨比 $\lambda/2$ 更小的物体。这个最小尺寸的存在是由光波的衍射效应造成的,常常被称为光学衍射极限(或分辨率极限)。

在光学衍射极限下,要提高存储的位密度和容量,缩短激光波长和增大物镜的数值孔径是两个主要途径。目前蓝光光盘系统中采用的是波长为405 nm的GaIn激光器,物镜数值孔径为0.85,较DVD系统(波长650 nm,数值孔径0.6)和CD系统(波长780 nm,数值孔径0.45)有较大改进,127 min(5 in)光盘的单面容量也从CD的约700 MB、DVD的4.7 GB,上升到蓝光光盘的约25 GB。但要进一步开发更短波长的半导体激光器和更大数值孔径的光学头物镜会遇到很大的技术难题,同时也会给光盘盘基、存储材料、光学信号检测等带来许多难以克服的问题。因此,光存储技术的重要发展方向之一是突破光学衍射极限(超越分辨率极限),以获得更大的记录密度。

近年来发展起来的近场光学显微方法,其成像分辨率突破了光学衍射极限,可以达到纳米甚至亚纳米级,为其应用于高密度光存储打下了基础。

近场光学显微的概念是基于下面的事实:虽然光通过普通的光学显微镜无法聚焦到 $< \lambda/2$ 的一点,但可设法用一小孔来获得这样的点(光斑),只要这一小孔的孔径足够小,当入射光束通过小孔径后,其最初束的束径是由该小孔的尺寸决定的,而与波长无关,虽然光通过小孔会迅速衍射到各个方向。但在非常靠近小孔的近场区域,光束的束径将等于小孔的尺寸,如果样品表面被置于这一近场区域内,并利用该近场光点对样品表面进行二维扫描,则通过对表面各点信息的采集处理,样品表面的图像就可以建立。如果小孔具有亚波长量级的大小,则表面图像将具有亚波长的横向分辨率。

借鉴近场光学显微技术,利用产生于微小孔径出口处很短距离内近场光的能量,在光记录介质上进行写入、读出、擦除操作,使得超过原来光存储器系统衍射极限的高密度记录点可以被记录和分辨,这就是近场光存储。近场光学突破衍射极限的物理原理是倏逝场(evanescent field)与倏逝波(evanescent wave)的产生及其与物体(物质)的相互作用,

因此广义上,不论是否采用微小孔径,利用倏逝场的近场作用实现超分辨数据点写入和读出的,都被称为近场光存储。

### 1 近场光存储的实现途径

根据近场光产生方式的不同,近场光存储有多种实现途径,既有光学方法,也可以利用材料的特性来实现;下面简单介绍被广泛研究的几种典型技术方案。

1) 采用扫描探针的近场光存储 扫描近场光学显微镜(SNOM: Scanning Near-field Optical Microscope),也称近场扫描光学显微镜(NSOM: Near-field Scanning Optical Microscope),是实现近场光存储的主要执行机构之一。其中常把小孔等生成倏逝场的东西叫做探针。探针是SNOM中最重要的结构元件,是决定分辨率的主要因素。图8.5-1列出了具有代表性的几种探针设计方案。图8.5-2给出了典型的SNOM的结构,由光源、探针、照明系统、聚光系统、检测器、扫描机构和控制显示系统组成。一般用镀金属层的光纤作为探针,用压电陶瓷管来驱动探针的调制和扫描。用物镜来收集反射和透射的光线,因此可以进行反射和透射两种模式操作。由光电倍增管接收信号和CCD相机获得图像,计算机进行数据处理。探针技术以及探针与表面倏逝波的耦合是SNOM的核心问题。优化光纤探针的设计和制作、精确控制探针小孔面与记录介质的间距,可以使SNOM达到高的分辨率和探测灵敏度,实现纳米尺度光存储。1992年贝尔(Bell)实验室的Betzig小组用SNOM的光纤探针在磁光介质上实现了近场光记录,获得了直径60 nm的记录点。随后日立(Hitachi)实验室和东京理工学院的科学家也分别用类似的方法在相变介质和有机光色薄膜上进行了存储实验,记录点尺度相当。这种技术方案虽然能实现250 Gb/in<sup>2</sup>以上的超高密度光存储,但也存在着一些公认的缺点,阻碍了它的实用化:①通过光纤探针后的光能量衰减严重,减弱了读写信号,对激光光源提出了更高要求;②探针与记录介质的间距难以控制,反馈系统的响应速度较慢,限制了读写速度的提高;③锥尖探针制备困难,且在扫描表面不平滑的样品时容易损坏;④整个系统复杂、价格昂贵,且难以小型化。

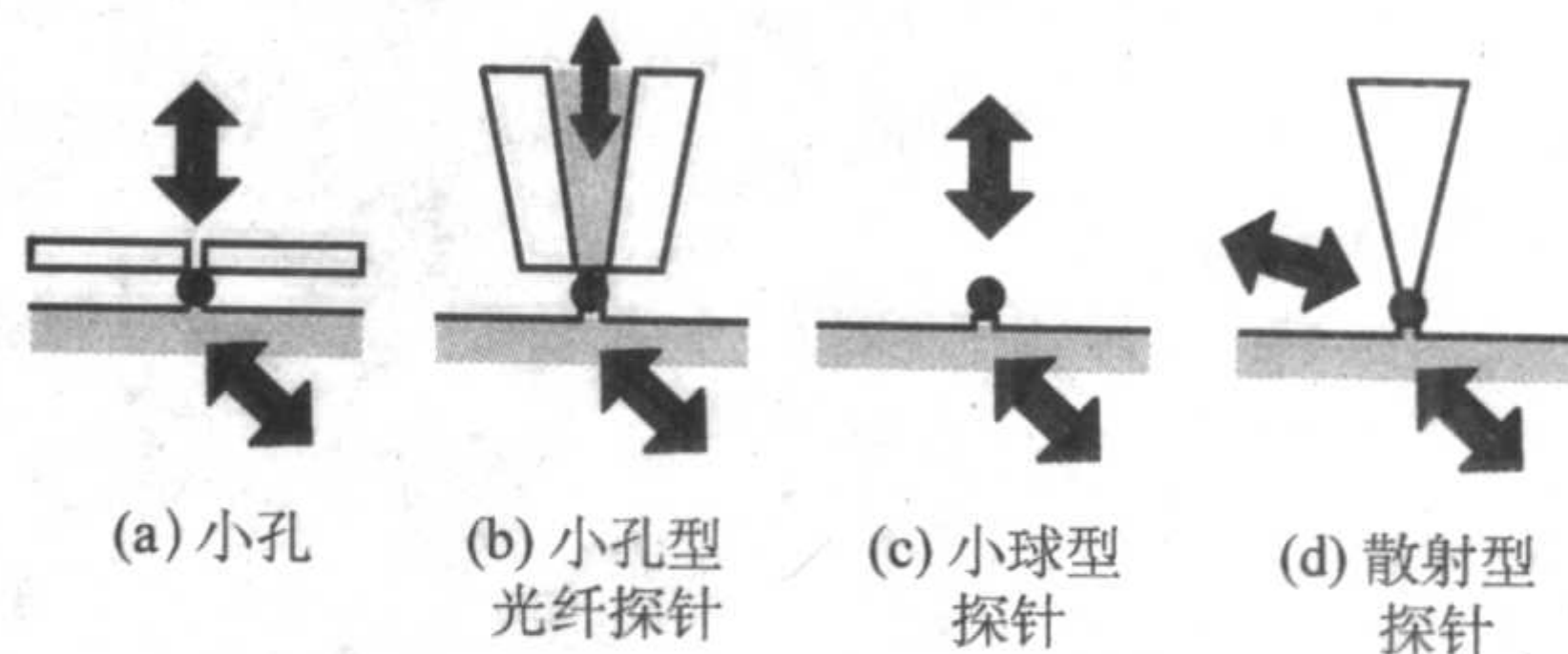


图 8.5-1 近场光学显微镜的探针

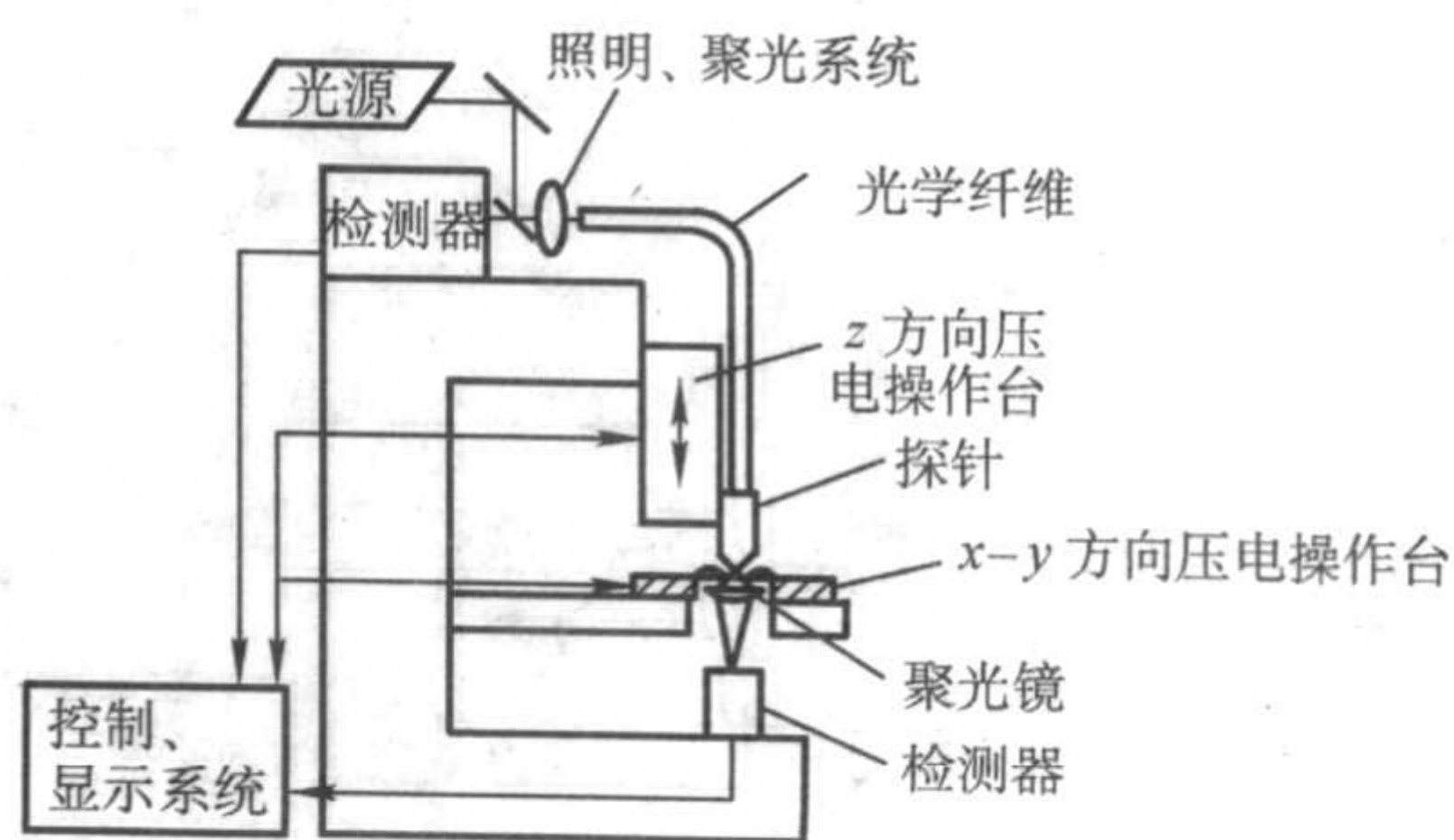


图 8.5-2 近场光学显微镜的结构



有很多改进技术试图提高它的实用性。借鉴硬盘中的滑板 (slider) 技术, 无需采用反馈控制, 能够使高速旋转的介质与滑板之间的距离保持在近场范围。同时采用硅探针阵列可以提高近场光产生效率和读写速率。图 8.5-3 所示为采用硅探针阵列滑板的近场光存储装置, 利用该装置东京理工学院的科学家在相变介质上实现了超分辨高速近场存储, 最小记录点尺寸为 110 nm, 读出速度为 2 Mb/s (相当于  $10 \times 10$  探针阵列情况下的 200 Mb/s), 信噪比达 10 dB。

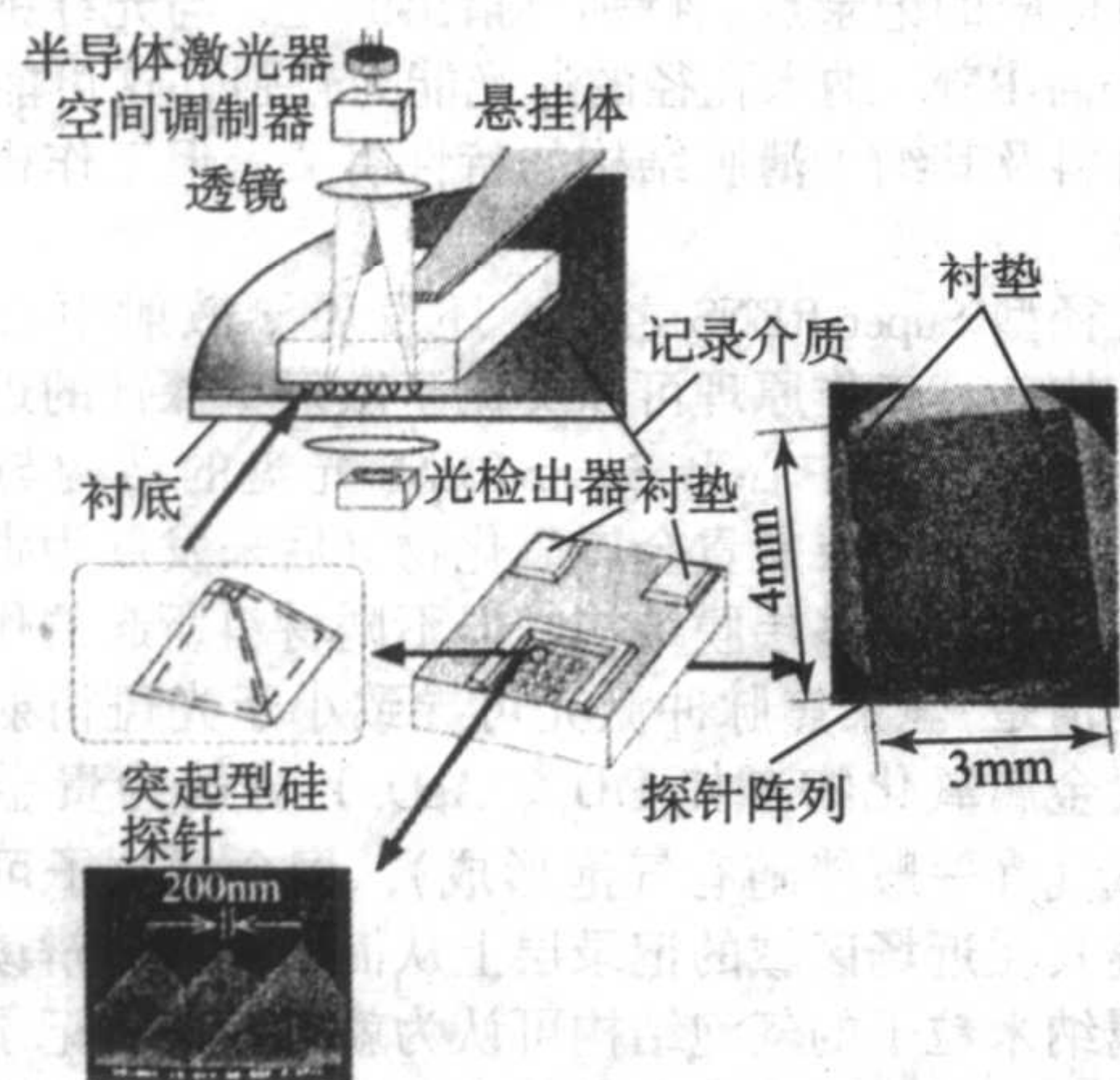


图 8.5-3 采用硅探针阵列滑板的近场光存储装置

2) 采用固体浸没透镜的近场光存储 固体浸没透镜 (SIL: Solid Immersion Lens) 是一种半球形或超半球形的齐明透镜 (如图 8.5-4 所示)。SIL 与普通油浸透镜的工作原理类似, 都是通过提高物空间的材料折射率来增大透镜的有效数值孔径, 但固体浸没透镜由于不和物体直接接触, 可以和物体作相对扫描运动, 因此更适用于光存储。采用固体浸没透镜的近场光存储是将一个固体浸没透镜插入到光盘读写头的聚焦透镜的下方, 并让激光正好会聚到 SIL 的底平面上, 这样可以提高光学头的有效数值孔径, 减小读写光斑的尺寸。半球型 SIL 可以使光学头的数值孔径提高为 SIL 插入前的  $n_{\text{SIL}}$  倍 ( $n_{\text{SIL}}$  是 SIL 透镜的折射率), 而超半球型 SIL 的数值孔径可增大为 SIL 插入前的  $n_{\text{SIL}}^2$  倍。包含 SIL 的光学头的数值孔径通常都要大于 1, 这时, 激光透过 SIL 的底面后将产生倏逝波。为使 SIL 有效地发挥作用, SIL 的底面与存储介质之间的间距要保持在近场距离之内。

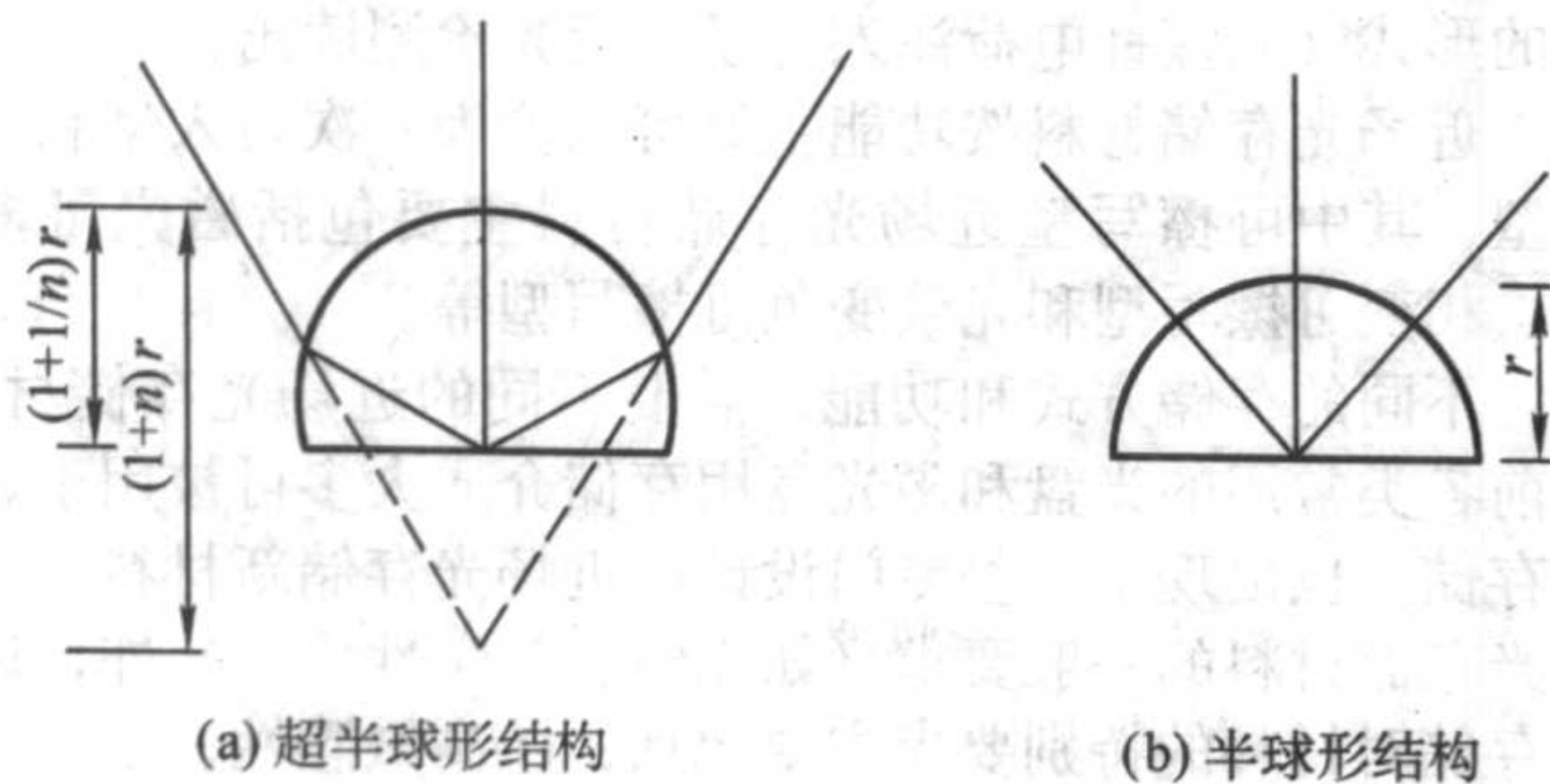


图 8.5-4 固体浸没透镜 (SIL) 结构示意图  
( $r$  为球半径,  $n$  是 SIL 材料的折射率)

SIL 真正在信息存储上的运用可以追溯到 1991 年由 Stanford 大学的 Timothy R. Corel 等人所申请的美国专利。1994 年 IBM 研究中心和 Stanford 大学合作进行了 SIL 近场存储的静态实验, 得到的最小记录点约为 350 nm (激光波长 780 nm)。随后, 他们又在磁光介质上进行了动态的实验, 获得了 360 nm 的记录磁畴 (激光波长 830 nm)。此后, SONY 实验室利用 SIL 在磁光介质上获得了 330 nm 的记录点 (激光波长为

532 nm), Toyota 技术学院获得了 150 nm 的磁光记录畴 (激光波长 680 nm), SONY 实验室在相变介质上获得了 150 nm 的记录点 (激光波长 657 nm), 中国科技大学在偶氮聚合物液晶上也获得了较小的记录点 (激光波长 532 nm)。

高折射率 SIL 由于具有可获得高 NA 值和体积小、重量轻, 适于作为实用化小型飞行光头等优点而受到广泛关注, 特别在超高密度光磁混合存储 (光辅助磁记录、磁读出) 系统中被广泛采用。

从目前的研究状况来看, SIL 光学飞行头近场存储方案在原理上已经没有重大困难, 而且随着微加工技术的发展一些制造上的难题也会逐步解决。虽然它可能无法达到 SNOM 探针那样高的存储密度, 但它克服了 SNOM 探针透光率低、读写缓慢的缺点, 而且它与现存的光盘机的兼容性要优于 SNOM 系统。图 8.5-5 给出了一种接近实用化的 SIL 飞行头磁光存储系统的示意图 (Terastor 公司)。

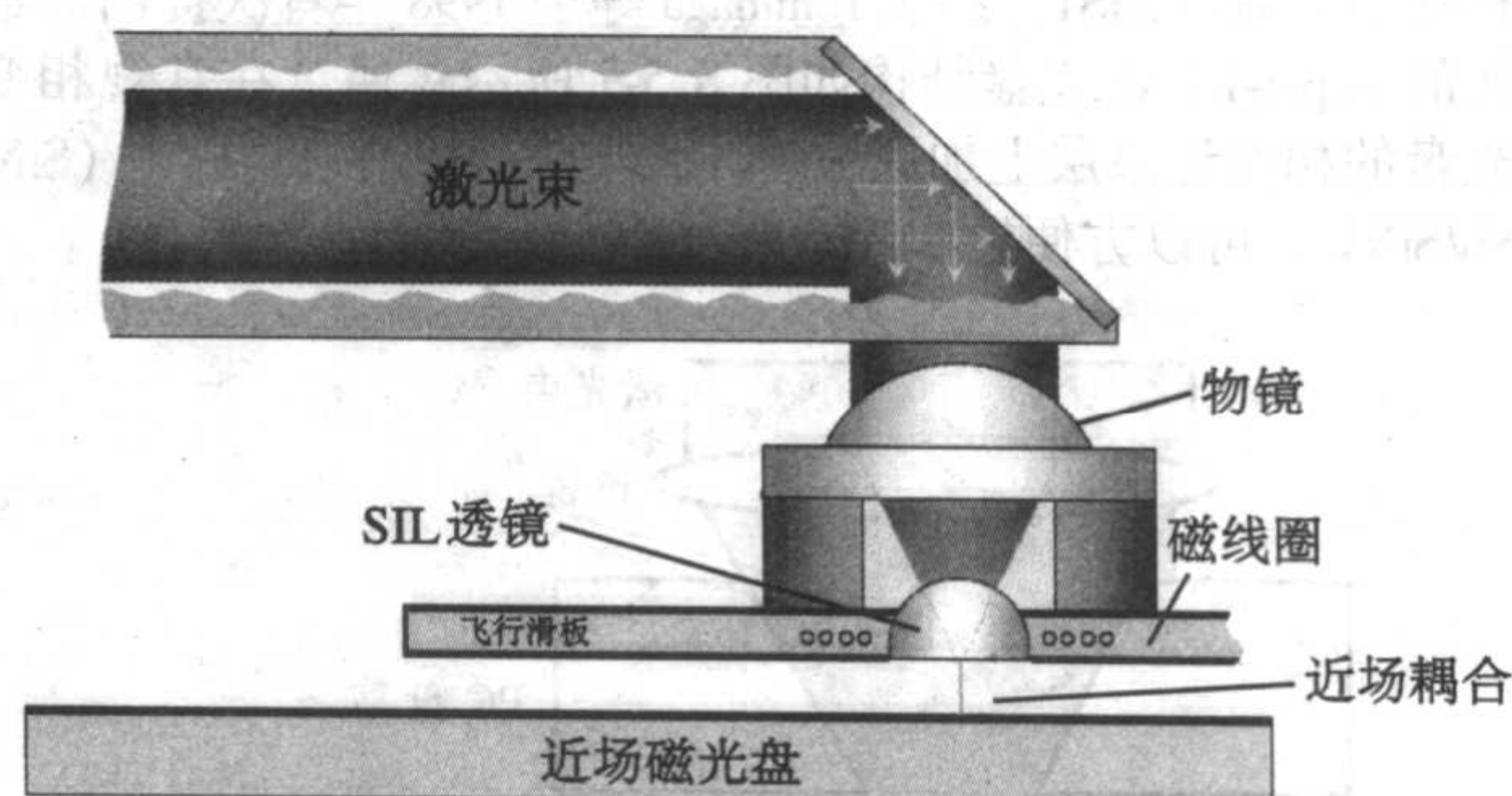


图 8.5-5 一种接近实用化的 SIL 飞行头磁光存储系统  
(Terastor 公司)

3) 采用微小孔径激光器的近场光存储 微小孔径激光器 (VSAL: Very Small Aperture Laser) 用于近场光存储最初是为了解决光纤探针通光效率低的问题而提出的。微小孔径激光器的结构图如图 8.5-6 所示, 它是在激光二极管的镀金属膜表面开一纳米小孔, 作为近场照明光源, 直接照射到距离为纳米范围的光记录介质上, 并形成记录点, 实现近场光存储, 同时可以兼作探测器, 通过反射光的回馈效应, 读出记录点的信息。

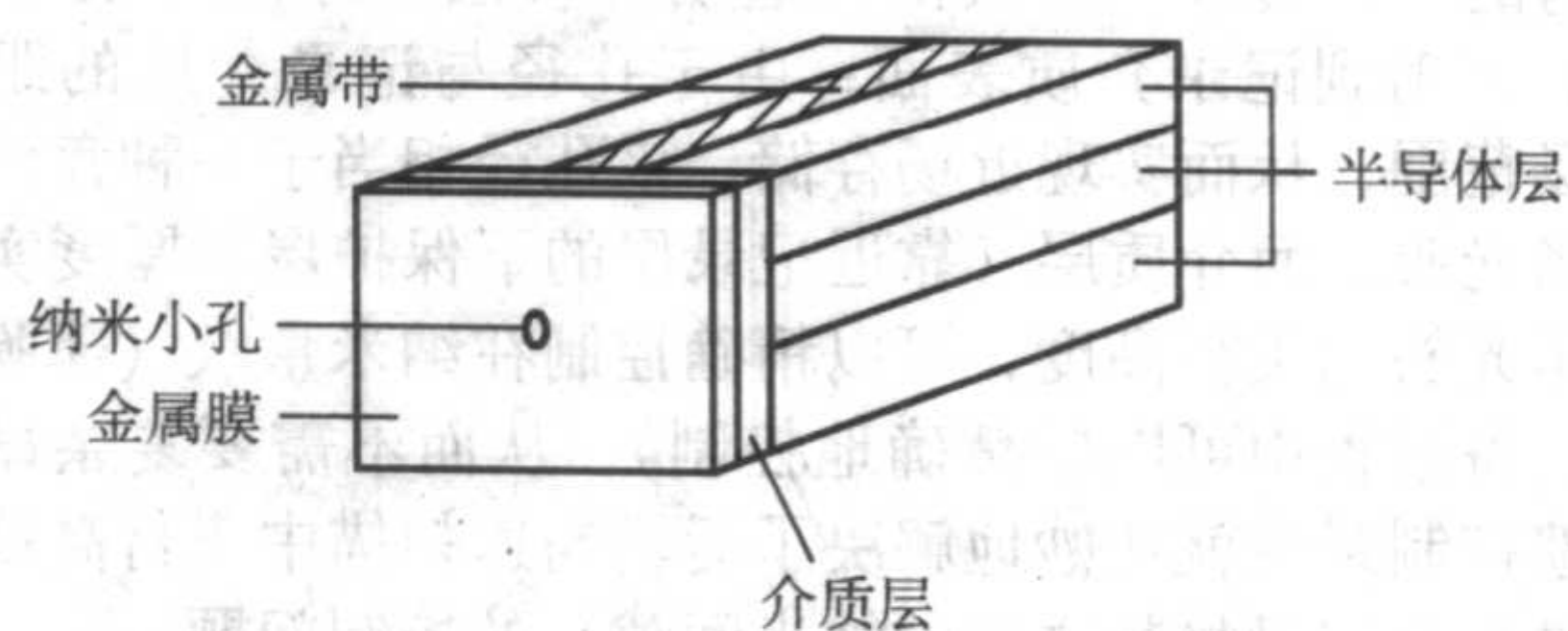


图 8.5-6 纳米孔径激光器的结构图

微小孔径激光器作为近场光存储光源具有如下特点: ① 通光效率高: 具有相同小孔尺寸的纳米孔径激光器的输出光功率比一般光纤探针的输出功率可提高  $10^4$  倍, 从而可提高读出信噪比和数据传输速度。② 集成度高: 纳米孔径激光器体积小 (典型体积为  $750 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$ )、集成度高, 有可能发展成新型集成光学头。③ 可利用现有硬盘飞行磁头和近场光学技术, 实现光头近场距离飞行控制。④ 便于利用阵列实现多光束并行读写, 进一步提高数据传输速度。

1999 年, Bell 实验室首次使用微小孔径激光器实现近场光存储。为保持记录介质与 VSAL 间的纳米间距, 并将倏逝场能量耦合入记录层, VSAL 被放置在硬磁盘用的滑板上。他们在实验中所用的 VSAL 的工作波长为 980 nm, 小孔是边长为 250 nm 的方孔。在记录介质与 VSAL 出射口间距为



75 nm的情况下,采用 GeSbTe 相变介质进行记录,得到了直径为 250 nm 的记录点,存储密度达到了 7.5 Gb/in<sup>2</sup>,数据传输速率为 24 Mb/s,载噪比可达 45 dB。

为进一步提高光存储密度和数据传输速度,K.Goto(日本 Tokai 大学)提出了采用一种微小孔径激光器阵列(垂直腔表面发射激光器阵列,VCSEL 阵列)的方法。这种新的光学系统使用了 VCSEL 阵列作为近场光存储光源,可以实现多光束并行读写。随着纳米孔径设计和加工技术的提高,并进一步结合集成光电子技术和微机电系统技术,可望开发出集成化近场并行光存储系统。然而由于寻址和读写方式的改变,与 VCSEL 阵列光头相匹配的光盘盘片非常复杂,阻碍了该系统的快速发展。

4) 基于超分辨近场结构的近场光存储 超分辨近场结构(Super-RENS)技术是在传统的热虹食超分辨光盘技术和近场光存储技术的基础上发展起来的,由日本国家先进产业科技研究院(AIST)的 J.Tominaga 等于 1998 年首次提出。最初的 Super-RENS 光盘结构如图 8.5-7 所示,通过在常规相变光盘的相变记录层上加入三明治结构的非线性开关层(SiN/Sb/SiN),可以方便地实现近场光存储。

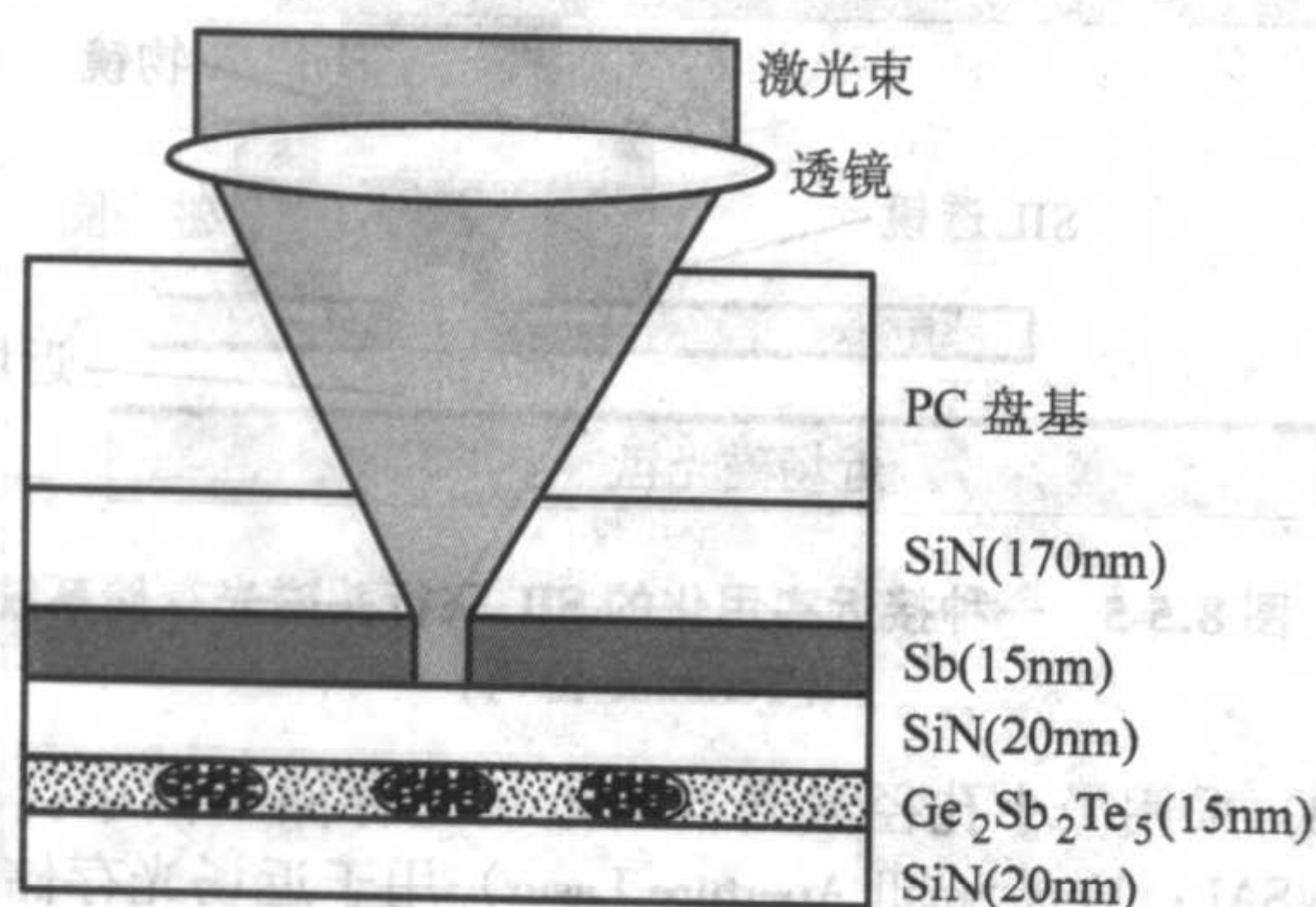


图 8.5-7 Super-RENS 光盘典型结构之一

超分辨近场结构光盘的工作原理可以类比于光纤探针近场光存储系统来理解(如图 8.5-8,两者的功能结构非常相似),但与利用光纤锥尖产生小孔不同,Super-RENS 利用非线性薄膜的光热掩膜效应产生微小“孔径”,而通过此孔径出射的光,透过一层很薄的透明介质层(厚度一般小于 50 nm)入射到记录介质表面,由于孔径与记录介质的距离在近场范围,从而实现近场存储。该孔径相当于一种盘内动态近场光头,而介质层(靠近记录层的下保护层)厚度实际上就是光头的飞行高度,可以精确控制在纳米量级(薄膜厚度在制备过程中可以较精确地控制),从而不需要复杂昂贵的反馈控制系统就巧妙地解决了近场高速扫描中飞行高度(光纤锥尖与记录材料之间的纳米间隙)的控制问题。

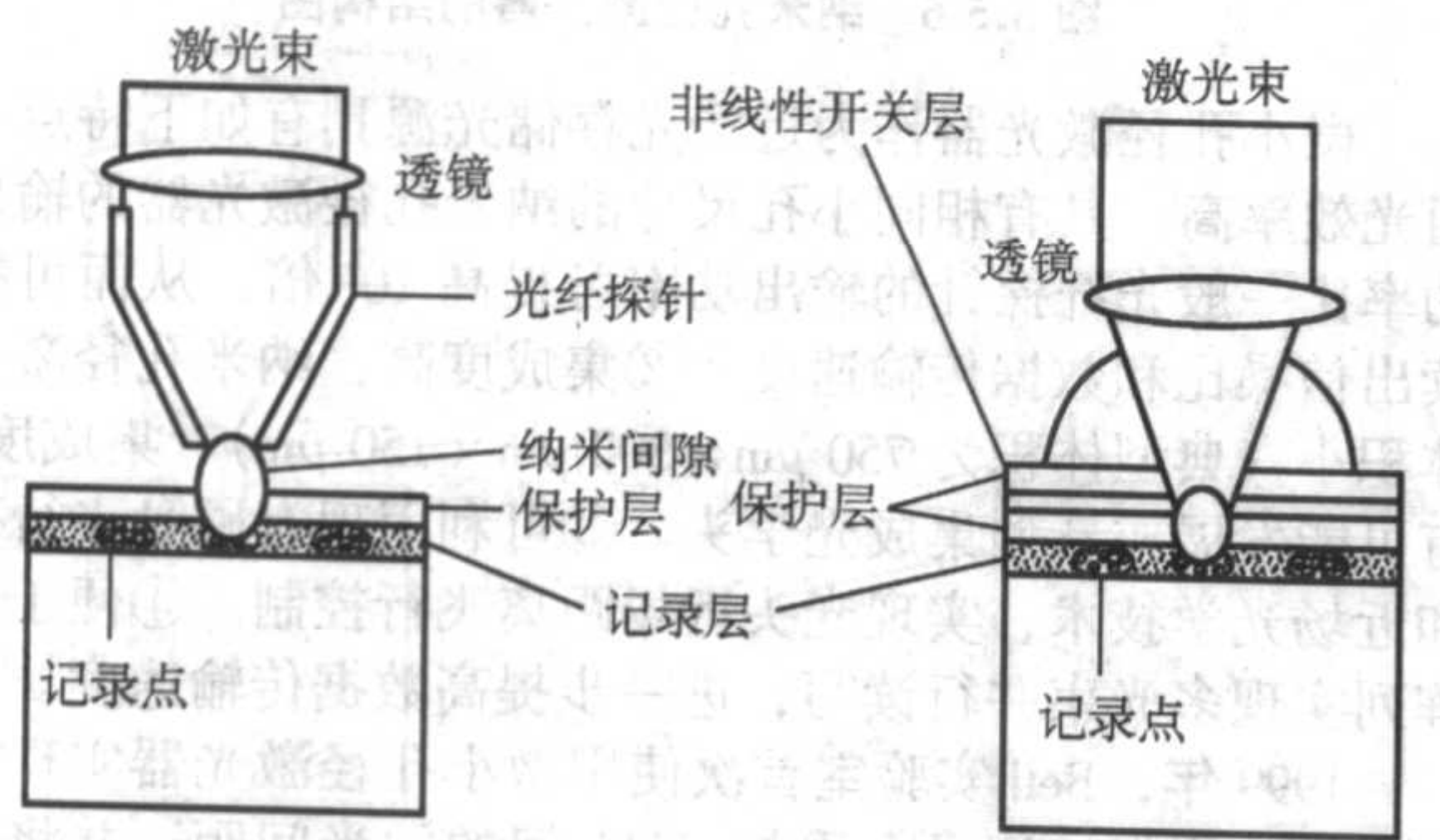


图 8.5-8 近场超分辨结构和近场探针存储方式的类比

非线性开关薄膜(掩膜)上“孔径”的形成被认为是一个瞬态过程:在聚焦脉冲激光作用下,由于激光能量的高斯分布,光斑中心能量高,中心部分的 Sb 首先熔化,光斑边缘能量低,Sb 不能熔化,仍保持原始沉积态,由于熔化态 Sb 透过率高,固态 Sb 透过率低,于是相当于在 Sb 膜上开了一个透光小孔,在激光脉冲结束后 Sb 快速凝固从而关闭小孔。原则上该孔径大小可通过调节激光能量大小和分布来控制,当孔径尺寸小于衍射极限时,通过近场作用,可以读写小于衍射极限的记录点。特别要指出的是,与光纤锥尖探针不同,Super-RENS 纳米孔径的通光能力较强,这可能与非线性掩膜材料及其纳米薄膜结构的特性有关,但工作机理尚未完全揭示。

在孔径型 Super-RENS 之后,还发展了散射中心型超分辨近场结构,其工作原理可以类比于散射型探针的近场光学系统来理解。散射中心型 Super-RENS 光盘的结构与孔径型类似,只不过功能层是贵金属氧化物(后来发展为贵金属氧化物和相变材料的多层膜结构,但不同材料所起的作用至今尚不完全清楚)。聚焦脉冲激光可导致小于光斑衍射极限的微区内贵金属氧化物(如 PtO<sub>x</sub>、AgO<sub>x</sub>)分解为贵金属纳米粒子和氧气(一般伴随有气泡形成),贵金属粒子可以将光散射到离其在近场区域的记录层上从而实现超分辨读写。该填充金属纳米粒子的气泡结构可认为就是最终的记录点。由于金属纳米粒子在激光作用下会产生强的表面等离子体增强效应,因此该结构可获得比孔径型 Super-RENS 更好的超分辨信号读取特性。根据韩国三星(Samsung)公司和日本 AIST 2004 年的报道结果,基于 PtO<sub>x</sub> 的改进结构 Super-RENS 光盘,读写尺寸为 50 nm 的记录点,信噪比(CNR)可达 42.5 dB。

综合比较起来,超分辨近场结构技术无疑是目前最具实用化前景的纳米尺度近场光存储技术之一,不过超分辨近场结构所涉及的物理、化学机理还有待进一步深入研究,以期采用简单的材料和膜层结构来获得更高的存储密度和信噪比。

## 2 近场光存储材料

上述近场光存储的实现方式主要是针对典型的用光的方法写入,用光的方法读出的存储形式(如普通的光盘存储),通过调整,也可以应用于用光的方法写入,用其他方法读出的存储形式(如光辅助磁记录、磁头读出和光相变记录、电阻或热导率探针检测读出),以及用其他方法写入,用光读出的形式(如探针电荷注入记录,荧光检测读出)。

近场光存储材料按功能主要可以分为一次写入型和可擦写型,其中可擦写型近场光存储材料主要包括磁光可擦写型、相变可擦写型和光致变色可擦写型等。

不同的存储方式和功能,需要不同的近场光存储材料。目前各类常用的光盘和磁光盘用存储介质大多可被用于近场光存储,也出现了一些专门设计的近场光存储新材料。除了对光存储材料的一般要求(如光学和热学性质等)外,近场光存储对材料的特别要求主要包括:①高敏感性,主要针对从近场探针射出的激光功率偏低的问题;②易于制备高表面平整度的薄膜,主要针对近场记录中光学头与记录介质必须保持在近场的要求;③与保护层和润滑层材料相匹配,在飞行头近场系统中,记录层的表面保护和润滑是必需的,要避免表面覆盖时记录材料受到影响。

下面分类介绍一些典型的近场光存储材料,对本书其他章节已详细介绍过的部分光存储材料主要介绍其近场光存储应用。

### 2.1 一次写入型近场光存储材料

1) 酞菁(Phthalocyanine) 酞菁是一类含有 18 个共轭



电子体系的大环平面分子,其分子结构如图 8.5-9 所示,其中的 M 可以被包括氢原子在内的 70 多种元素取代,同时分子平面苯环上也可引入不同的取代基团,包括四取代、八取代,可以是对称取代,也可以是不对称取代。正是由于中心原子和取代基的多样性构成了种类丰富的酞菁染料。

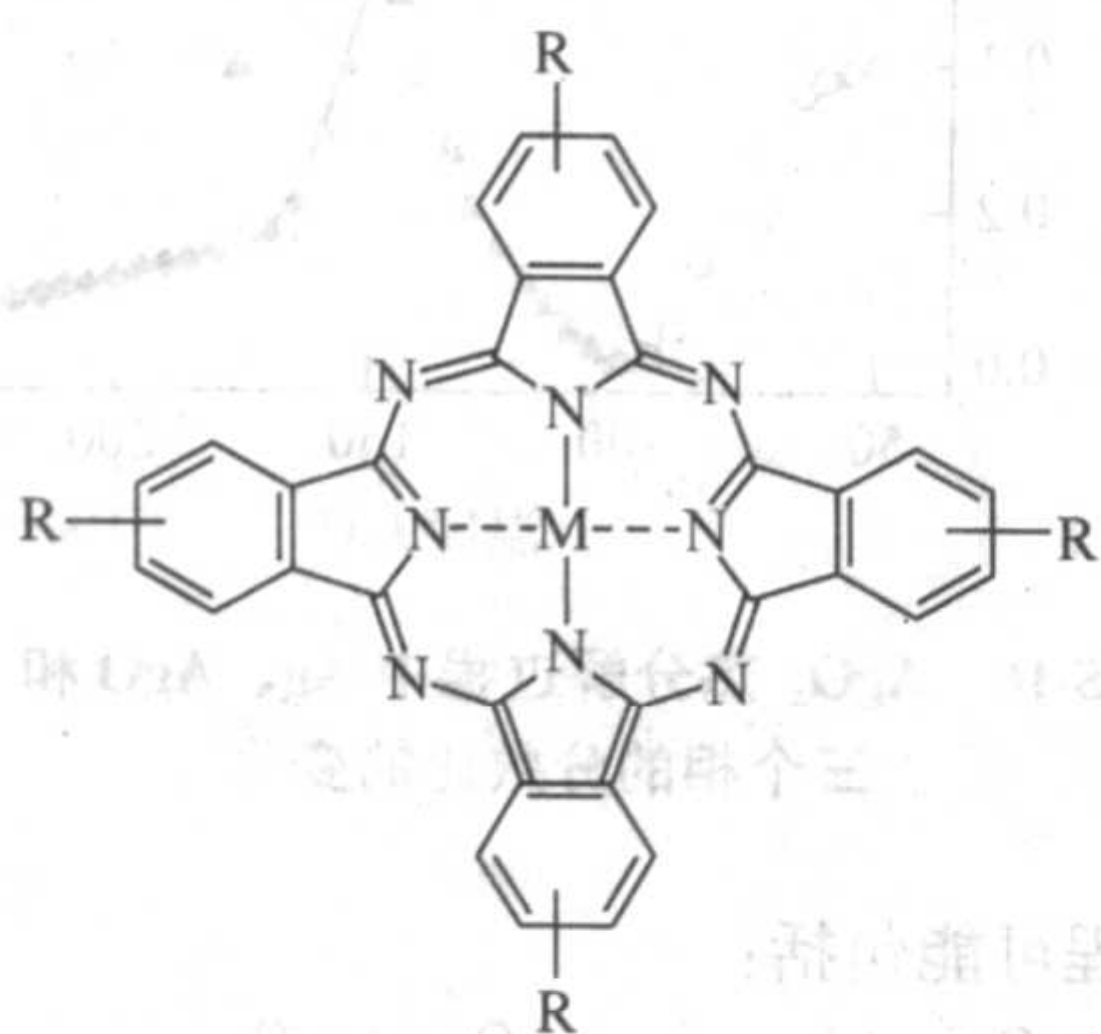


图 8.5-9 酞菁化合物的分子结构  
M—中心取代原子; R—大环取代基

迄今为止,多种金属酞菁化合物(MPc)都曾被研究用于光盘存储材料。以金属酞菁染料为记录层的一次记录 CD 光盘(CD-R)已成功实现商品化,被广泛应用。对于短波长光存储的新型酞菁类化合物的研究正在进行中。

无金属取代酞菁( $H_2Pc$ ,  $C_{32}H_{18}N_8$ )最近被报道用做超分辨近场结构光存储材料, Super-RENS 光盘结构为: Pc 盘基/ $ZnS-SiO_2$  (130 nm)/ $H_2Pc$  (6 nm)/ $ZnS-SiO_2$  (40 nm)/ $AgInSbTe$  (60 nm)/ $ZnS-SiO_2$  (100 nm)。酞菁薄膜用真空蒸发法制备,其他材料层用磁控溅射法制备。在波长为 635 nm、 $NA=0.6$  的光学测试系统(DDU-1000, Pulstec Industrial Co.)下进行记录和读出实验,在写入功率为 15 mW、读出功率为 4.6 mW 的条件下,读写 200 nm 的记录点,信噪比达 41 dB,读写 100 nm 的记录点,信噪比超过 15 dB。图 8.5-10 给出了记录点长度和读出信噪比之间的关系,图 8.5-11 给出了光盘中记录点(白色形变区)的横截面图,这种形变是激光辐照引起的染料升华所造成的,图 8.5-12 给出了该酞菁薄膜在加热过程中透射率强度的改变(在 635 nm 波长处测得),400℃以上的区域对应于染料的升华。

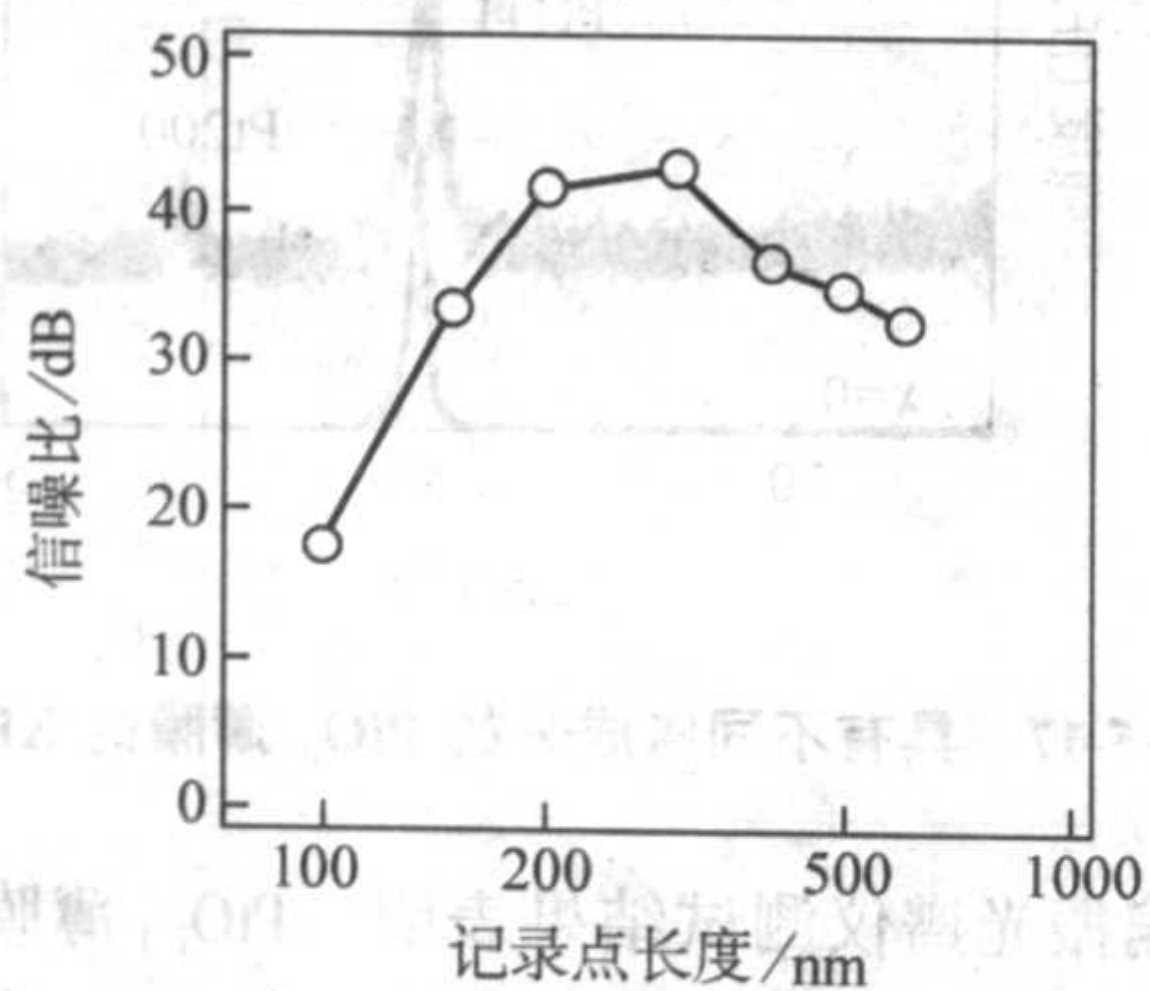


图 8.5-10 不同记录点尺寸下的信噪比  
(记录功率: 15.0 mW; 读出功率: 4.6 mW)

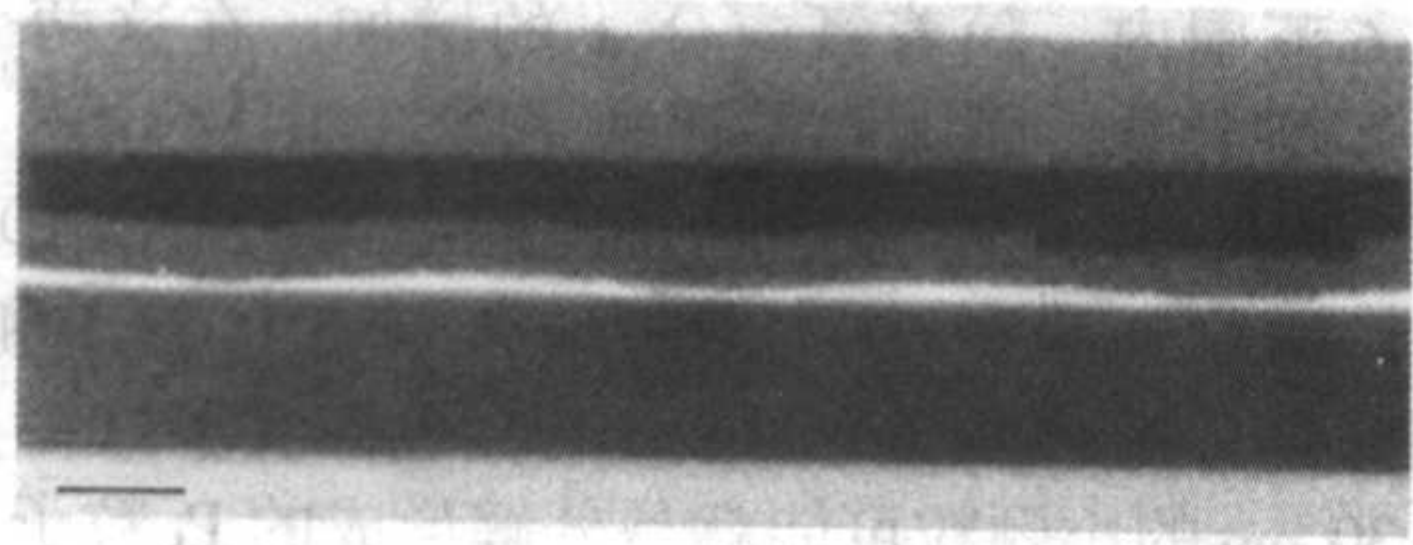


图 8.5-11 光盘横截面的 TEM 图  
(记录点大小: 200 nm; 记录功率: 15.0 mW; 读出功率: 4.6 mW)

2) 氧化银( $AgO_x$ ) 氧化银薄膜在 20 世纪 90 年代初曾被提出可替代有机染料用做 CD-R 的记录介质,近年来,氧化银成为超分辨近场结构中重要的超分辨功能层和记录层材料。

氧化银薄膜一般采用高纯度银靶在含氧气氛下反应溅射的方法制备,在不同条件下(如氧气的分压比)制备的薄膜结构和性能也不同。图 8.5-13 是采用椭圆偏振光谱仪测得的在不同氧分压比下制备的氧化银薄膜的光学常数(在 632.8 nm 处测得),折射率  $n$  和消光系数  $k$  随着分压比的增加而变化,但在分压比为 0.5~0.6 时,  $n$  和  $k$  基本保持不变,这个条件下制备的薄膜比较适合光存储应用。

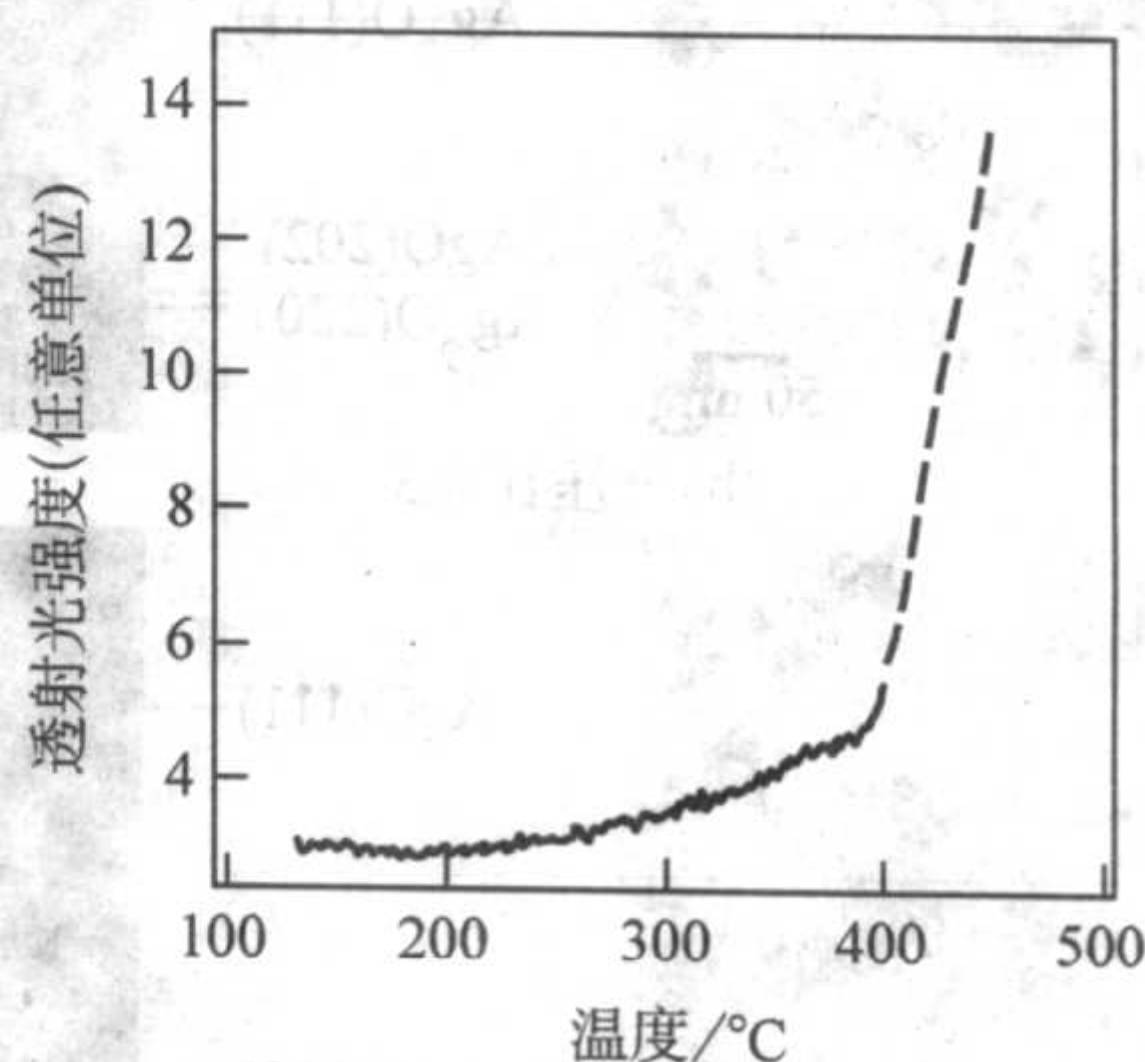


图 8.5-12  $H_2Pc$  薄膜在加热过程中于 635 nm 波长处的透过光强度

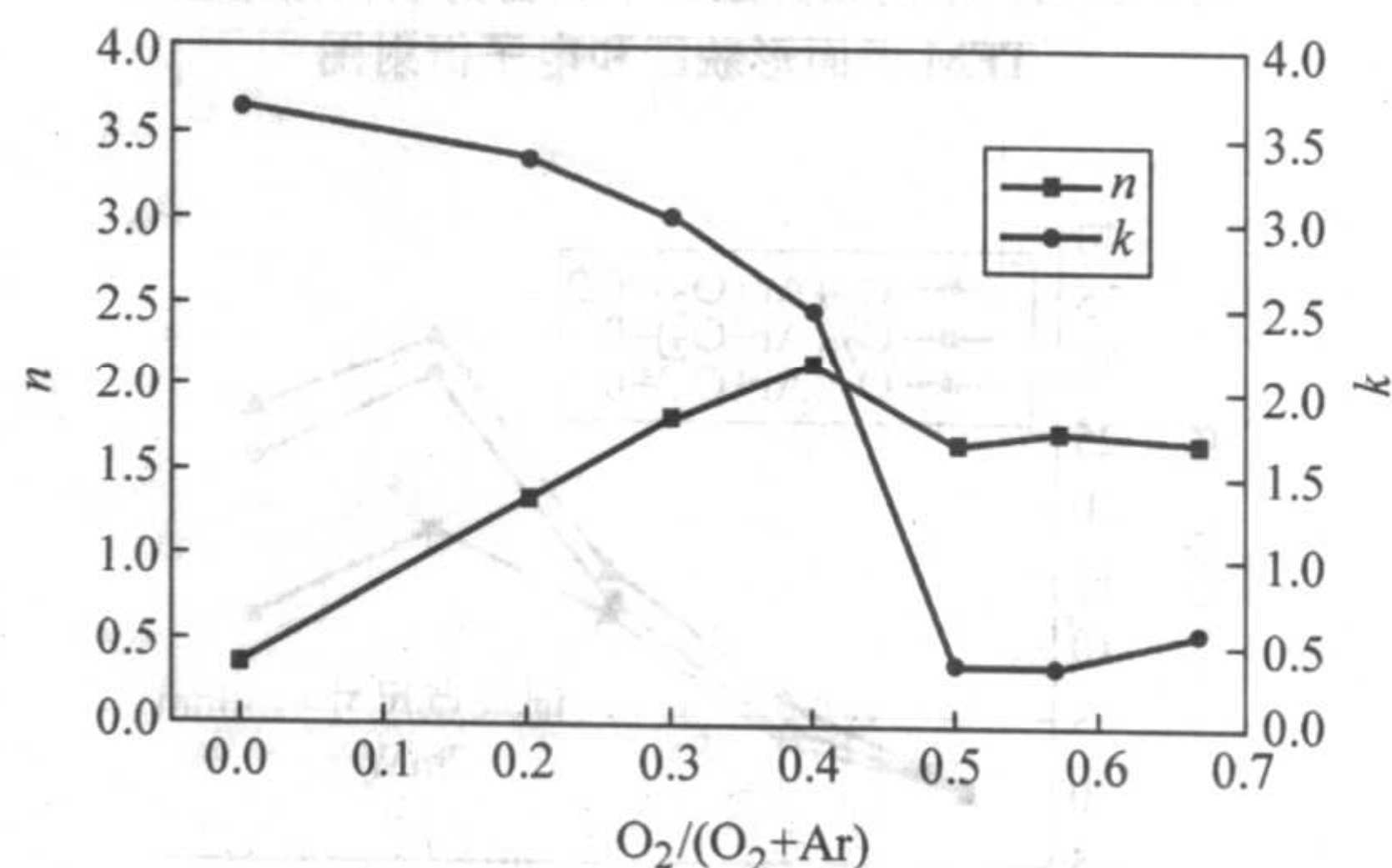


图 8.5-13 不同氧分压比下制备的氧化银薄膜的光学常数  
(632.8 nm 处测得)

图 8.5-14 显示了不同氧分压比下制备的氧化银薄膜的 TEM 表面形貌图和电子衍射图。当分压比为 0.2 时,有大尺寸的 Ag 粒子(尺度约为 50 nm)分散在  $AgO_x$  基质中, Ag 粒子在其中所占体积分数约为 20% (计算值),  $AgO_x$  以  $Ag_2O$  相为主;当分压比上升为 0.5 时,尺度为 10 nm 的 Ag 粒子分散于  $AgO_x$  基质中,只不过 Ag 粒子在其中所占体积分数下降为 3%,  $AgO_x$  成为  $Ag_2O$  和  $AgO$  相的混合物;当分压比上升为 0.7 时, Ag 粒子的尺度仍然为 10 nm 左右,但其所占体积分数下降为 1%,  $AgO_x$  以  $AgO$  相为主。随着参加反应的氧气的增加,薄膜中 Ag 粒子的体积分数和尺寸都会下降。

图 8.5-15 是不同氧分压比下制备的  $AgO_x$ -Super-RENS 光盘的信噪比与读出功率和记录点尺寸之间的关系。实验中优化的记录功率( $P_w$ )为 7 mW。从图 8.5-15a 可以看出, CNR 随着读出功率的增加而增加,并在 2 mW 处达到最大值(优化读出功率)。从图 8.5-15b 可以看出,读出 150 nm 的记录点, CNR 可达 32 dB,且在氧分压比为 0.5 和 0.7 条件下制备样品的 CNR 要明显高于 0.2 条件下的。这和  $AgO_x$  薄膜中



的相成分有关。

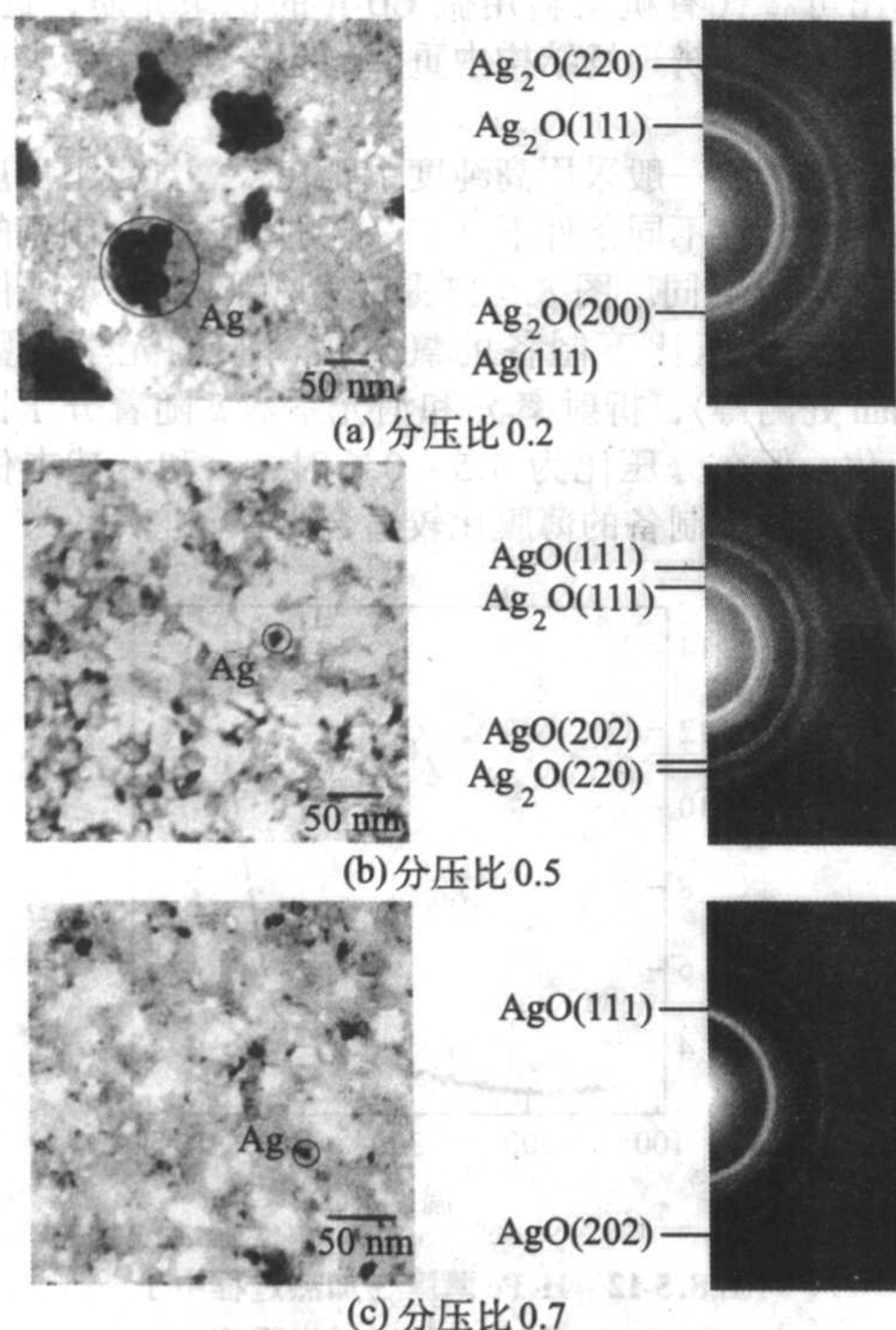
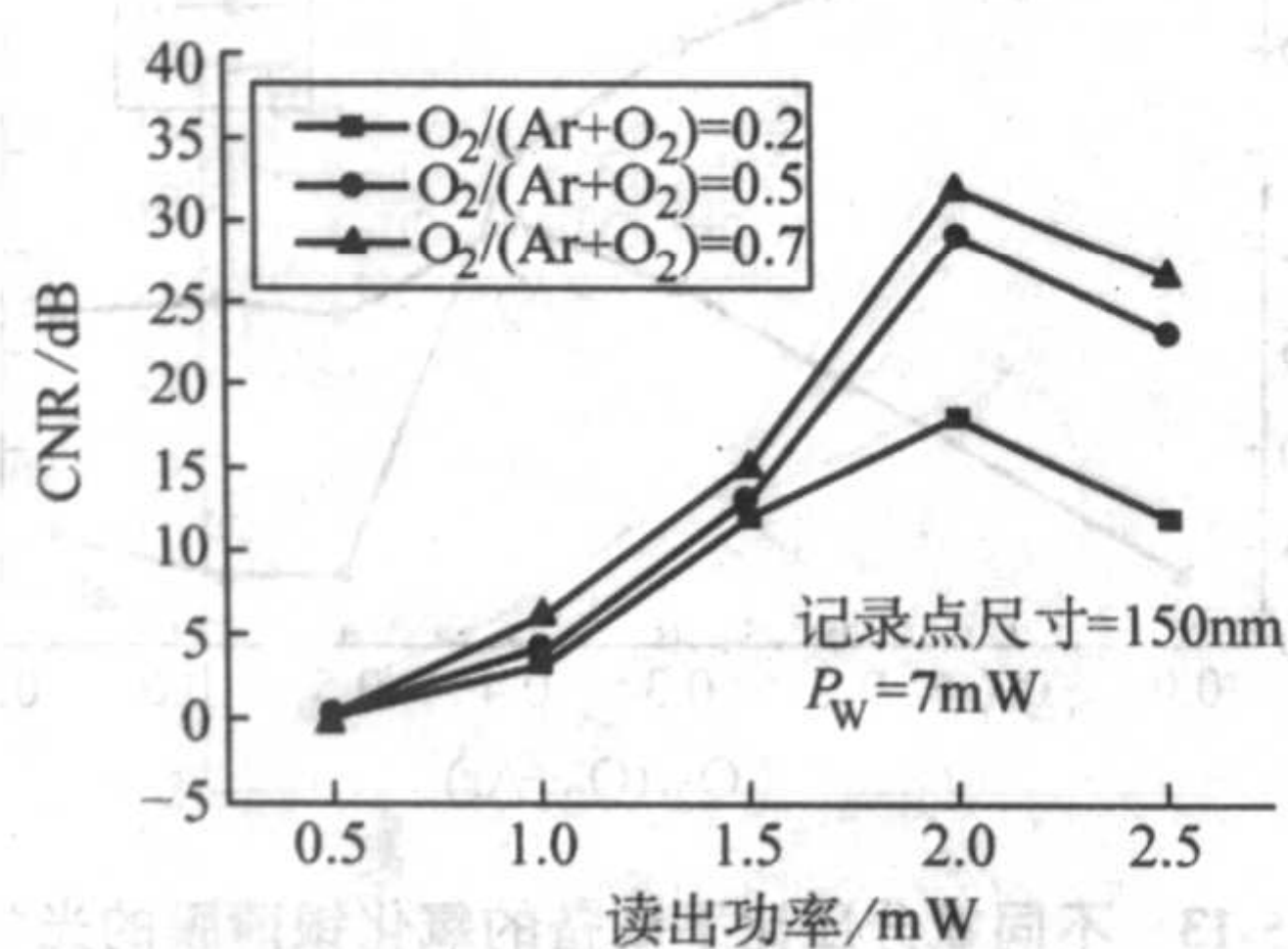
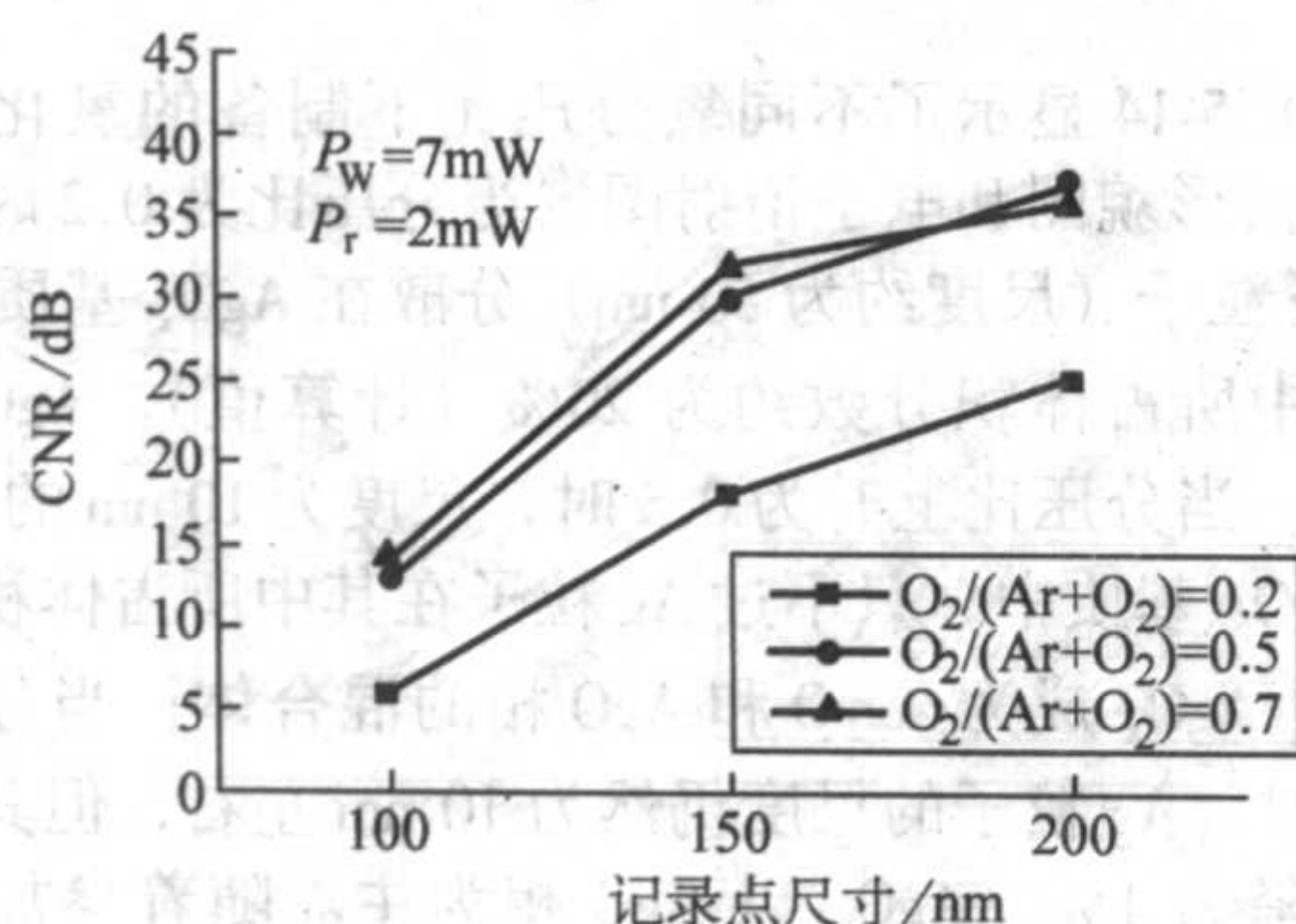


图 8.5-14 不同氧分压比下制备的氧化银薄膜的 TEM 表面形貌图和电子衍射图



(a) 读出功率与 CNR 的关系



(b) 记录点尺寸与 CNR 的关系

图 8.5-15 不同氧分压比下制备的  $\text{AgO}_x$ -Super-RENS 光盘的信噪比与读出功率和记录点尺寸之间的关系

$\text{AgO}_x$  薄膜的光存储被证实是一个激光致热分解过程, 记录过程就是  $\text{AgO}_x$  ( $\text{AgO}$  和  $\text{Ag}_2\text{O}$  的混合物) 最终被分解为  $\text{Ag}$  和氧的过程。图 8.5-16 给出了在不同温度下  $\text{AgO}_x$  薄膜中  $\text{Ag}$ 、 $\text{AgO}$  和  $\text{Ag}_2\text{O}$  三个相的分数比的变化。

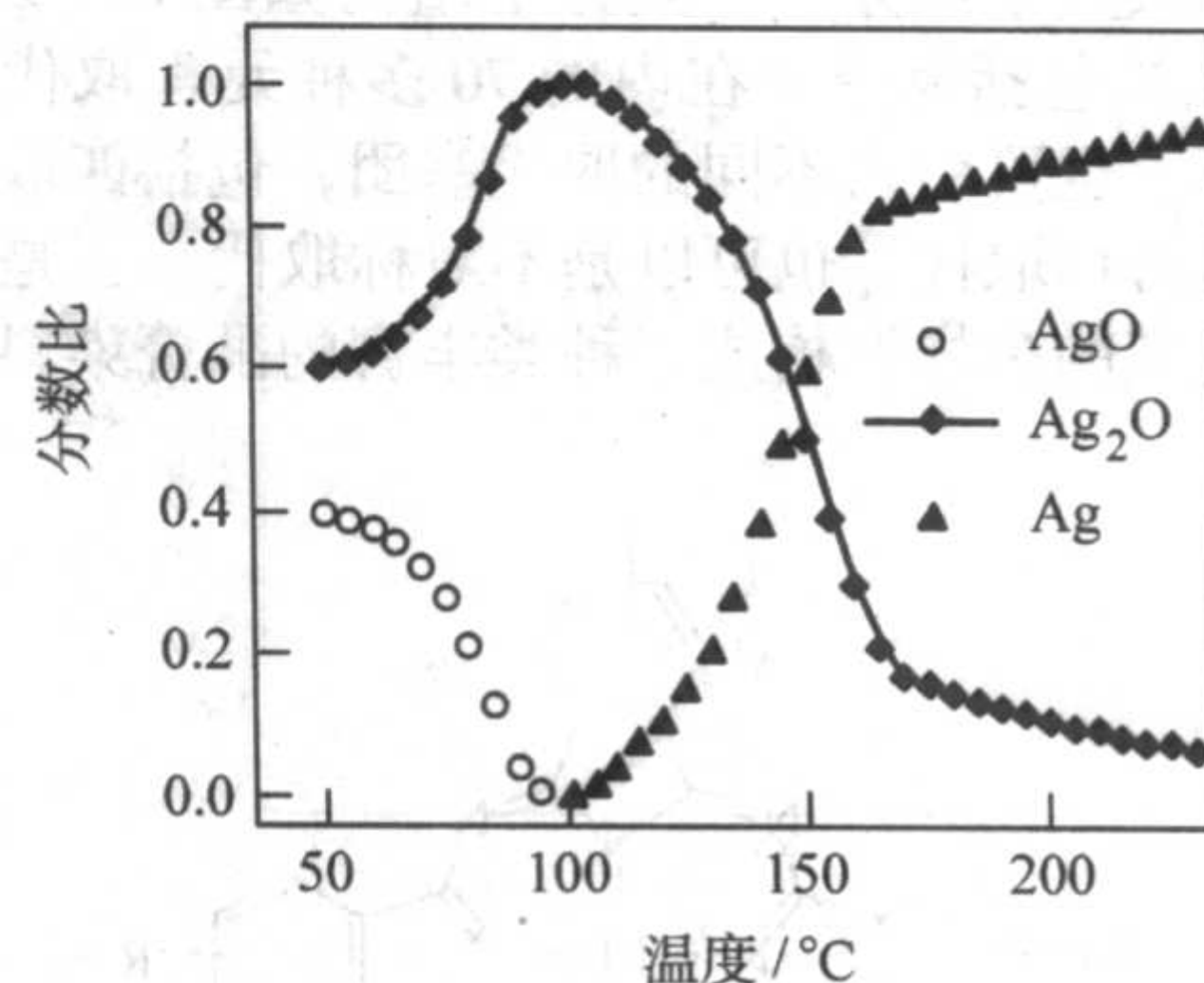
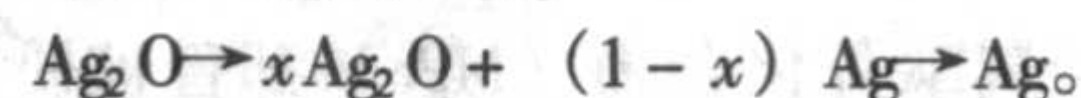
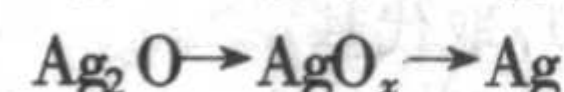
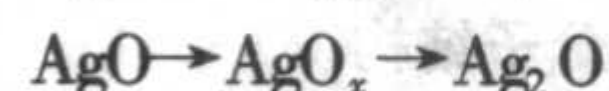
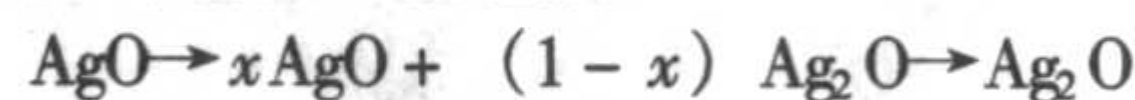


图 8.5-16  $\text{AgO}_x$  热分解过程中  $\text{Ag}$ 、 $\text{AgO}$  和  $\text{Ag}_2\text{O}$  三个相的分数比的变化

分解过程可能包括:



$\text{Ag}$  粒子的析出过程被认为是一个不可逆的化学分解过程。

3) 氧化铂 ( $\text{PtO}_x$ ) 与氧化银薄膜类似, 氧化铂成为超分辨近场结构中的一种重要的超分辨功能层和记录层材料。

氧化铂薄膜一般采用高纯度 (99.99%) 铂靶在含氧气氛下反应溅射的方法制备。通过控制制备条件可以获得具有不同氧成分的  $\text{PtO}_x$  薄膜。

图 8.5-17 给出了具有不同氧成分的  $\text{PtO}_x$  薄膜的 XRD 曲线, 只有在具有较高氧比例 ( $x \geq 1.1$ ) 的  $\text{PtO}_x$  薄膜中不再出现  $\text{Pt}$  峰, 可以形成非晶态薄膜。

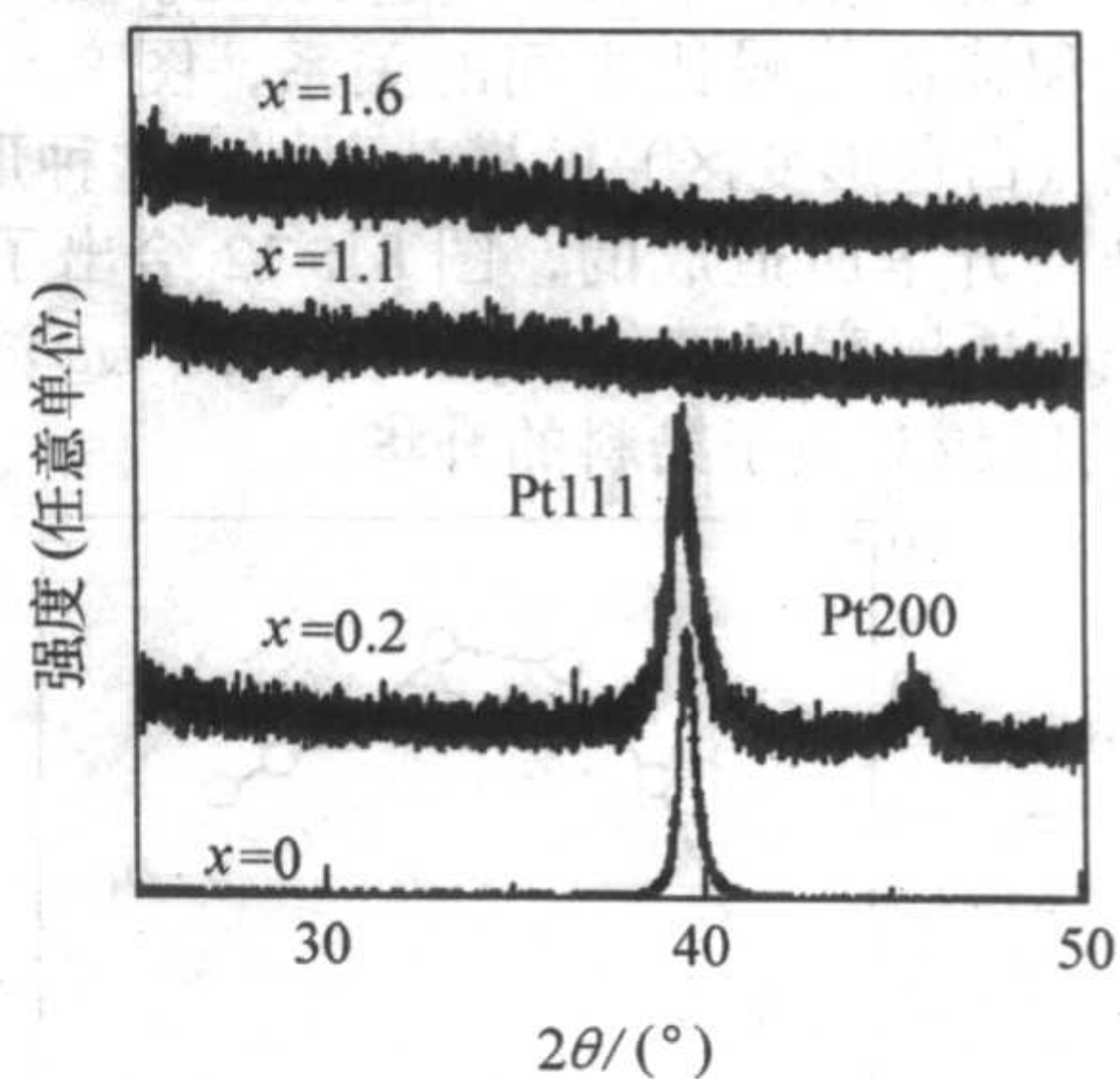


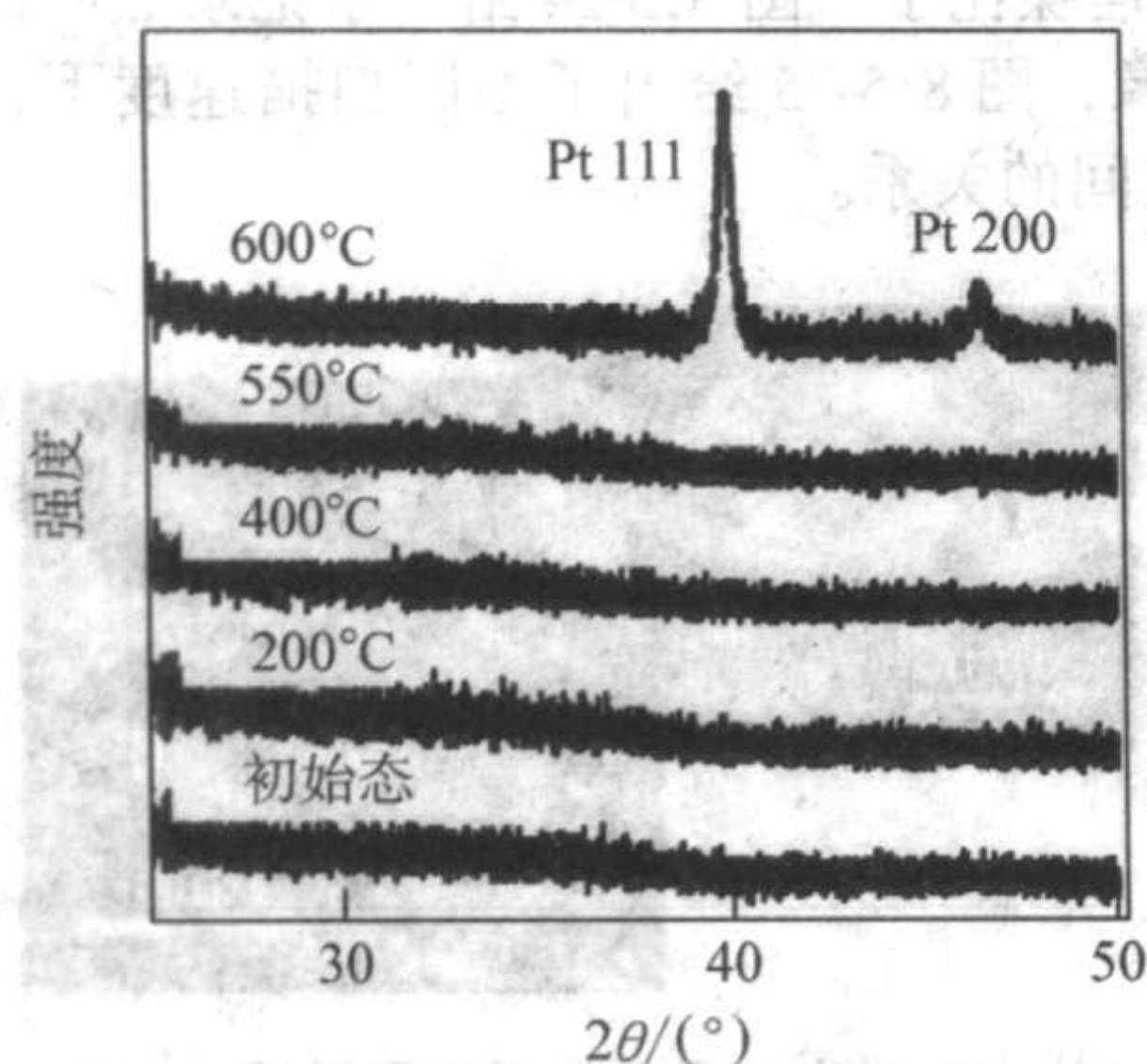
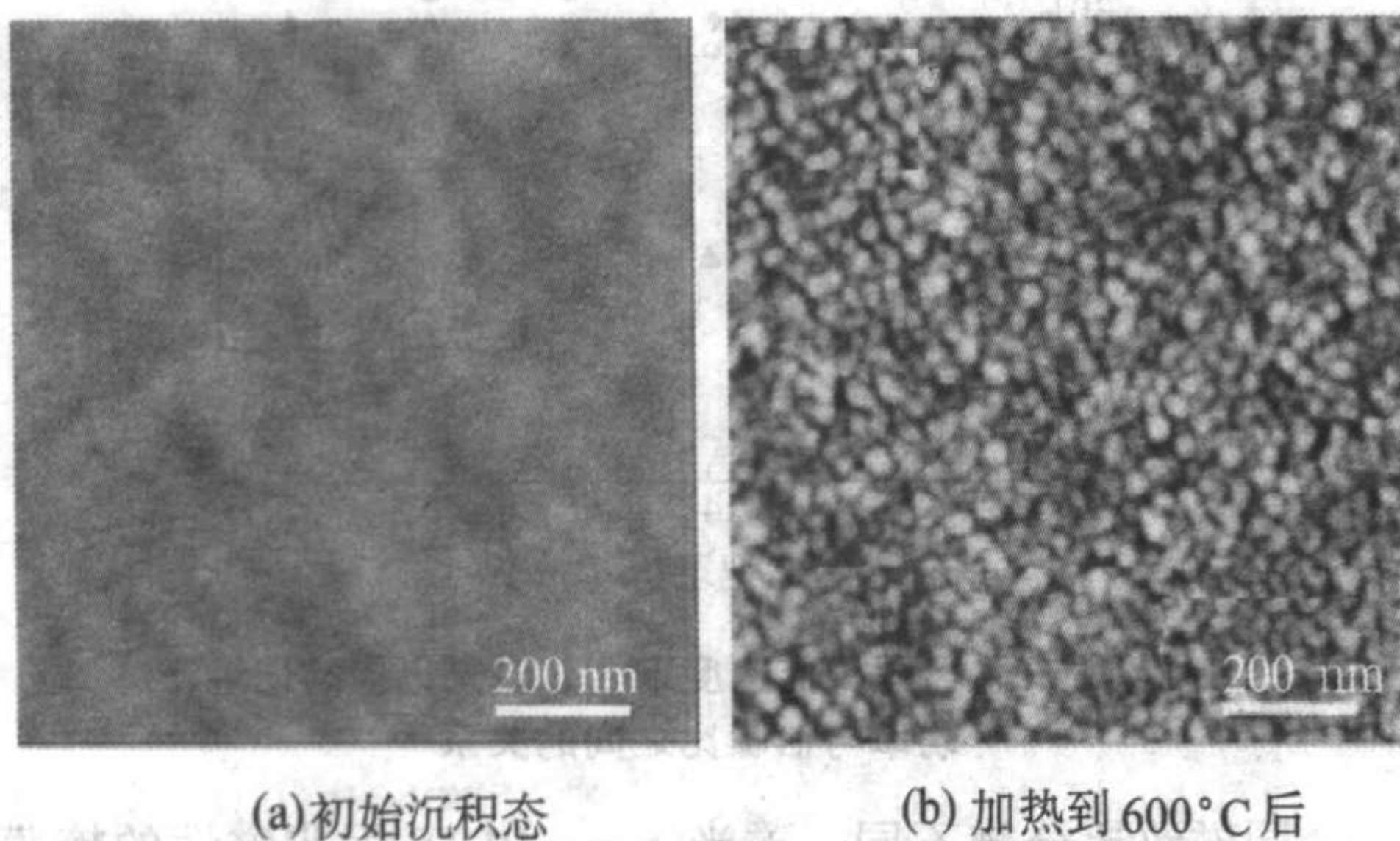
图 8.5-17 具有不同氧成分的  $\text{PtO}_x$  薄膜的 XRD 曲线

椭圆偏振光谱仪测试结果表明,  $\text{PtO}_{1.1}$  薄膜在 400 nm 处的折射率  $n$  和消光系数  $k$  分别为 2.5 和 1.8; 在 630 nm 处分别为 3.2 和 1.9。  $\text{PtO}_{1.6}$  薄膜在 400 nm 处的折射率  $n$  和消光系数  $k$  分别为 2.8 和 1.6; 在 630 nm 处分别为 3.3 和 1.3。在  $x=0$  到 1.6 范围内, 随着氧成分  $x$  的增加, 在这两个波长处  $n$  总是逐渐上升, 而  $k$  总是逐渐下降。

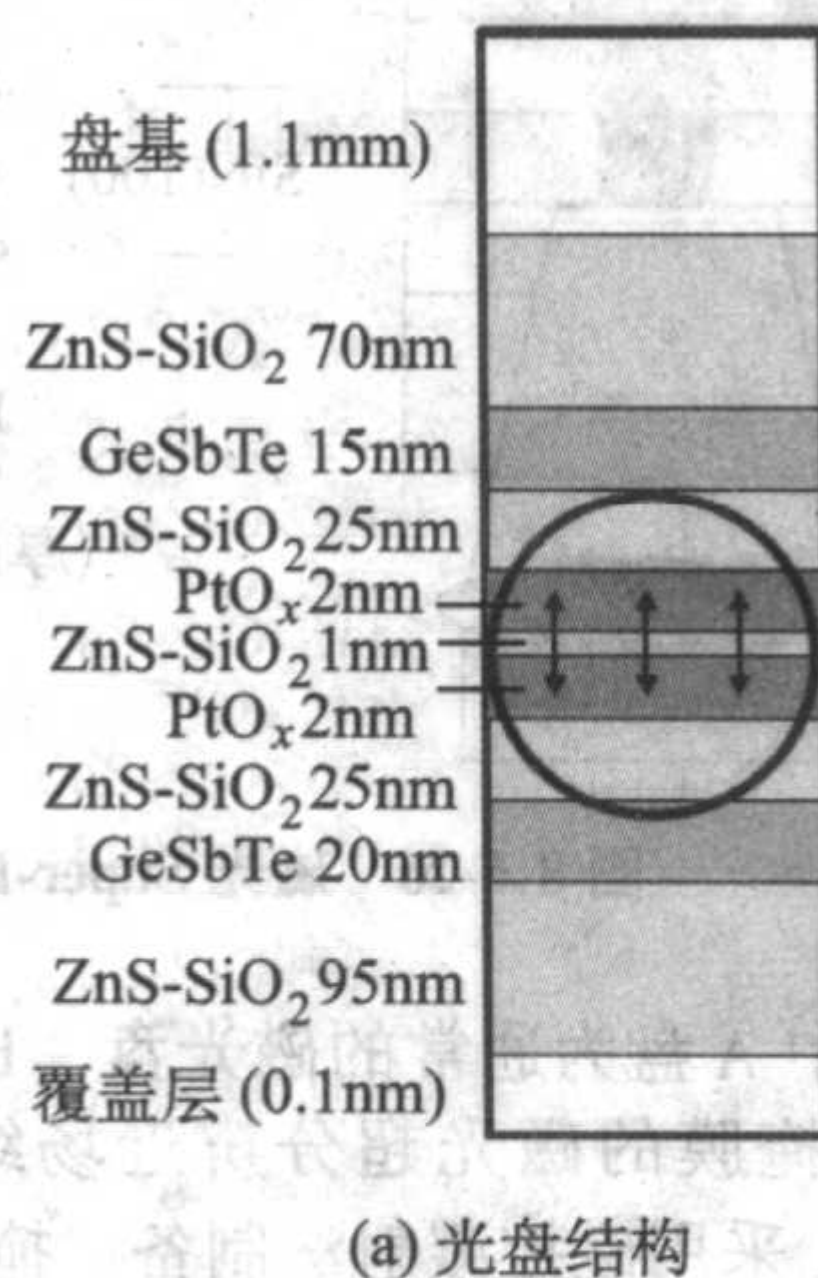
图 8.5-18 给出了  $\text{PtO}_{1.6}$  薄膜在不同温度下的 XRD 曲线, 结果表明,  $\text{PtO}_{1.6}$  薄膜在 600℃ 附近时分解出  $\text{Pt}$  粒子和氧气。AFM 表面形貌分析结果 (见图 8.5-19) 也证实了这一点, 粒径为 20~30 nm 的小颗粒可能就是分解形成的  $\text{Pt}$  粒子。

不同成分的  $\text{PtO}_x$  薄膜 ( $x=1.1 \sim 1.6$ ), 其分解过程类似, 但开始分解温度不同, 对  $\text{PtO}_{1.1}$ , 约为 550~560℃。

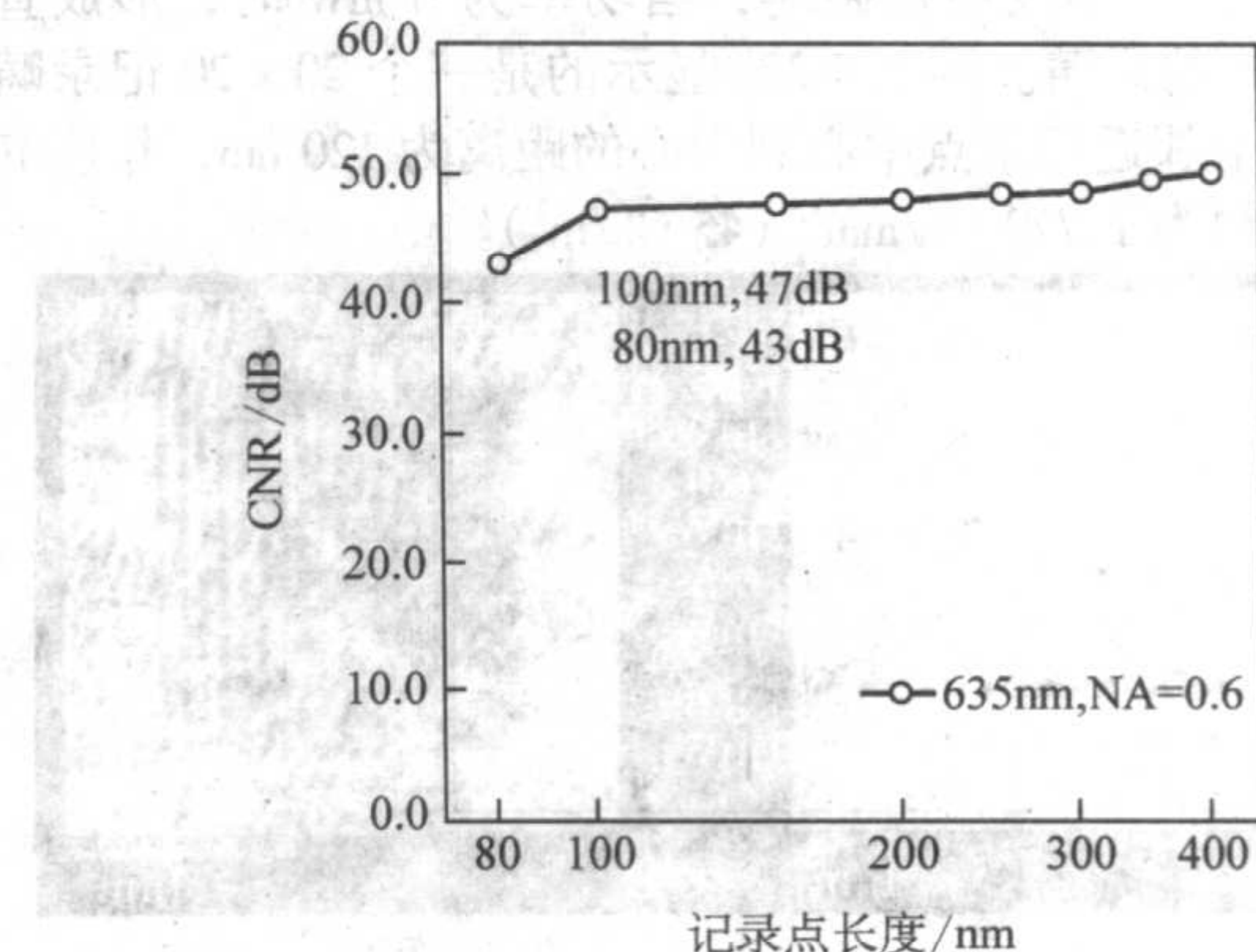


图 8.5-18  $\text{PtO}_{1.6}$  薄膜在不同温度下的 XRD 曲线图 8.5-19  $\text{PtO}_{1.6}$  薄膜 (厚度 4 nm) 的 AFM 表面形貌图

与氧化银类似, 氧化铂分解形成的 Pt 纳米粒子被认为是实现超分辨读出的主要原因。图 8.5-20 给出了在红光光盘测试系统 (Pulstec DDU-1000, 波长 635 nm, 数值孔径 0.6) 下测得的  $\text{PtO}_x$ -Super-RENS 光盘 (结构:  $\text{ZnS-SiO}_2$  (95 nm) /  $\text{Ag-InTeSb}$  (12 nm) /  $\text{ZnS-SiO}_2$  (25 nm) /  $\text{PtO}_{1.1}$  (3.5 nm) /  $\text{ZnS-SiO}_2$

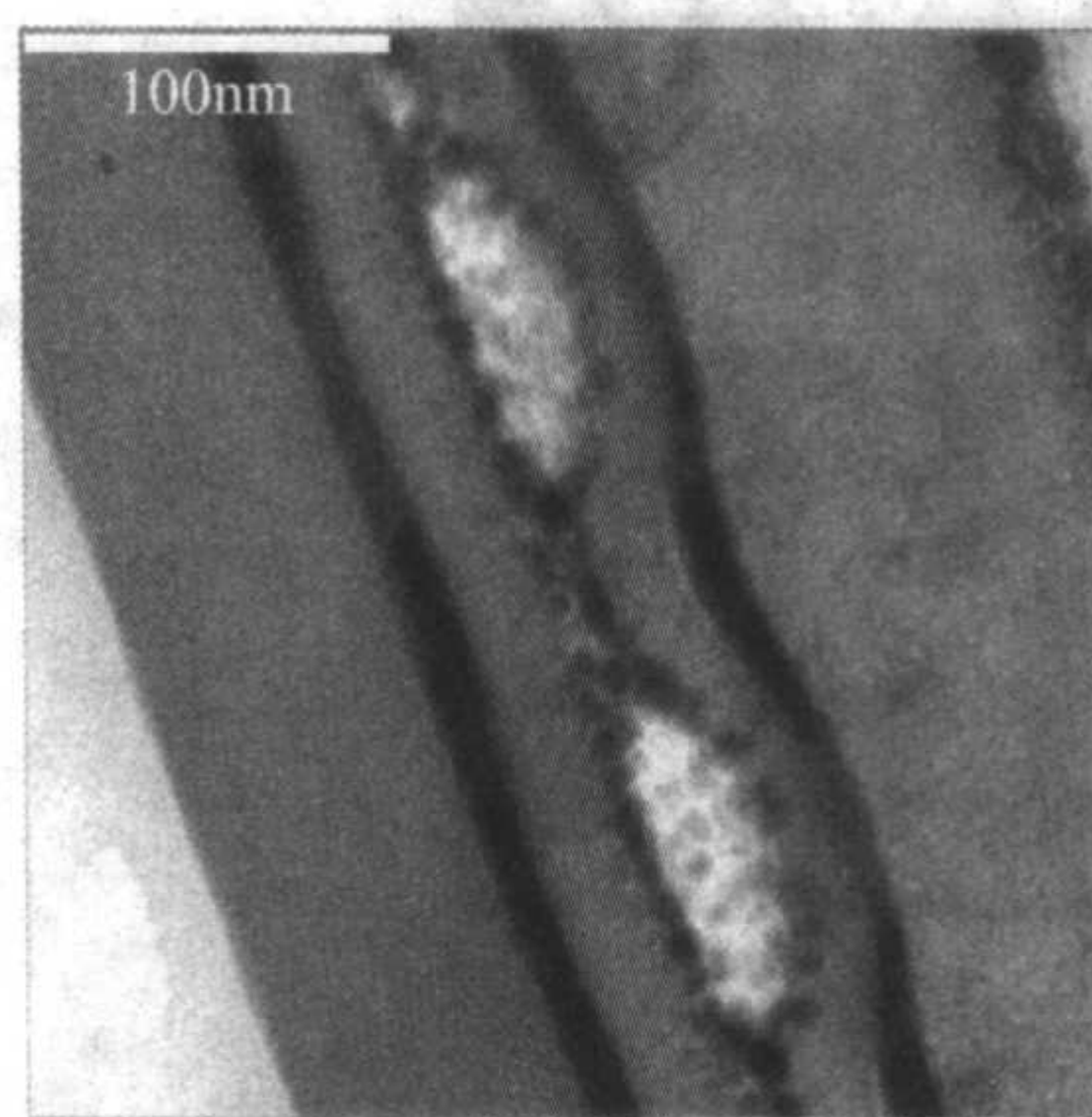


(a) 光盘结构

图 8.5-20  $\text{PtO}_x$ -Super-RENS 光盘的动态读出特性

(25 nm) /  $\text{AgInTeSb}$  (12 nm) / PC 盘基) 读出不同长度记录点时的信噪比。测试条件: 光盘转速为 6 m/s, 信号为 30 MHz 方波, 记录功率为 11.5 mW, 优化读出功率为 3~4 mW。读出 100 nm 的记录点时的 CNR 为 47 dB, 达到一般实用化光盘水平。显微结构分析表明, 记录后在  $\text{PtO}_x$  层出现椭圆形鼓泡 (elliptical bubble), 鼓泡中有分散析出的 Pt 纳米颗粒。一般认为是纳米粒子的表面等离子体散射光与其两侧的相变材料 ( $\text{AgInSbTe}$ ) 层相互作用, 形成了读出信号增强。

基于  $\text{PtO}_x$  的改进结构 Super-RENS 光盘 (光盘结构和记录点见图 8.5-21), 在蓝光系统 (Pulstec DDU-1000, 波长 405 nm, 数值孔径 0.85) 上读出尺寸为 75 nm 和 50 nm 的记录点, 信噪比 (CNR) 分别可达 45 dB 和 42.5 dB, 读出  $10^5$  次后, CNR 没有明显降低 (测试条件: 光盘转速 5 m/s, 信号频率 50 MHz, 记录功率 12 mW, 优化读出功率 1.5~3 mW)。采用该技术的道间距为 0.32  $\mu\text{m}$  的 127 mm (5 in) 光盘, 单面单层容量可达 75 GB, 是相同道间距和盘片尺寸的蓝光光盘 (Blu-ray Disc) 容量的 3 倍。



(b) 记录点横截面

图 8.5-21 基于  $\text{PtO}_x$  的改进结构 Super-RENS 光盘

## 2.2 磁光可擦写型近场光存储材料

稀土-过渡族 (RE-TM) 非晶态薄膜、金属合金铁磁性磁光多晶薄膜和氧化物磁光薄膜是最主要的磁光存储材料。前两种曾被报道用于近场磁光存储。

1)  $\text{Pt/Co}$  成分调制磁光薄膜 成分调制薄膜是指两种以上不同材料按一定厚度进行周期性交替生长的多层薄膜。用于磁光存储的成分调制膜多数是以贵金属 (Pt, Pd, Au) / 过渡族金属 (Fe, Co, Ni) 进行周期沉积的多层膜, 它们中

间多数在室温下具有垂直各向异性, 在短波长范围有较宽的克尔角峰, 反射率高, 品质因子大。 $\text{Pt/Co}$  成分调制磁光薄膜是最早用于近场 (磁) 光存储的材料。

$\text{Pt/Co}$  成分调制薄膜采用溅射的方法在玻璃基底上制备。Co 层为 0.4 nm, Pt 层为 1 nm, 重复次数为 10 次。采用带磁场装置的 SNOM 作为近场记录和成像工具, 记录光波长为 514.5 nm, 读出光波长为 488 nm。

图 8.5-22a 给出了在不同写入功率下的记录磁畴尺寸, 当记录功率为 4.5 mW 时, 温度低于其居里温度 (Curie tem-



perature), 没有形成稳定磁畴, 当功率为 6 mW 时, 形成直径为 60 nm 的磁畴。图 8.5-22b 显示的是一个  $20 \times 20$  记录畴阵列, 两个邻近记录点中心到中心的距离为 120 nm, 相应的记录密度约为  $1.772 \text{ Gb/mm}^2$  ( $45 \text{ Gb/in}^2$ )。

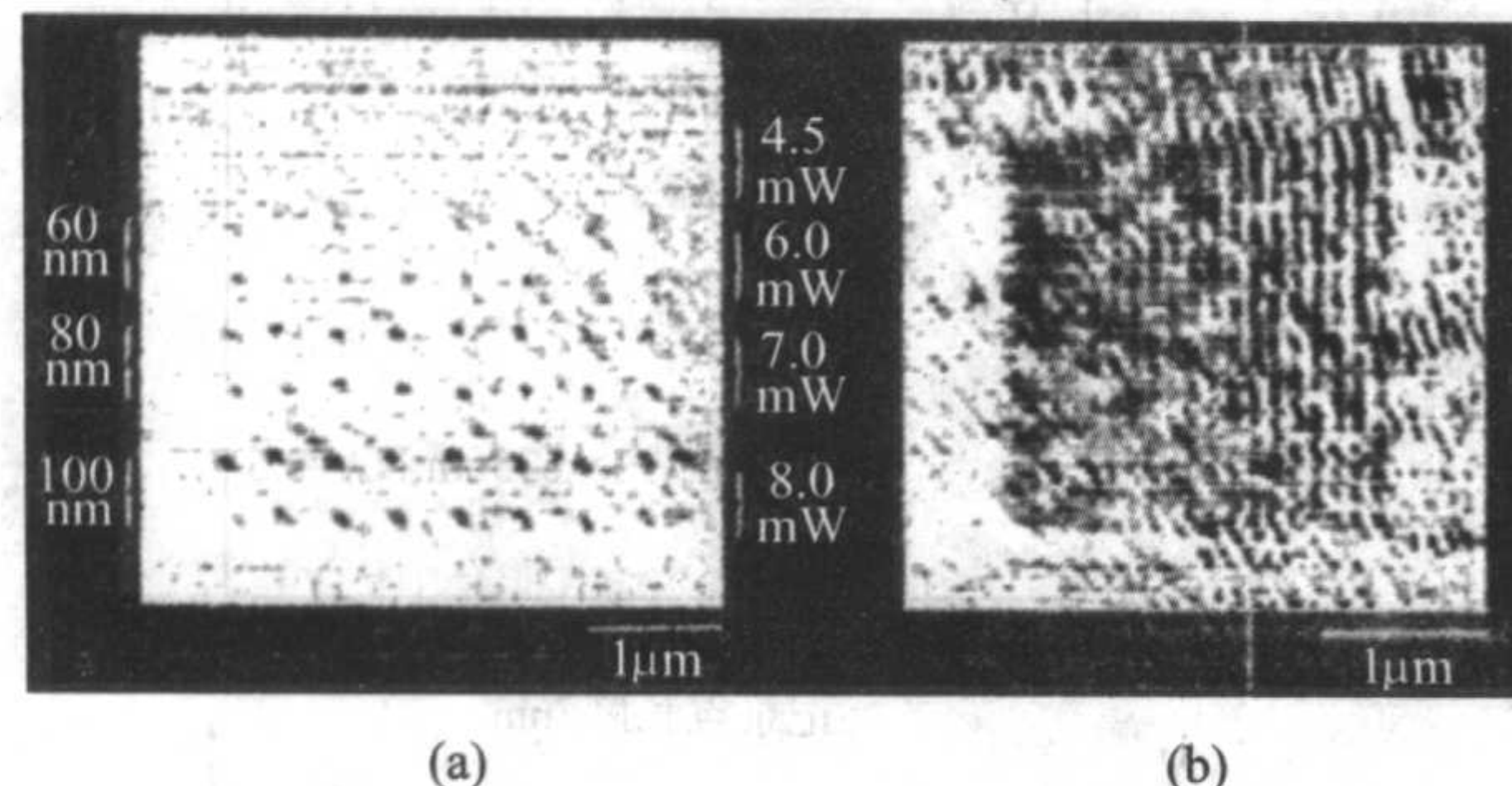


图 8.5-22 记录磁畴尺寸随记录功率的变化 (a) 与  $20 \times 20$  记录磁畴阵列 (b)

2) TbFeCo TbFeCo 属于亚铁磁磁光材料, 是目前磁光盘中最常用的存储介质, 制备工艺成熟, 性能研究充分。亚铁磁非晶态薄膜的优点是成分连续可调, 因而磁性能参数  $M_R$ 、 $H_C$ 、 $T_{\text{COMP}}$  能在较大范围内变化。TbFeCo 薄膜一般用 Tb、Fe、Co 三靶共溅射来制备, 控制各个靶的功率可以控制合金薄膜的成分, 增大 Fe/Co 的比率可以降低居里温度, 从而提高写入灵敏度。

TbFeCo 磁光薄膜主要被报道用于 SIL 近场光存储和 Super-RENS 近场光存储。

1994 年, IBM 的 Terris 与斯坦福大学的 Kino 等人合作进行了 SIL 近场存储的静态实验, 他们用 780 nm 的激光, 数值孔径为 0.6 的聚焦物镜以及折射率分别为 1.83 和 1.9 的 SIL 对磁光记录样品  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TbFeCo}/\text{Si}_3\text{N}_4$  进行了读写, 得到的最小记录点约为 350 nm (半高宽), 记录畴点阵如图 8.5-23 所示。

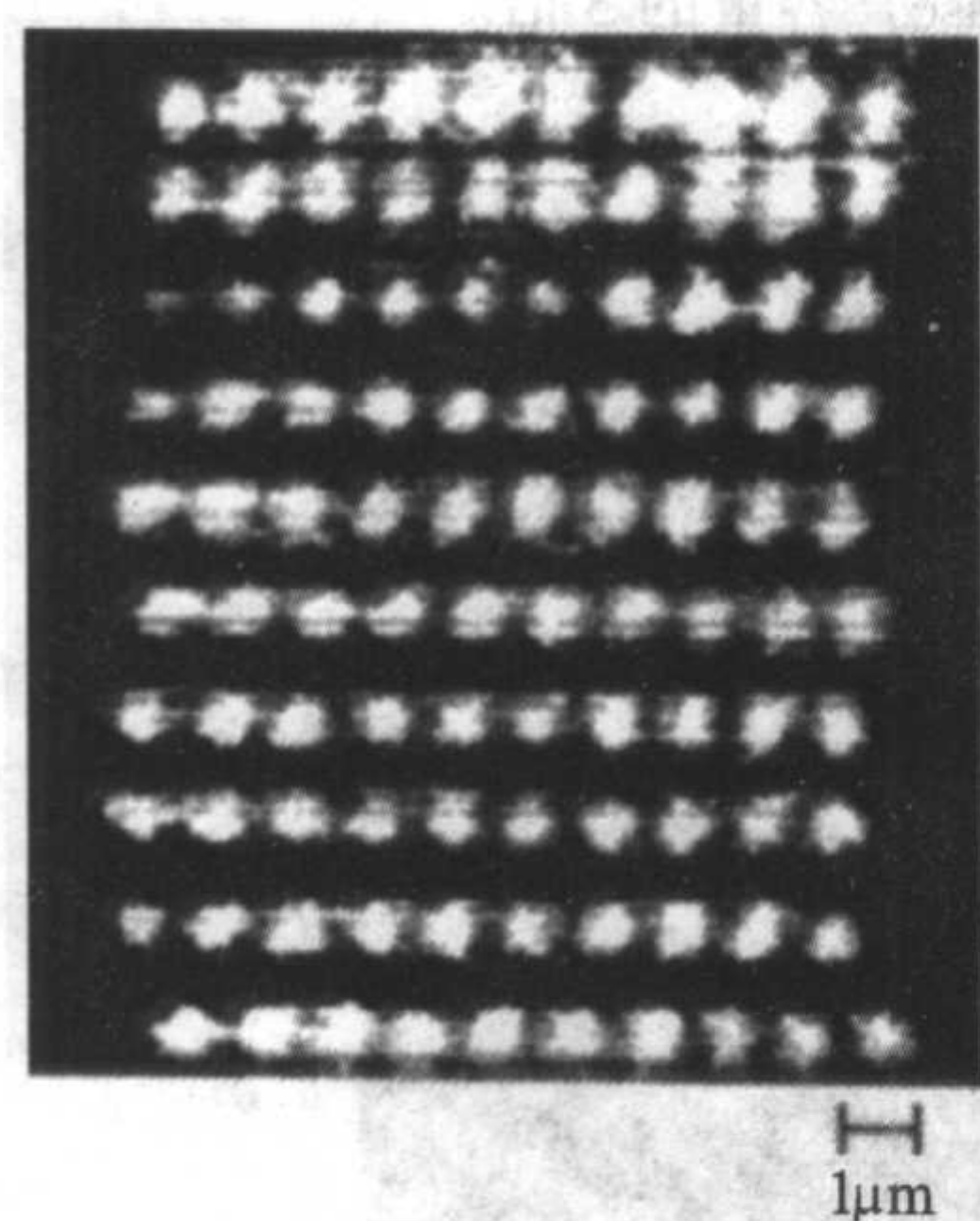


图 8.5-23 采用  $n=1.9$  的 SIL 进行读写的磁光记录畴

随后, Terris 小组又在 TbFeCo 磁光介质上进行了动态读写实验, 实验样品为 “SiN (80 nm) / TbFeCo (80 nm) / SiO<sub>2</sub> (200 nm) / Si 基底”, 光盘转速为 1.25 m/s。他们采用了空气轴承滑板 (air bearing slider) 技术将 SIL 和盘片的距离保持在 150 nm, 使用 830 nm 的激光, 材料折射率为 1.83 的 SIL, 数值孔径为 0.5 的物镜, 在  $3.3 \times 10^6 \text{ bit/s}$  的数据记录读取速度下获得了  $3.8 \times 10^8 \text{ bit/cm}^2$  (点尺寸 360 nm) 的记录密度。

日本 Toyota 技术学院改进了近场记录磁光盘结构 (结构: “SiN (20 ~ 80 nm) / TbFeCo (40 nm) / Pd 反射层/玻璃基底”), 在 TbFeCo 记录介质上获得了最小尺寸为 150 nm 的记录点 (激光波长为 680 nm)。4 mW 的记录功率就足够获得大

于 30 dB 的信噪比了。图 8.5-24 给出了记录点的磁力显微镜 (MFM) 图像, 图 8.5-25 给出了不同扫描速度下, 信噪比与记录功率之间的关系。

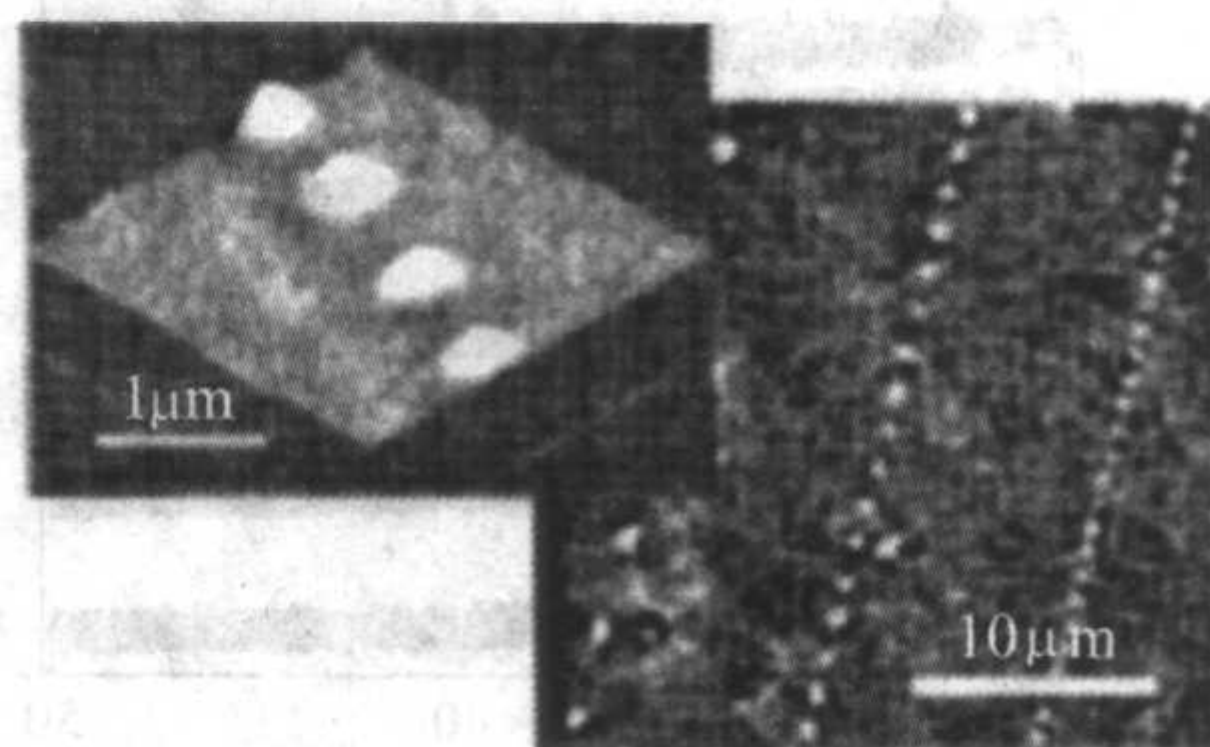


图 8.5-24 SIL 磁光记录畴的磁力显微镜 (MFM) 图像

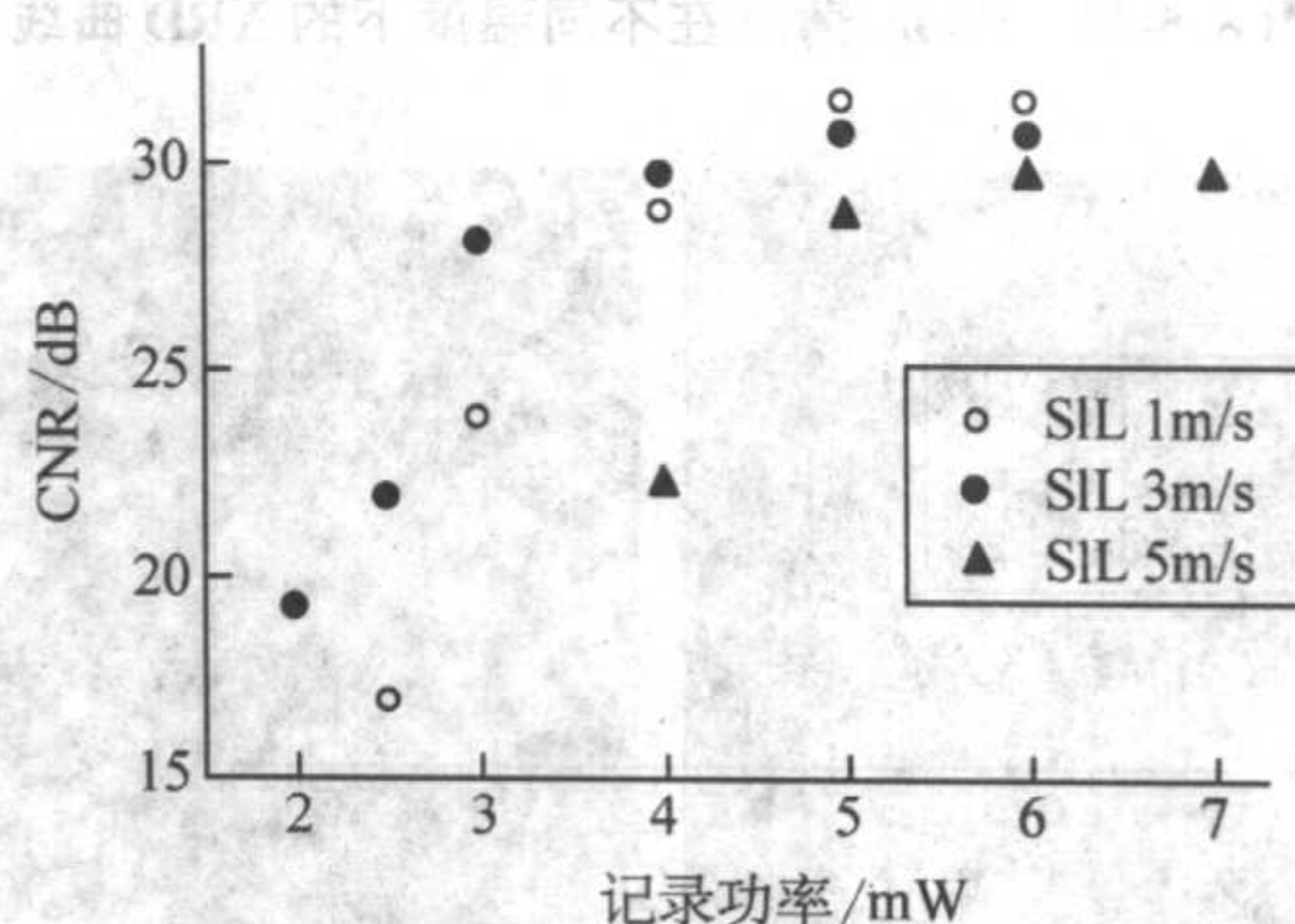


图 8.5-25 不同扫描速度下 SIL 磁光记录的记录功率与信噪比之间的关系

同磁致超分辨不同, 磁光 Super-RENS 用非磁性的掩膜层来实现超分辨写入和读出。Jooho Kim 等人最早报道了采用非磁性掩膜来实现磁光信号增强。Kim 等的光盘结构如图 8.5-26 所示:

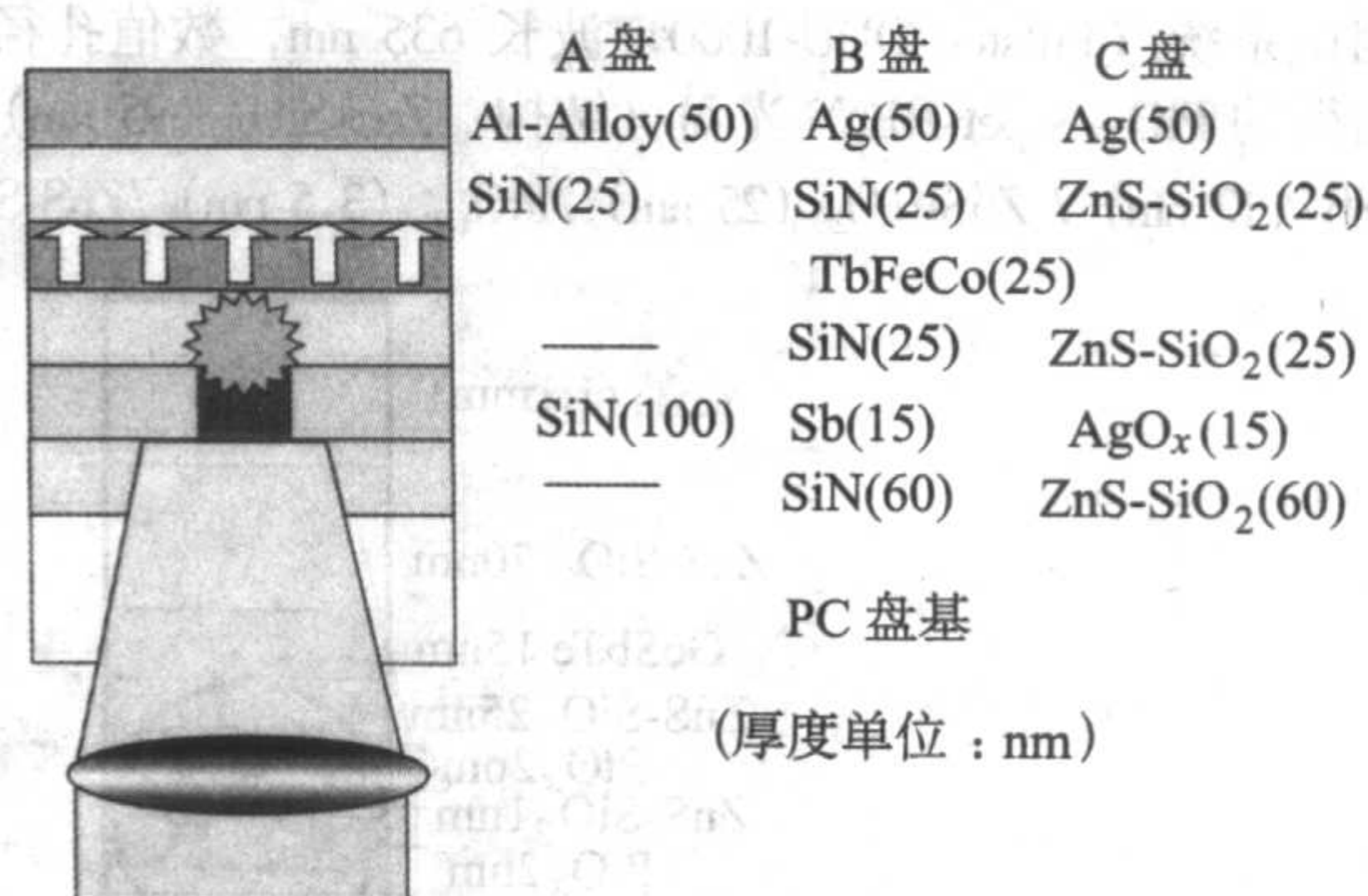


图 8.5-26 磁光 Super-RENS 光盘结构

其中 A 盘为通常的磁光盘, B 盘和 C 盘分别为以 Sb 和 AgO<sub>x</sub> 为掩膜的磁光超分辨近场结构光盘, 记录材料皆为 TbFeCo, 采用磁控溅射法制备。掩膜材料、保护层材料和记录层材料的匹配是提高存储特性的关键。存储特性如图 8.5-27 所示 (测试条件:  $\lambda = 680 \text{ nm}$ ,  $NA = 0.55$ ), C 盘的性能最好, 检测 200 nm 的记录点仍然有大于 10 dB 的信噪比, 而 B 盘在记录点尺寸小于 370 nm 时, 没有得到任何信号。

在此基础上, 提出了改进的 Sb 磁光近场超分辨结构, 采用 Helicon-Wave 溅射方法镀膜, 减小各层的内应力, 对磁性层厚度、保护层的种类和掩膜结构进行了优化设计。结果表明, 采用 Sb 掩膜和 TbFeCo 记录材料, 最小可分辨尺寸为 200 nm。这一结果仍然低于 AgO<sub>x</sub>-TbFeCo 结构的信噪比。

在 AgO<sub>x</sub>-TbFeCo 结构的 Super-RENS 磁光盘中, 记录层 TbFeCo 易被介质层 ZnS-SiO<sub>2</sub> 的氧成分所氧化, 使用 SiN<sub>x</sub> 和



$\text{AlN}_x$  介质层, 就不会存在这一问题, 采用  $\text{SiN}_x$  比采用  $\text{AlN}_x$ , 信噪比提高约 10 dB。

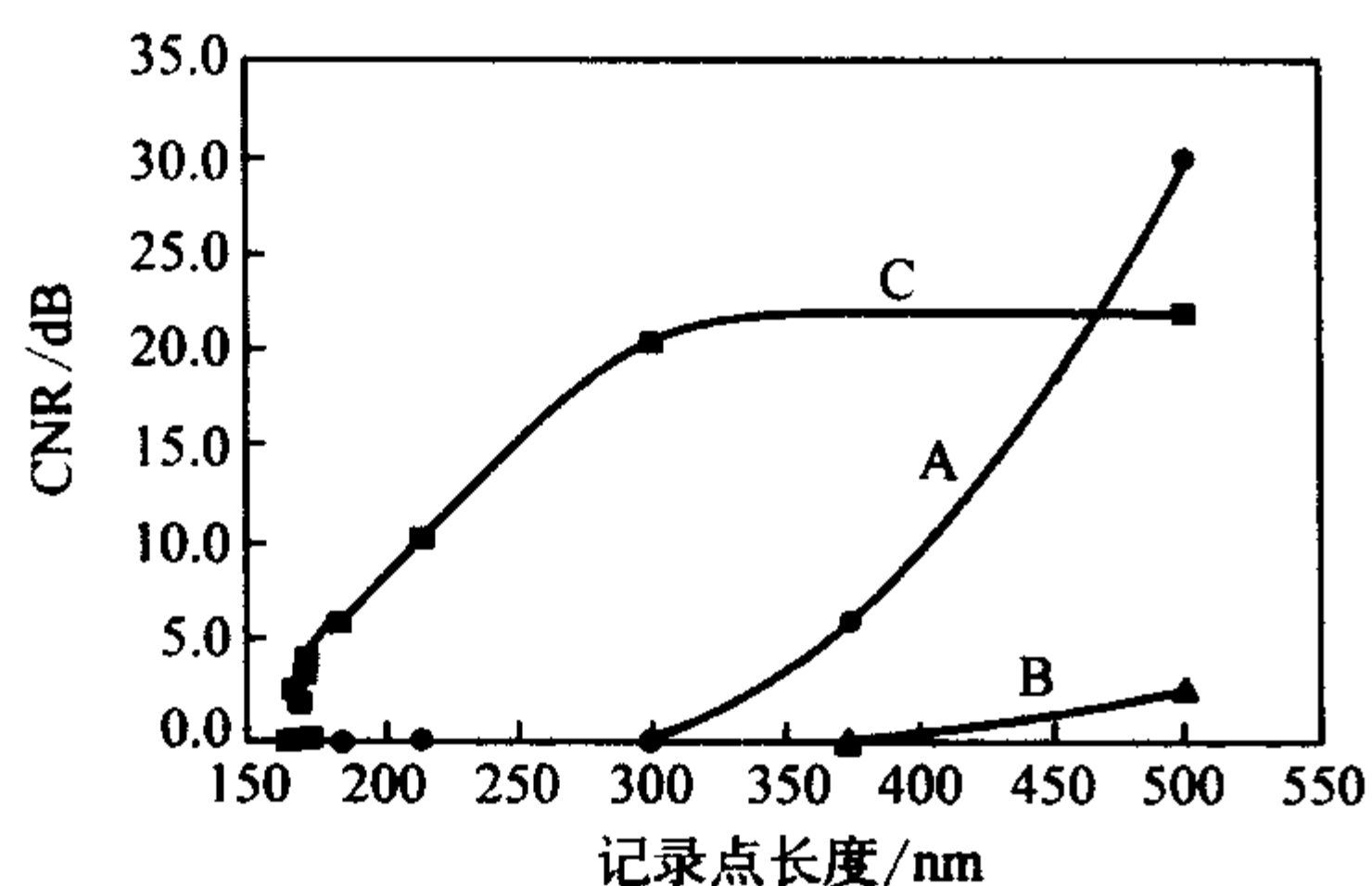
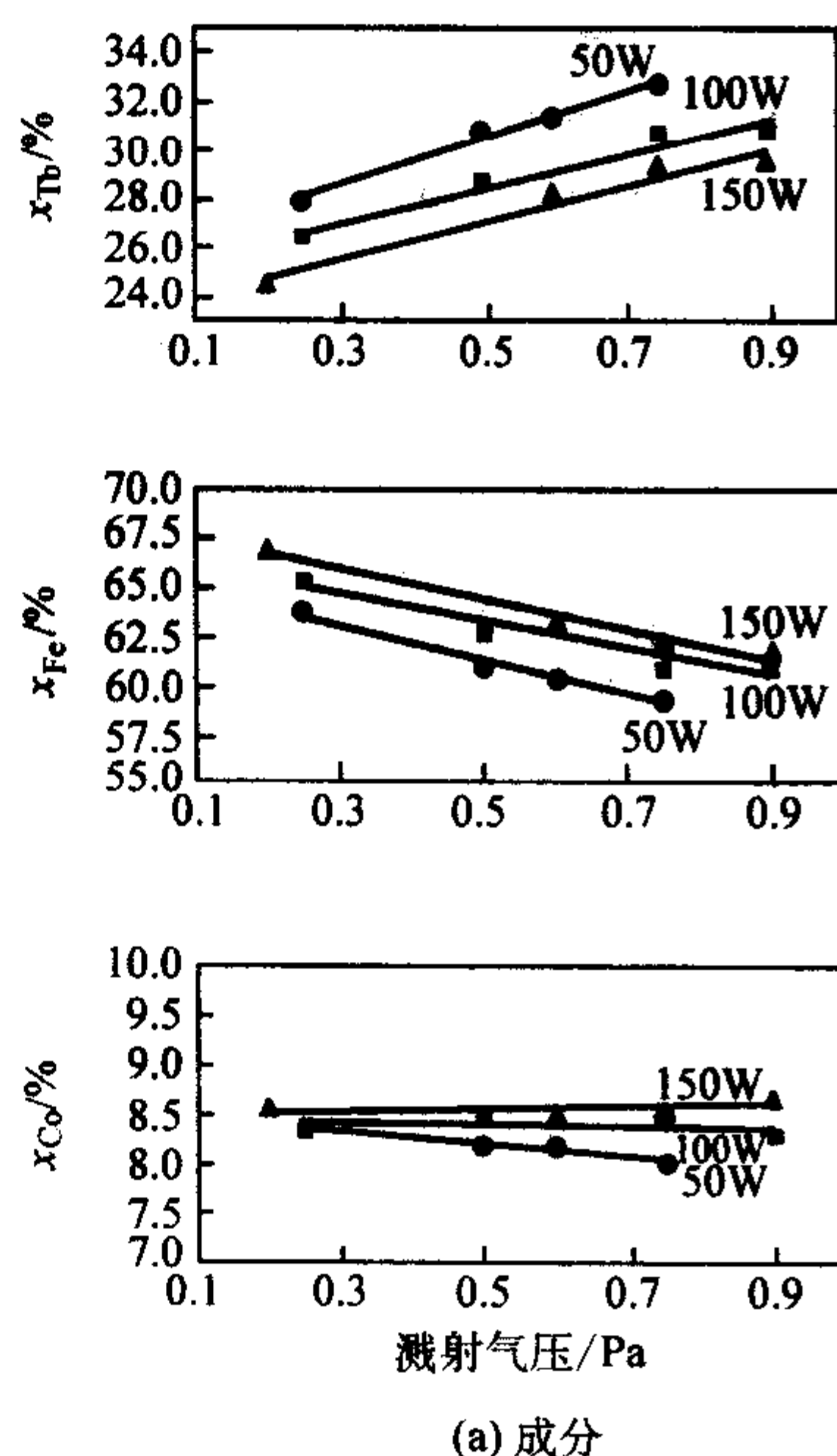
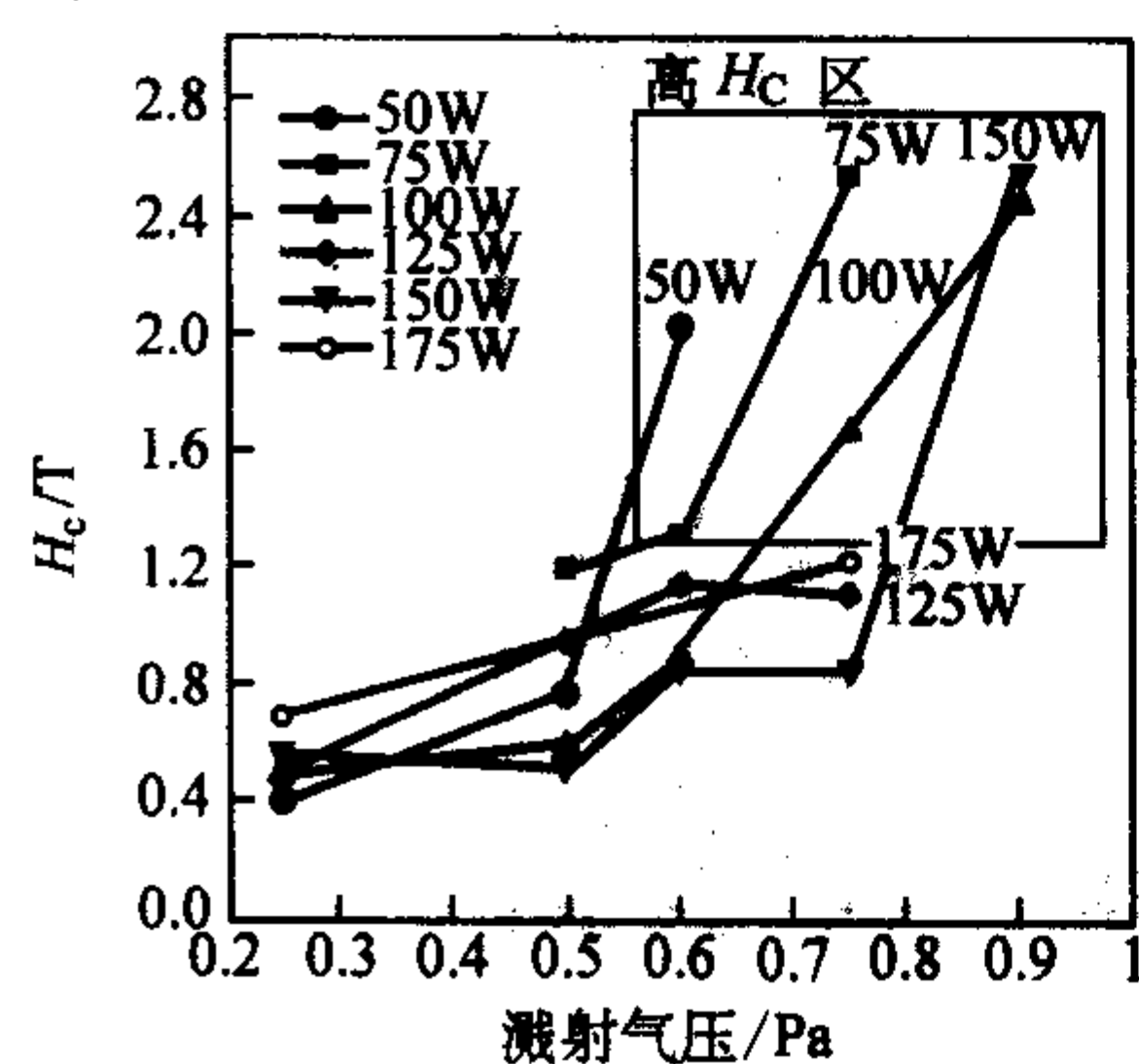


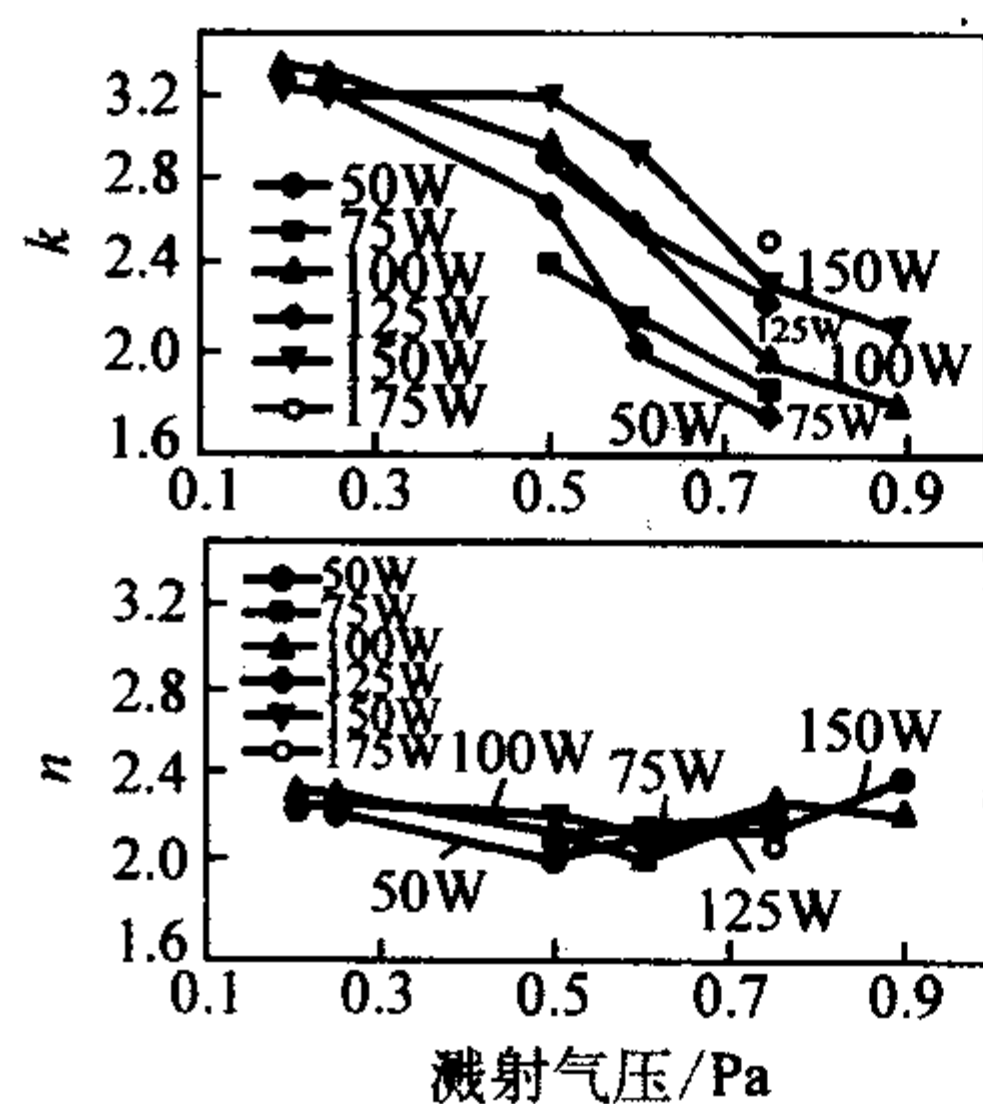
图 8.5-27 磁光 Super-RENS 光盘的读出特性



(a) 成分



(b) 矫顽力



(c) 光学常数

图 8.5-28 不同溅射条件 (溅射气压、功率) 下制备的 TbFeCo 记录层材料的成分, 矫顽力和光学常数

### 2.3 相变可擦写型近场光存储材料

自 20 世纪 70 年代 Ovshinsky 首次报道硫系合金薄膜的光热相变可用于光存储以来, 许多科学工作者都致力于这方面的研究, 涌现了一大批具有可逆光存储性能的相变新材料。这些材料大多由元素周期表中 III-IV 族的一些半导体元素构成, 主要分为 Te 基、Se 基和 InSb 基合金三大类。其中, 光存储性能最好的是 Ge-Sb-Te 三元合金, 是目前商用化可擦重写相变光盘 (包括从 CD、DVD 到蓝光系列) 的主要记录材料之一。

Ge-Sb-Te 相变材料在近场光存储中也得到应用, 和磁光近场光存储相比, 实现相变近场光存储需要的设备条件更加简单, 可以采用半导体激光器光源和简单的反射光探测器。

通过优化制备工艺, 可以获得具有优化磁和光学特性的近场记录层材料。针对 Super-RENS 应用, Kim 等人详细研究了 Helicon-Wave 溅射方法制备的 TbFeCo 记录层的磁和光学特性。他们采用的溅射设备型号为 Heliconwave BC-4967 (UL-VAC), 真空度小于  $5 \times 10^{-6}$  Pa, 靶和基底之间的距离为 200 mm, 靶成分为  $\text{Tb}_{21}\text{Fe}_{71}\text{Co}_8$  (摩尔分数 (%))。图 8.5-28 给出了不同溅射条件 (溅射气压、功率) 下制备的 TbFeCo 记录层材料的成分, 矫顽力和光学常数。

在优化制备条件下可以获得高矫顽力 (2.55 T) 和低消光系数 (1.8) 的 TbFeCo 磁光薄膜, 这一特性有利于在 Super-RENS 磁光盘中获得小的记录磁畴以及高的磁和光热稳定性。

其他种类的一些铁磁和亚铁磁记录材料被探索应用于磁光型光磁混合存储 (详见第 13 章 “光磁混合存储材料”), 也可以作为磁光型近场光存储材料的候选。

最早报道的采用 SNOM 的相变纳米存储由日立实验室完成, 采用的半导体激光波长为 785 nm, 记录介质为非晶态  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  薄膜, 盘片结构为 “ $\text{ZnS-SiO}_2$  (20 nm) /  $\text{GeSbTe}$  (30 nm) /  $\text{ZnS-SiO}_2$  (150 nm) / PC 盘基”, 各层采用磁控溅射法制备。通过检测在激光作用下, 相变介质从沉积时的非晶态变为晶态时, 反射率发生的变化实现记录 (这个过程与通常的晶态到非晶态的光盘记录过程相反)。GeSbTe 薄膜在晶化过程中的反射率变化如图 8.5-29 所示, 在 100~200℃ 范围内, 反射率迅速从 0.33 提高到 0.43, 这一过程可以用 7 mW、8 mW 的激光辐照 5 ms 来实现, 记录点的近场扫描图像如图 8.5-30 所示。不同记录功率下记录点尺寸和反射光强度的增加如图 8.5-31 所示, 可以获得的最小记录点为 60 nm (直径)。



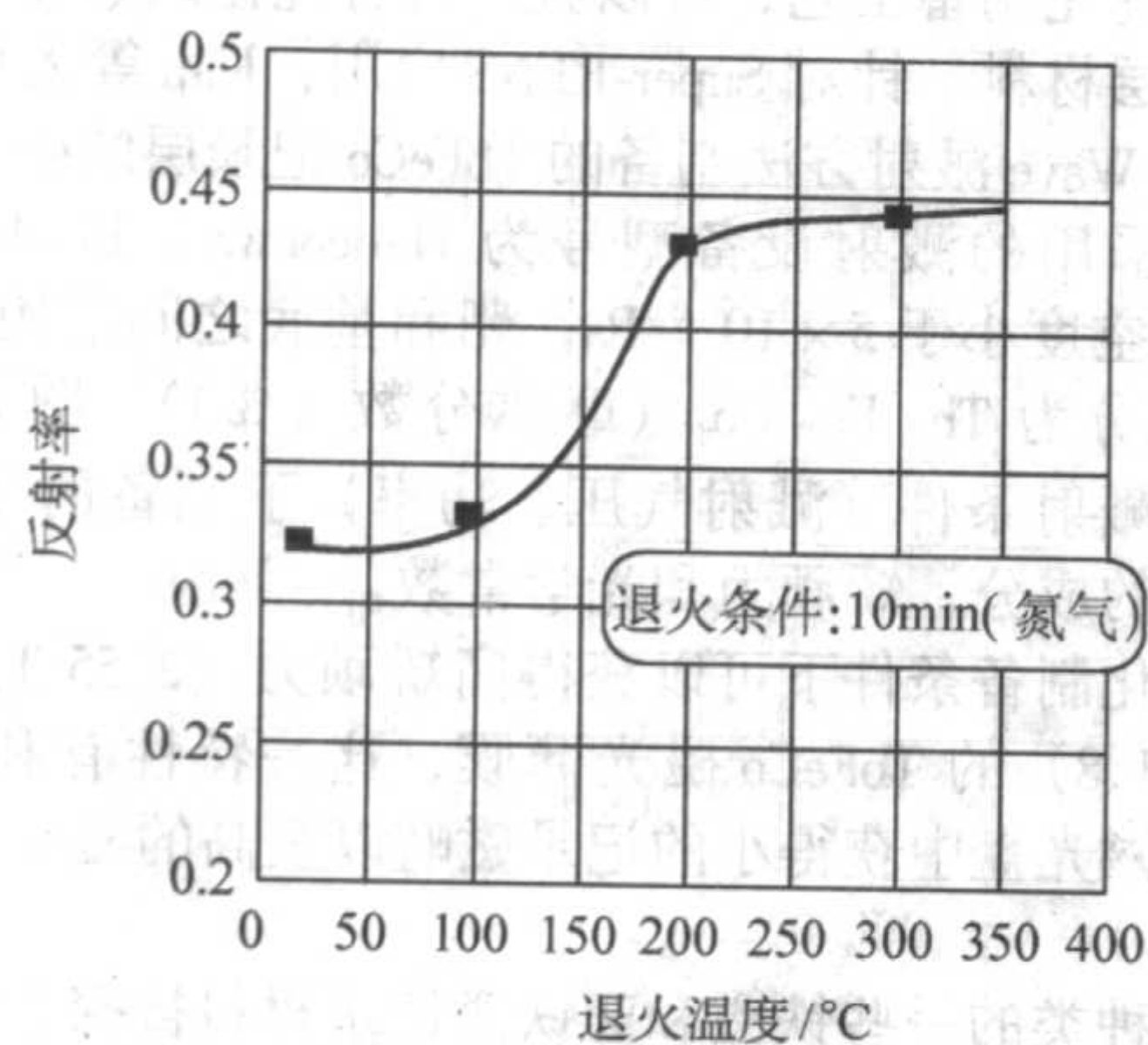
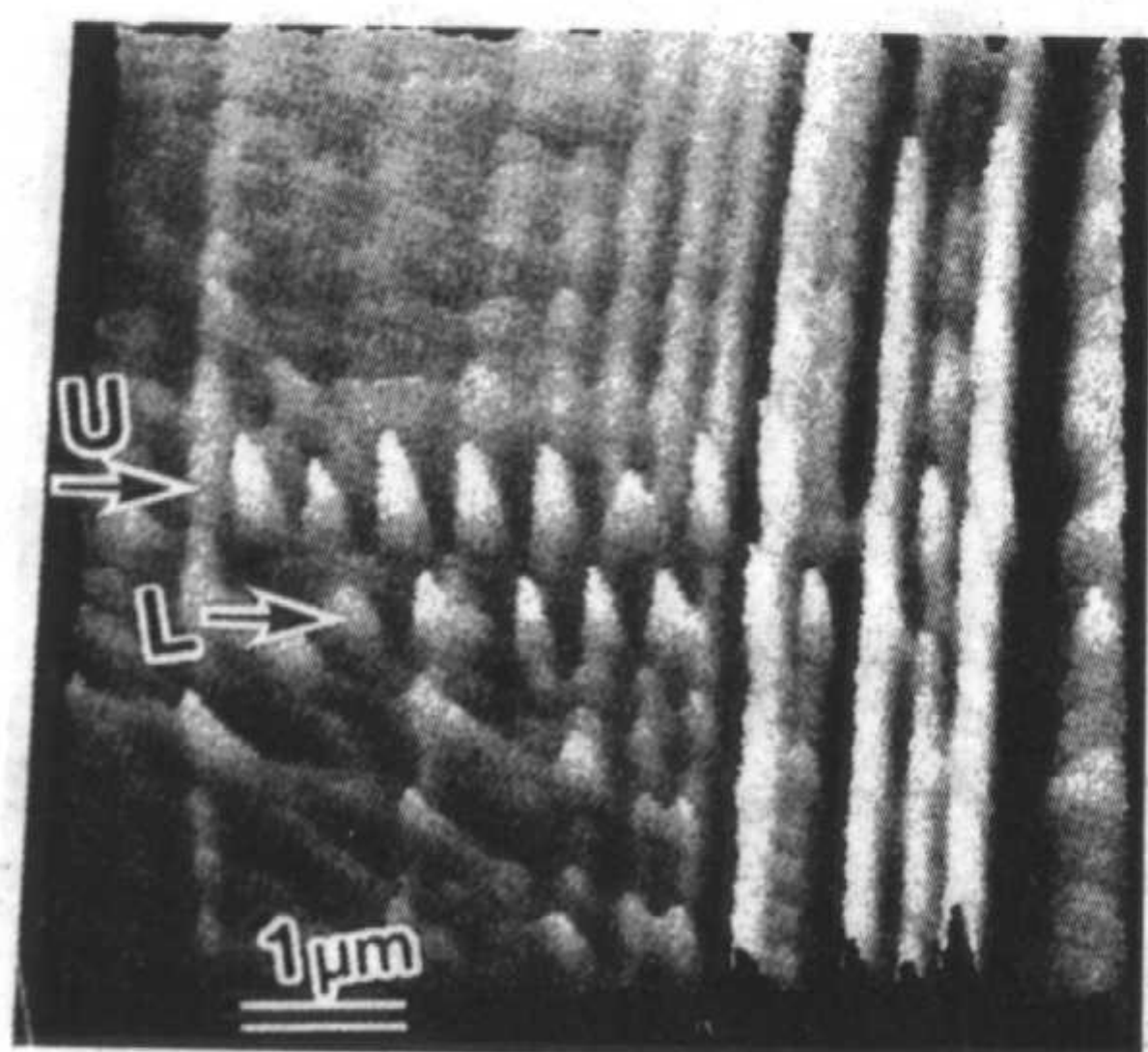
图 8.5-29  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  薄膜在晶化过程中的反射率变化

图 8.5-30 记录点的近场扫描图像

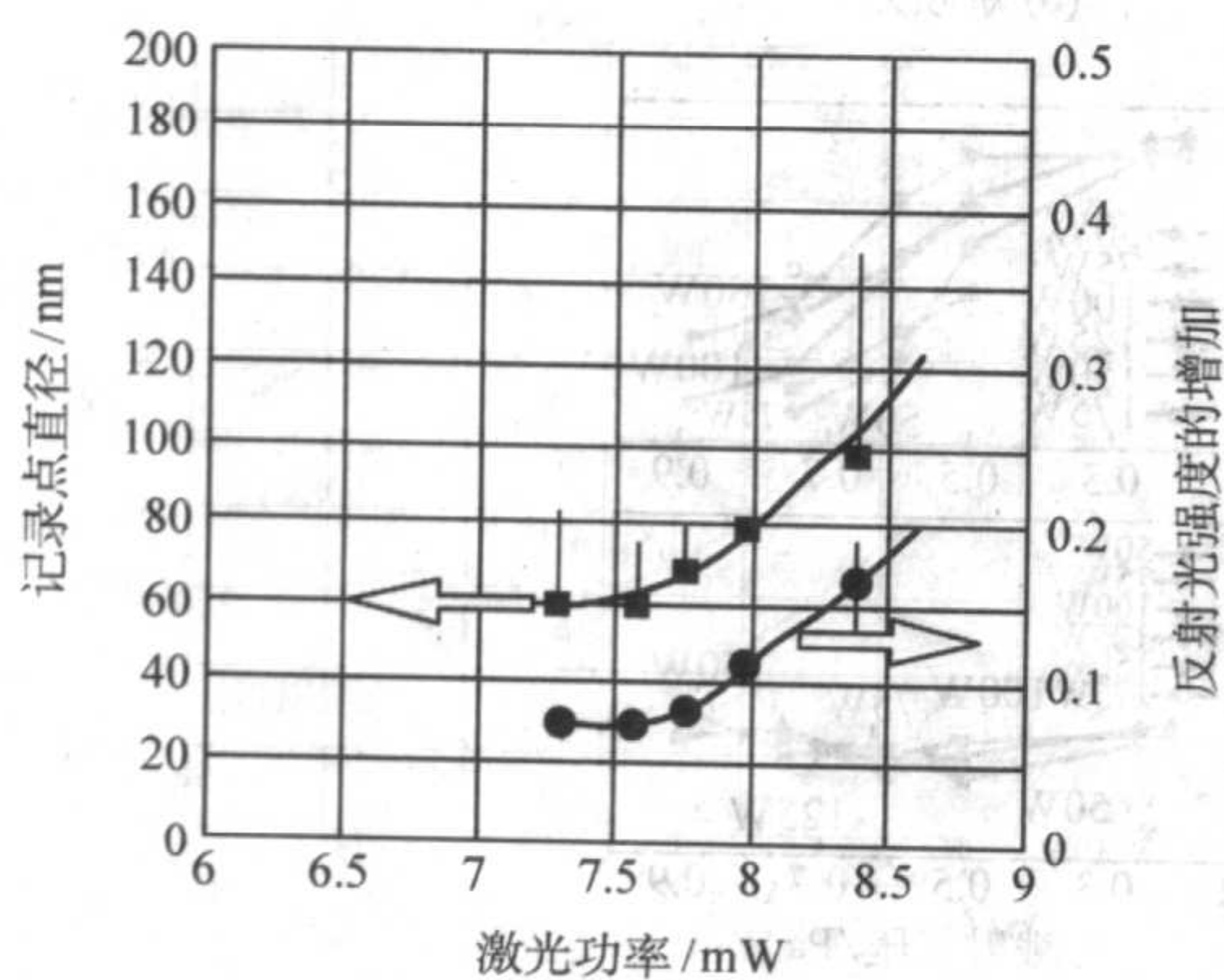


图 8.5-31 不同记录功率下记录点尺寸和反射光强度的增加

在 SNOM 动态记录系统中，写入速度对记录点长度（线宽）的影响如图 8.5-32 所示，在非晶态  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  相变薄膜上进行写入（晶化），在一套反射模式的 SNOM 上可获得的最小记录点尺寸约为 150 nm（半高宽，FWHM），在晶态相变薄膜上进行写入（非晶化），可以在更低的记录速度下获得更小的记录点，但会降低记录点的热动力学稳定性。当非晶态记录点的尺寸小到一定尺度便会变得不稳定，离开平衡态的非晶态有晶化的趋势。

采用 SIL 近场光学系统可以在带有预刻槽的相变光盘上实现动态记录和读出。光学头是数值孔径为 1.5 的超半球 SIL，记录介质为  $\text{GeSbTe}$ ，保护层材料为  $\text{ZnS}-\text{SiO}_2$ 。蓝光（407 nm）近场记录的网眼图（eye pattern）如图 8.5-33 所示，对应于线密度为 80 nm/位，最小 2T 记录点长度为 107 nm；记录线速度为 2.13 m/s，对应于 20 Mbps 的数据传输率。

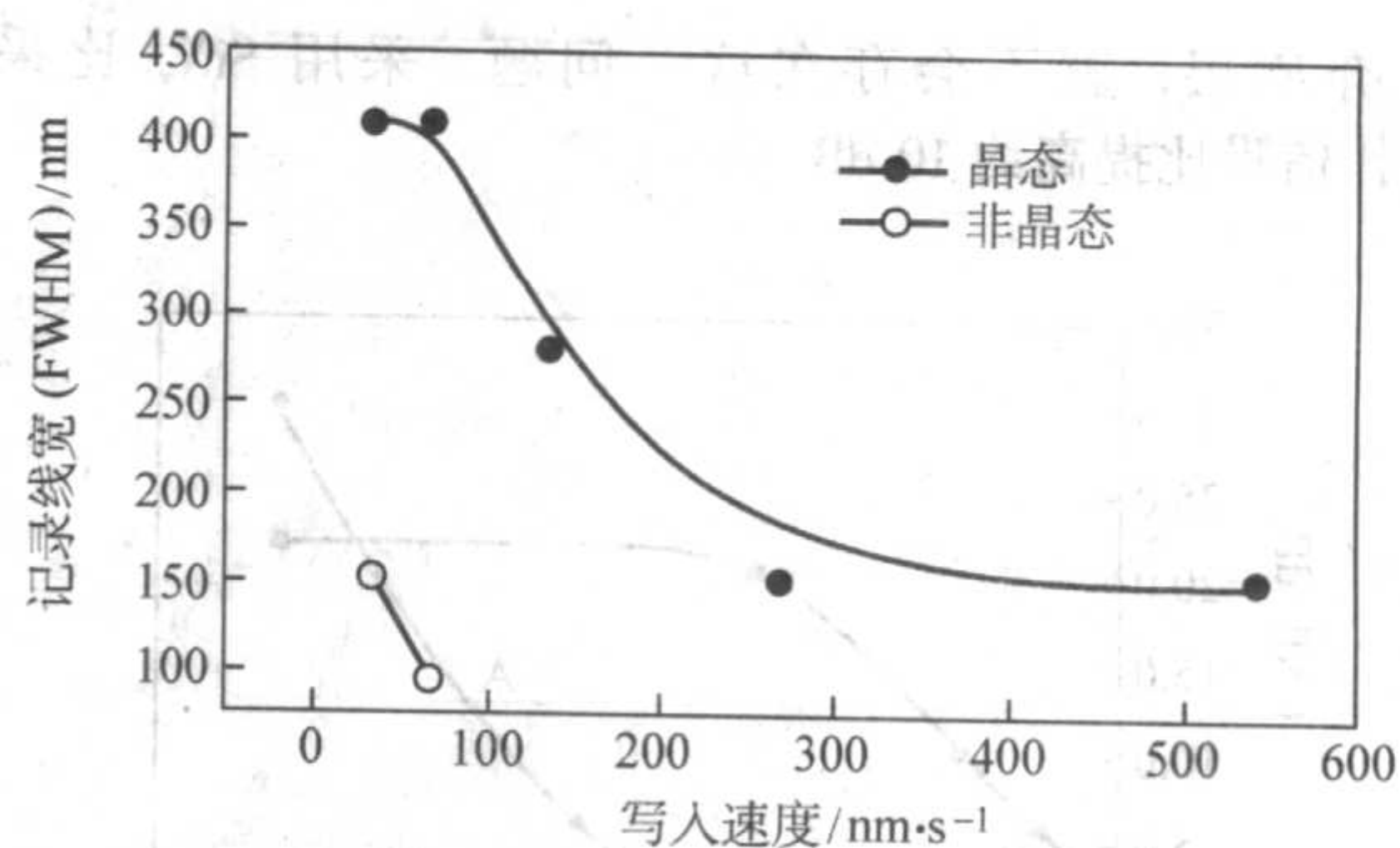


图 8.5-32 写入速度对记录点长度（线宽）的影响

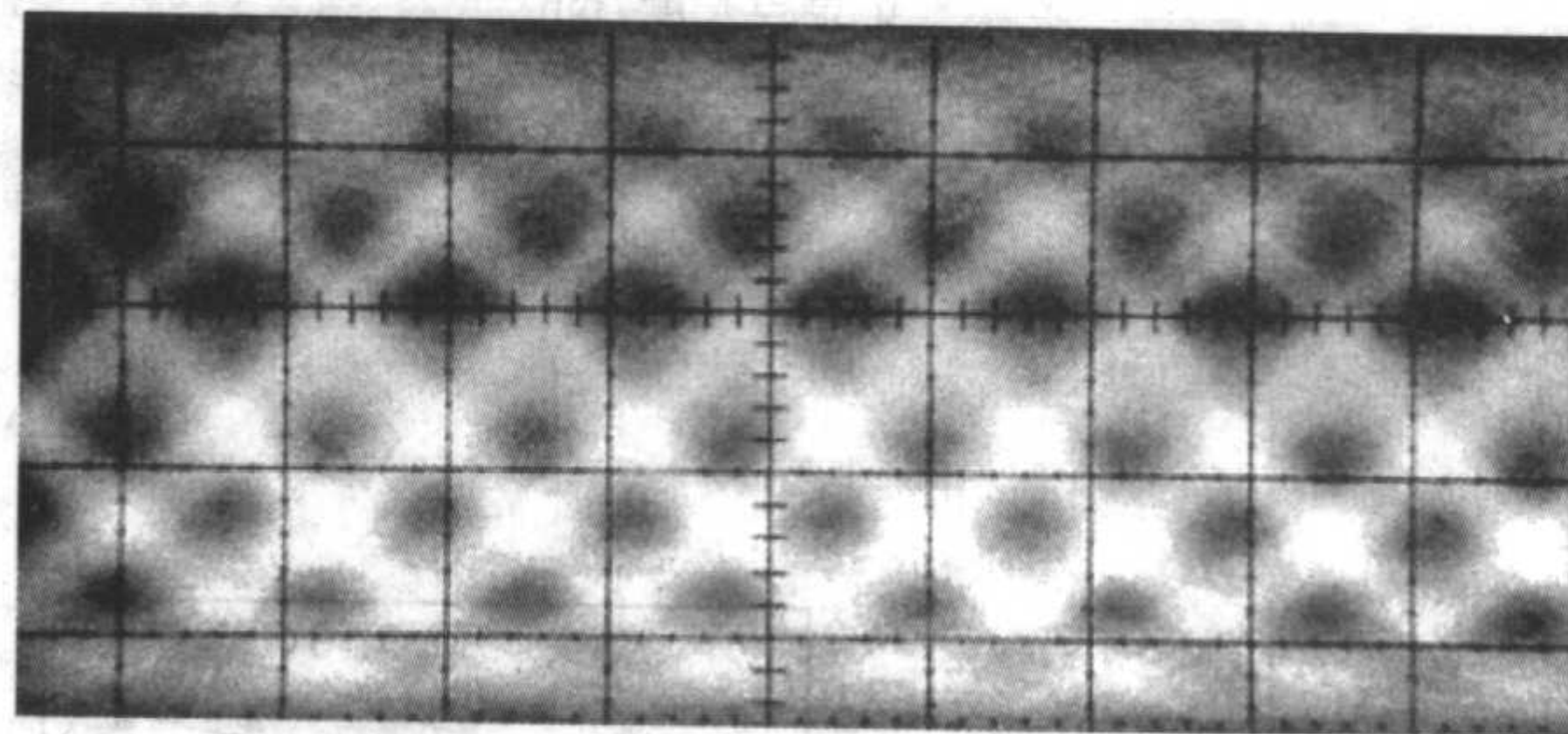


图 8.5-33 蓝光（407 nm）SIL 近场相变动态记录的网眼图

$\text{Ge}_{0.4}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{0.5}$  记录介质被报道用于 VSAL 近场光存储，采用 250 nm 的方形孔 VSAL，可以获得直径为 250 nm 的记录点（对应于  $0.30 \text{ Gb/mm}^2$  ( $7.5 \text{ Gb/in}^2$ ) 的记录密度），信噪比为 45 dB，数据传输率为 24 Mbps。

相变材料是超分辨近场结构光存储的主要记录介质之一，被应用于不同的掩膜材料和结构。最早 Super-RENS 相变记录在  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  薄膜上实现，Sb 为掩膜，盘片结构为：PC 盘基/SiN (170 nm) /Sb (15 nm) /SiN (20 nm) / $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (15 nm)，光学系统：激光波长 686 nm，NA 0.6。可以记录 90 nm 的记录点，读出信噪比大于 10 dB。图 8.5-34 为读出  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  薄膜上记录点时的 CNR（线速度：2 m/s）。

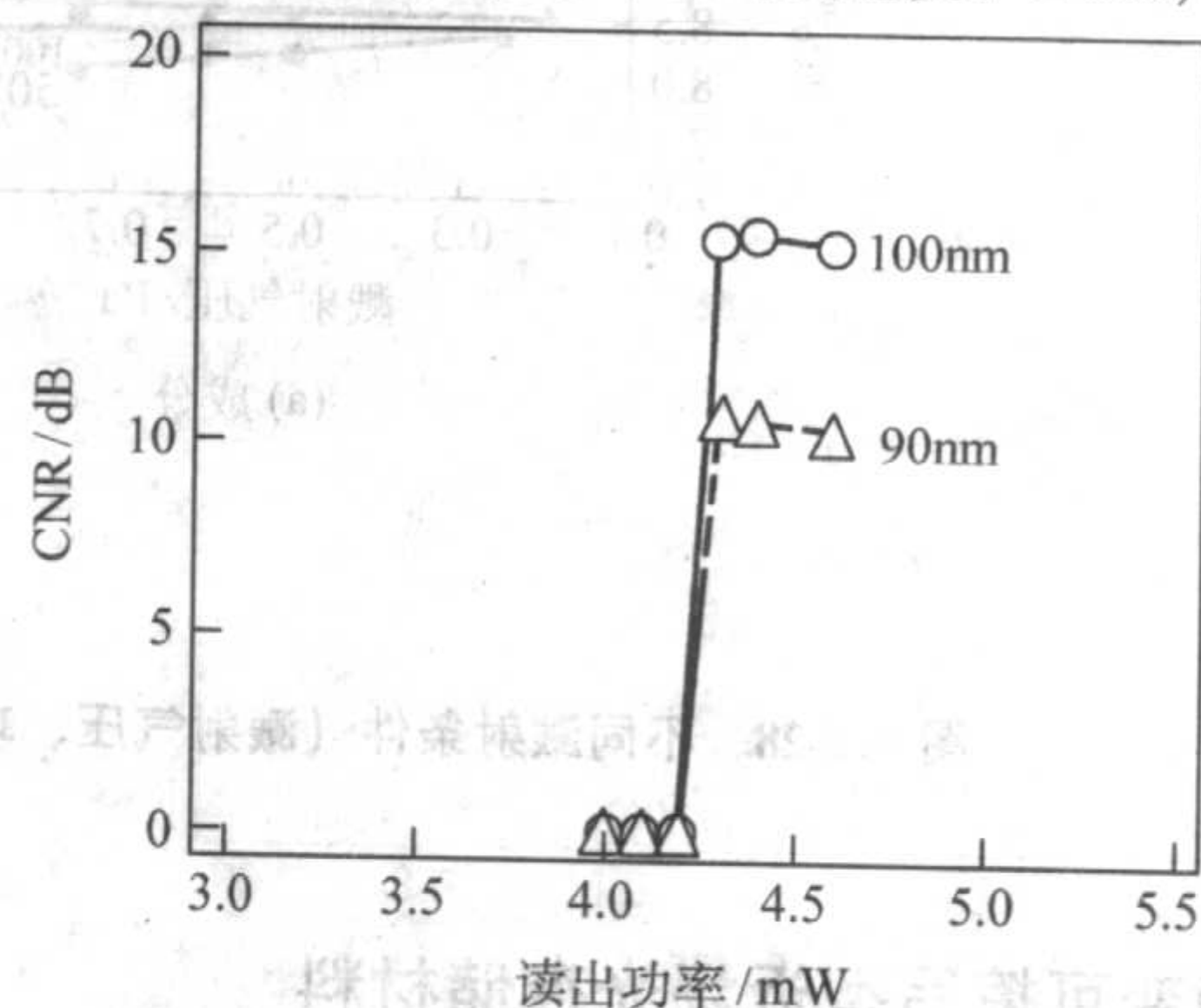
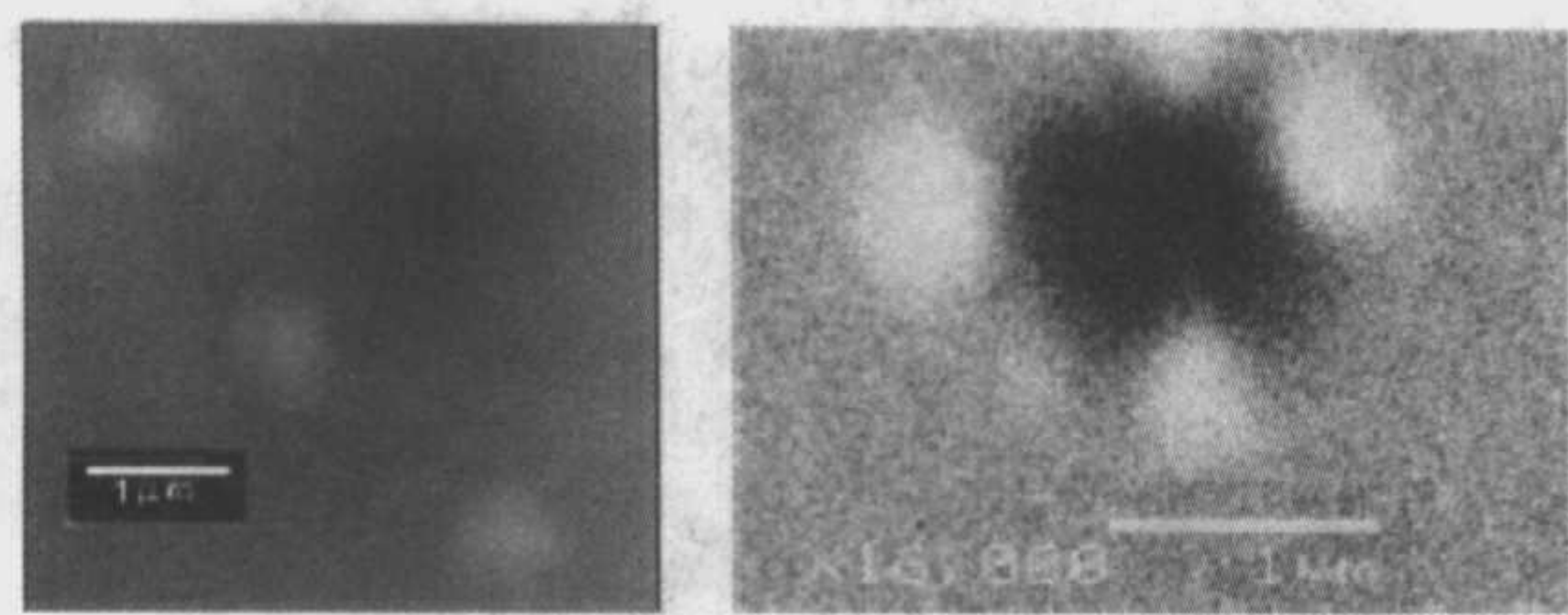


图 8.5-34 读出 Super-RENS 光盘上相变记录点时的 CNR（线速度：2 m/s）

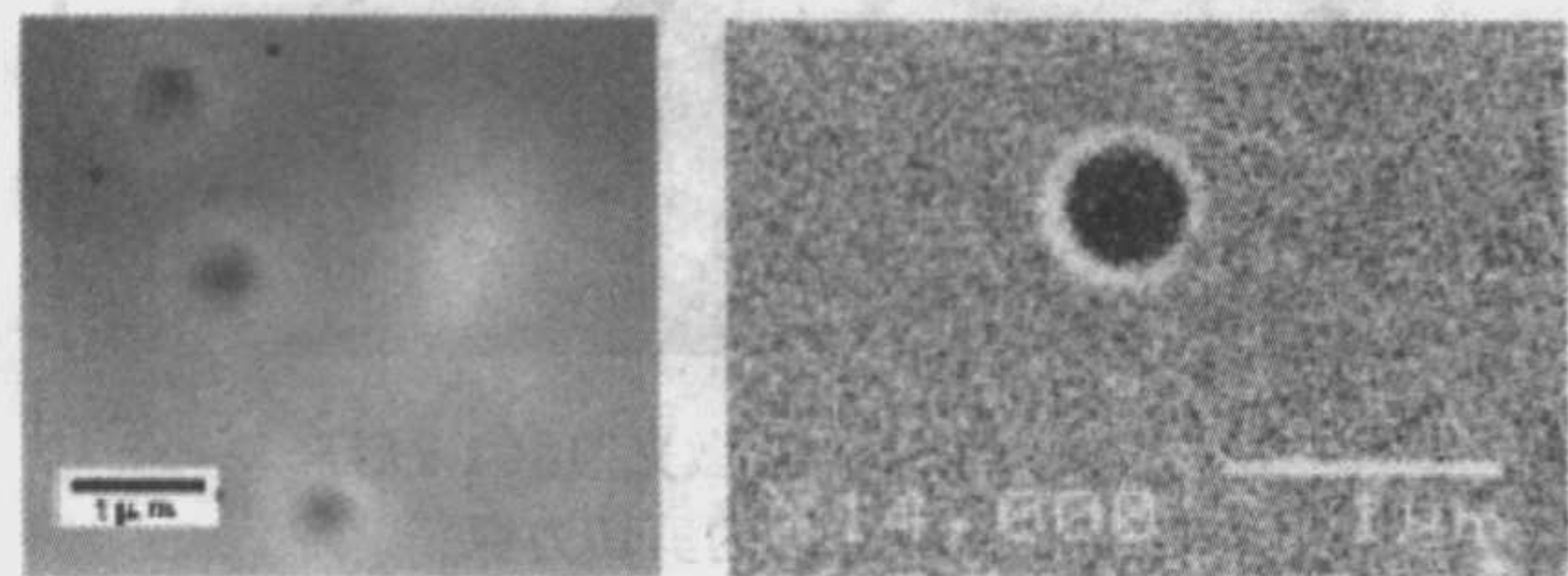
由于 Super-RENS 的读出功率较高，因此  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  薄膜上记录点的热稳定性是一个很大的问题，有人通过在记录层和掩膜层之间增加了一层热防护层，可以提高孔径型 Super-RENS 光盘的热稳定性，抖动（jitter）值保持较低水平，获得了最小尺寸达 56 nm 的记录点，在读出功率大于 4.5 mW 时，其信噪比达到 10 dB 以上。

观察通过掩膜后在  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  薄膜上形成的烧蚀点，可以相对容易地判断记录点的形状和大小，从而对 Super-RENS 材料和结构进行选择和优化。图 8.5-35 和图 8.5-36 分别给出





(a) 无掩膜



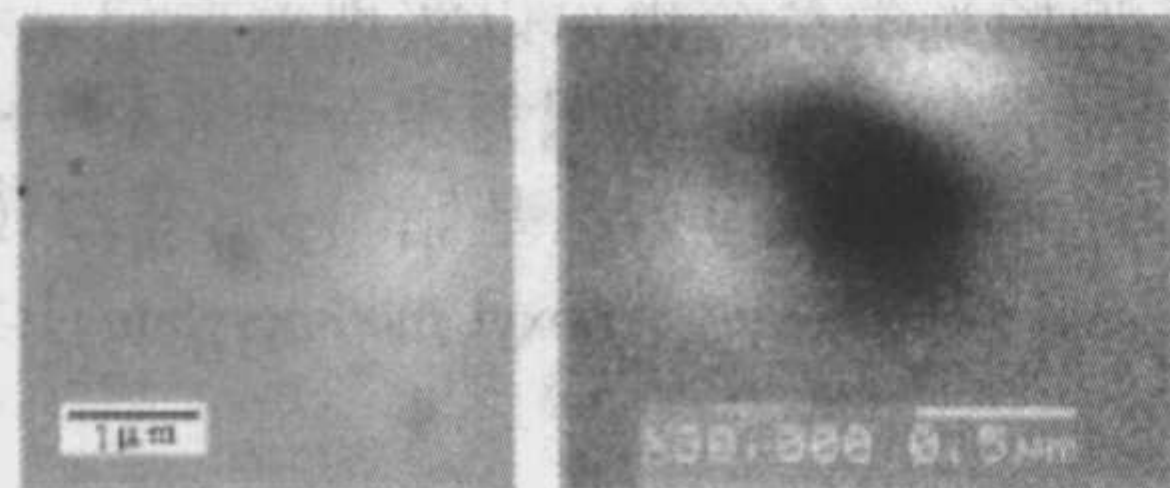
(b) Sb-super-RENS



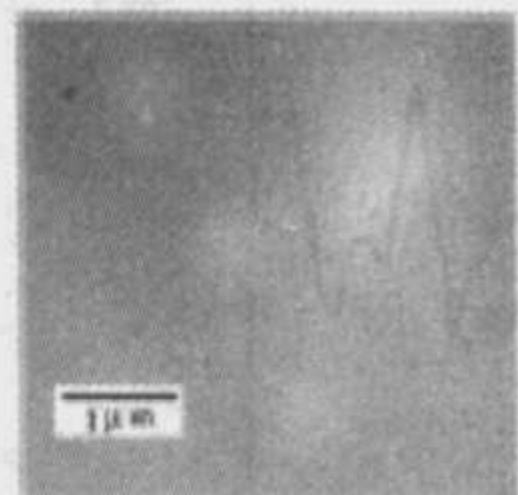
(c) Bi-Super-RENS

图 8.5-35 在  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  记录层上形成的静态记录点  
(光学显微镜和扫描电子显微镜图)

记录条件: 波长 650 nm, 功率 14 mW, 脉宽 100 ns



(a) 无掩膜



(b) Sb-Super-RENS



(c) Bi-Super-RENS (SiN作为保护层)

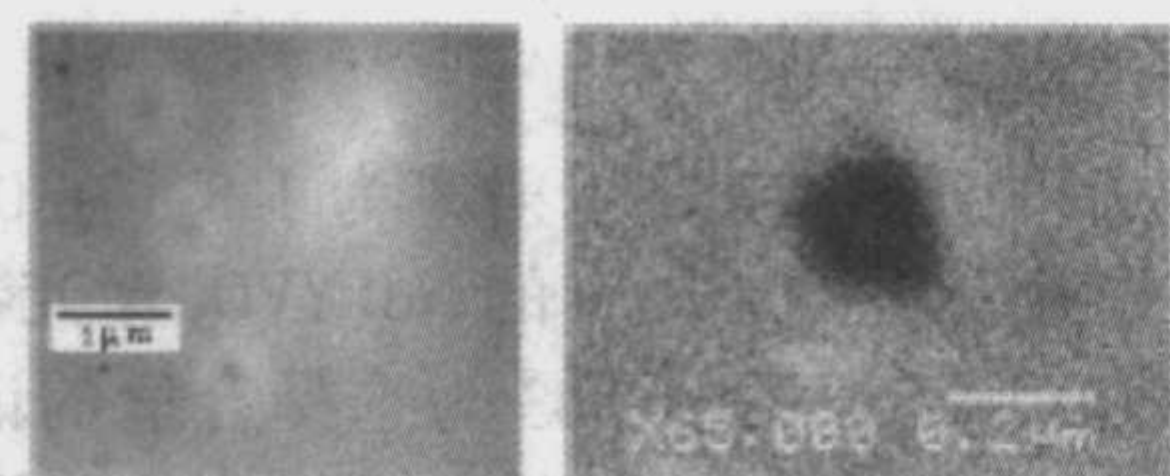
(d) Bi-Super-RENS[(ZnS)<sub>80</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>作为保护层]

图 8.5-36 在  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  记录层上形成的静态记录点  
(光学显微镜和扫描电子显微镜图)

记录条件: 波长 650 nm, 功率 7 mW, 脉宽 100 ns

了在不同记录功率条件下通过 Bi 和 Sb 掩膜后在  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  记录层上形成的静态记录点 (光学显微镜和扫描电子显微镜图), 结果表明,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  记录薄膜与 Bi 掩膜、 $(\text{ZnS})_{80} - (\text{SiO}_2)_{20}$  保护层匹配, 在较低记录功率下可以获得更小的形状规则的记录点。

## 2.4 光致变色可擦写型近场光存储材料

化学上的光致变色现象表现为光诱发原始物进行分子内重排, 生成新的稳态或亚稳态的化合物, 并具有新的光谱特征。如果分子的这两种状态足够稳定, 且可以通过某种外部作用 (如激光和电磁场等) 实现互相转换, 就可以用做可擦重写存储材料。由于有机光致变色材料的转变温度较低、热传导系数较小, 因而易于获得较高的记录灵敏度、较小的记录点和较高的信噪比, 特别适合于近场光存储。典型的可逆光致变色过程是顺-反异构和光环化反应, 偶氮苯和二芳基乙烯化合物是两类主要的光致变色可擦写型近场光存储材料。

1) 偶氮苯 具有顺-反异构 (cis-trans isomerization) 性质的比较典型的是偶氮苯分子 (azobenzene), 使用不同波段的光照射偶氮苯时, 可以改变顺式与反式分子之比, 改变光谱特性。采用具有侧链的偶氮高分子聚合物 (azo polymer) 可有效地提高材料的稳定性, 在多数实验中一般用偶氮苯聚合物作为近场记录材料。

最早报道的光致变色近场光存储在偶氮聚合物的 L-B (Langmuir-Blodgett) 薄膜上进行。记录薄膜采用 L-B 法在石英玻璃基底上沉积, 厚度约为 180 nm, 样品的吸收光谱如图 8.5-37 所示, 曲线 1 和曲线 2 分别对应于反式和顺式, 采用紫外光可以实现反式到顺式的转变。记录读出利用扫描光纤探针实现, 激光波长为 350 nm, 探针孔径的直径约为 100 nm, 最小的记录点 (记录区域) 尺寸大约为 130 nm (半高宽), 近场扫描图像如图 8.5-38 所示。实现该图所示的记录点的光化学过程需要 15~30 min, 随着激光辐照时间的增加, 记录区域以每分钟 2~3 nm 的速度扩大。

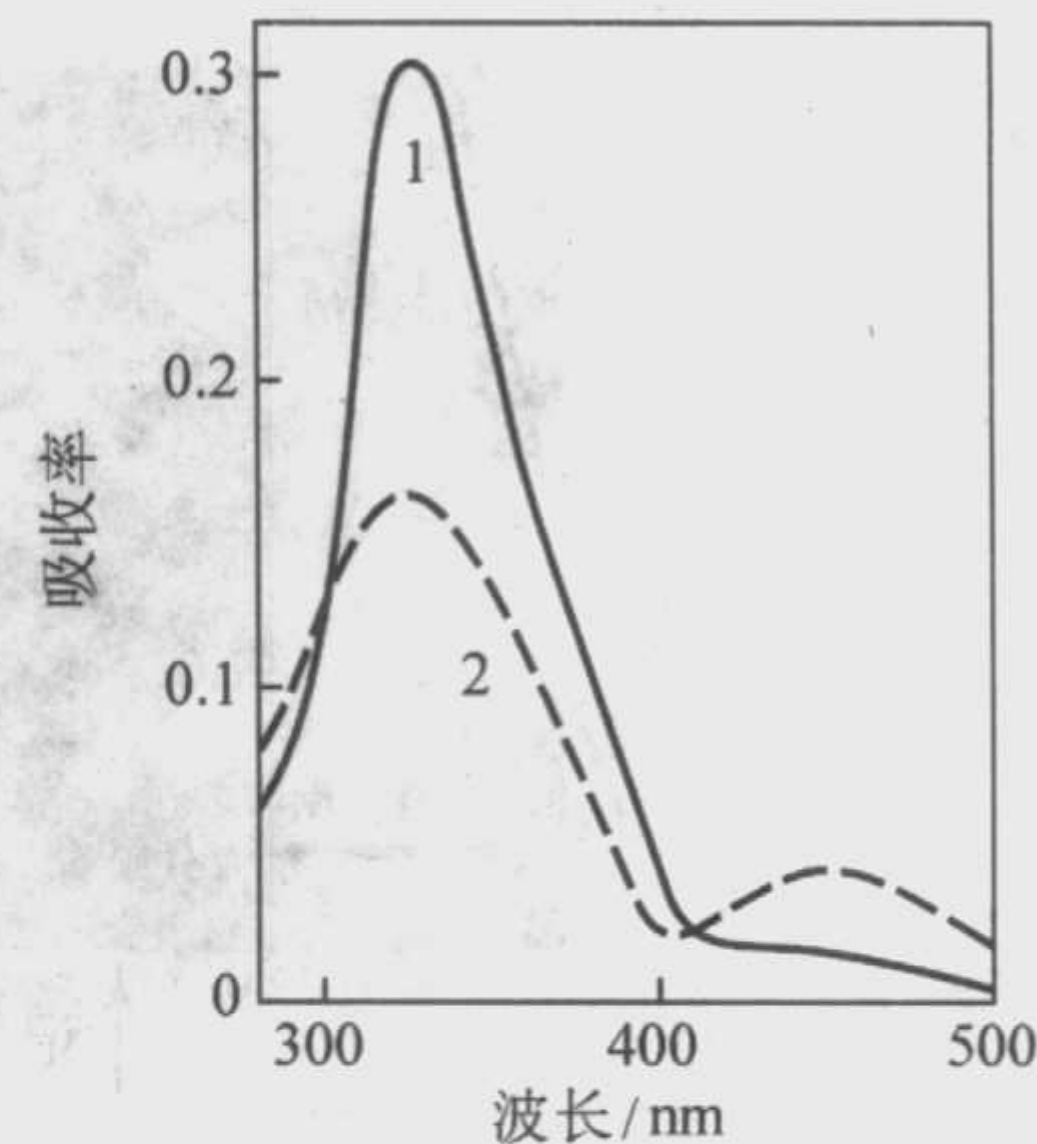


图 8.5-37 偶氮聚合物 L-B 薄膜的吸收光谱

1—紫外光辐照前; 2—紫外光辐照后

缩短激光作用时间, 简化薄膜制备方法是提高该类化合物实用性的努力方向。利用偶氮-聚甲基丙烯酸酯 (azopolymethacrylate) 旋涂薄膜可以实现快速近场光记录。化合物的分子结构和吸收光谱 (反式) 如图 8.5-39 所示, 薄膜采用旋涂法制备, 记录机构为 SNOM, 通过探针检测表面形貌实现读出, 探针孔径约为 100 nm。图 8.5-40 给出了样品用 325 nm 激光照射 1 s 后形成的记录点阵的剪切力像 (区域:  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ), 记录点可以用热处理的方法擦除。研究表明, 厚的记录膜不易形成小的近场记录点, 通过优化薄膜结构和记录参数可以获得更小的记录点。



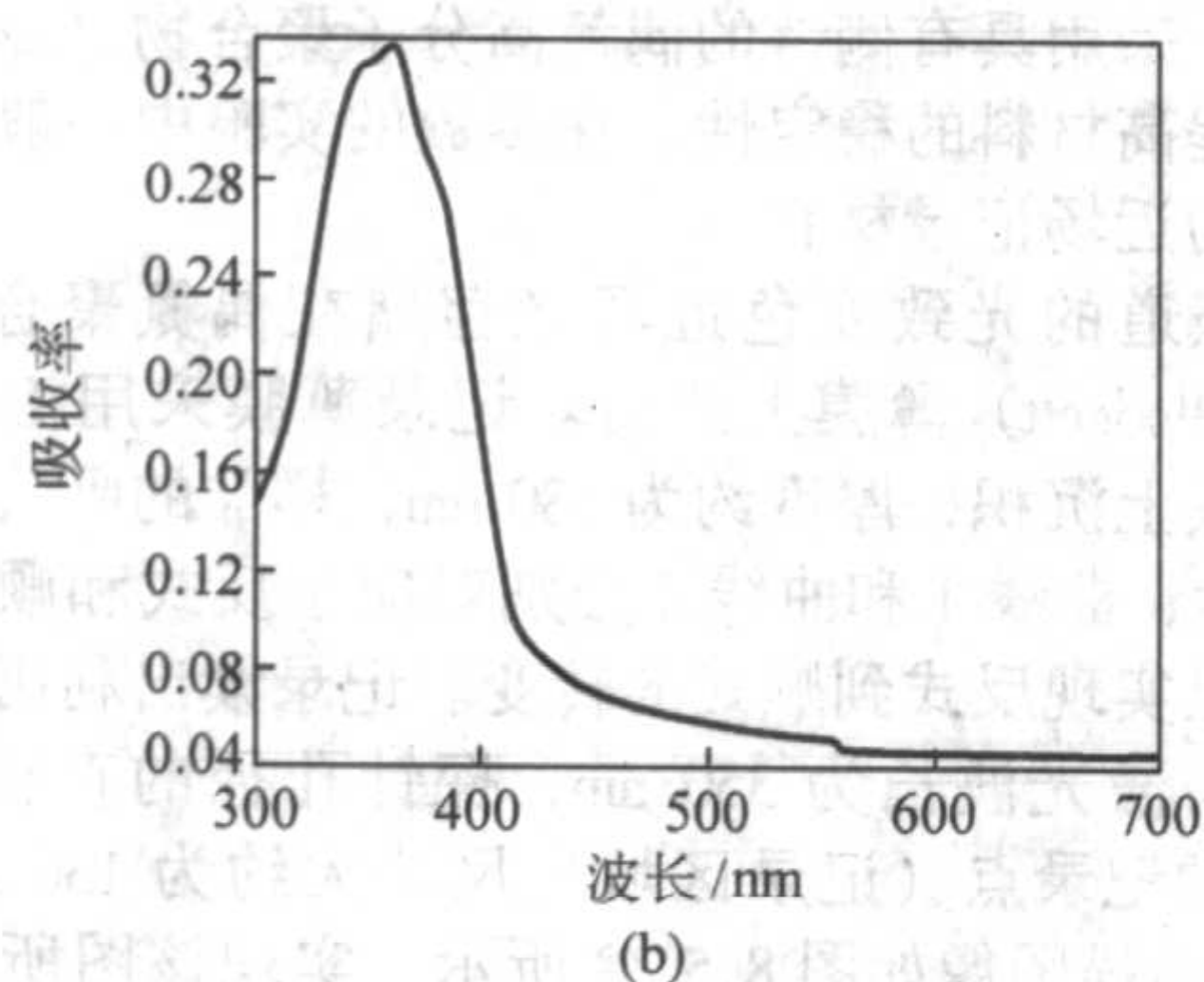
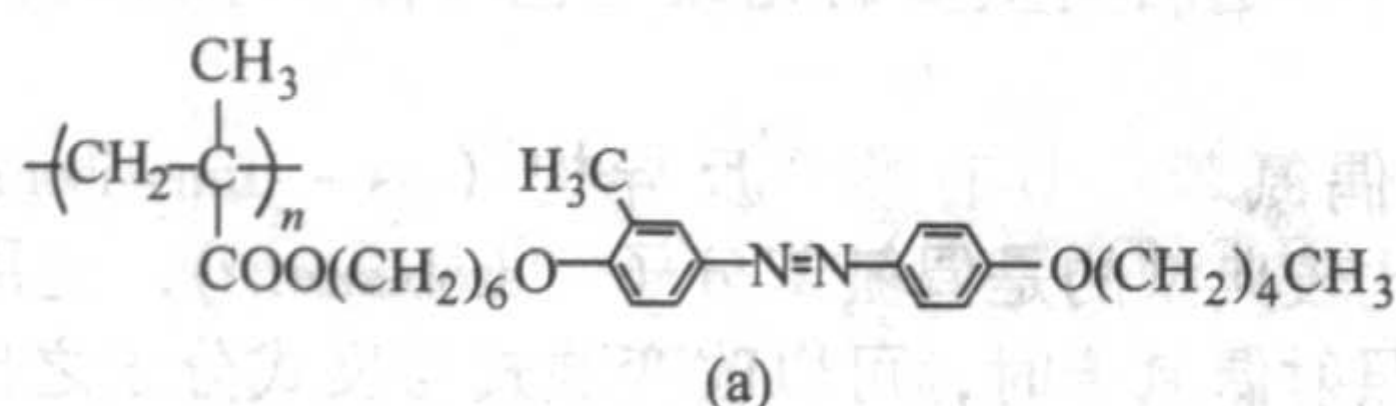
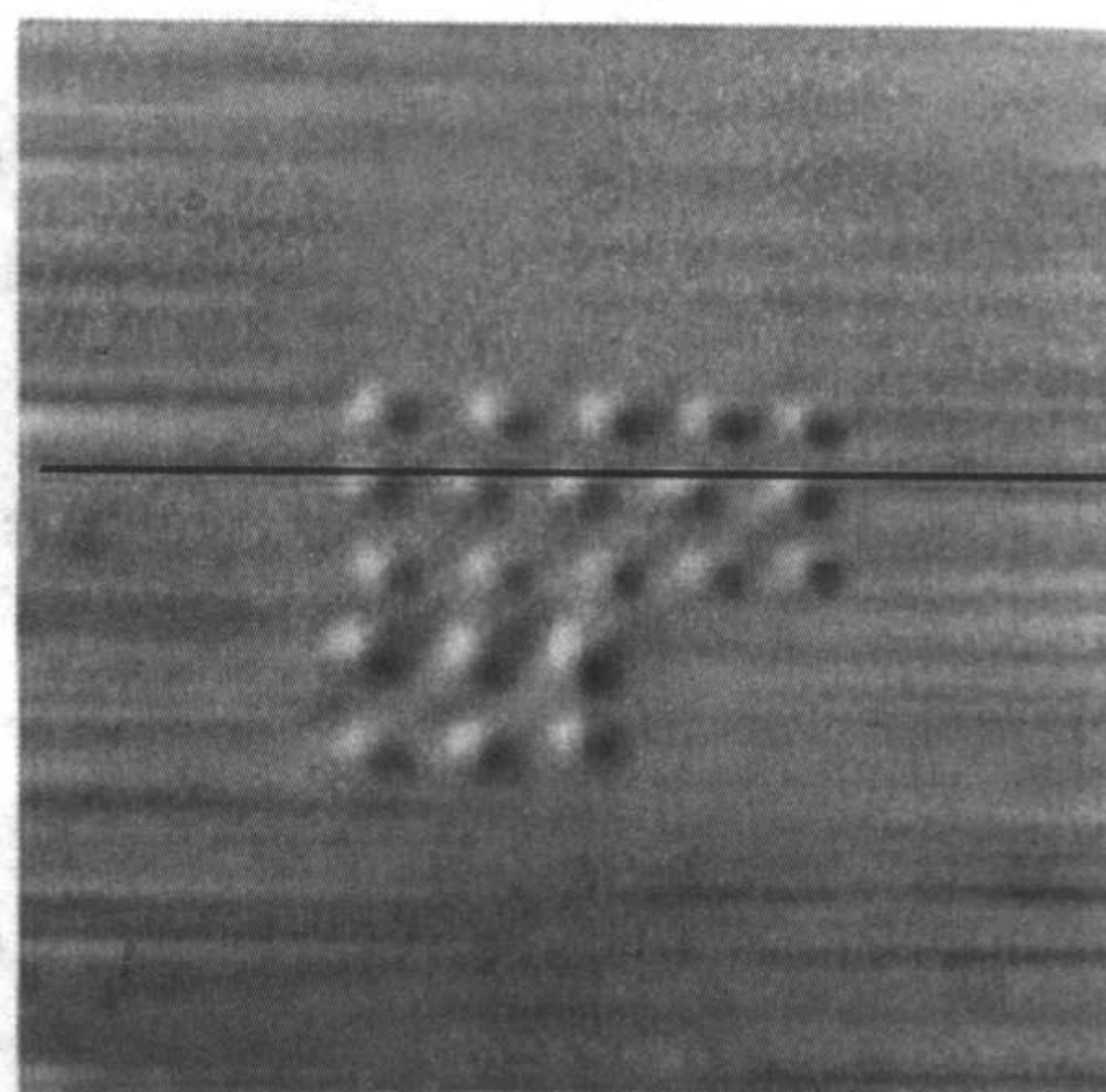
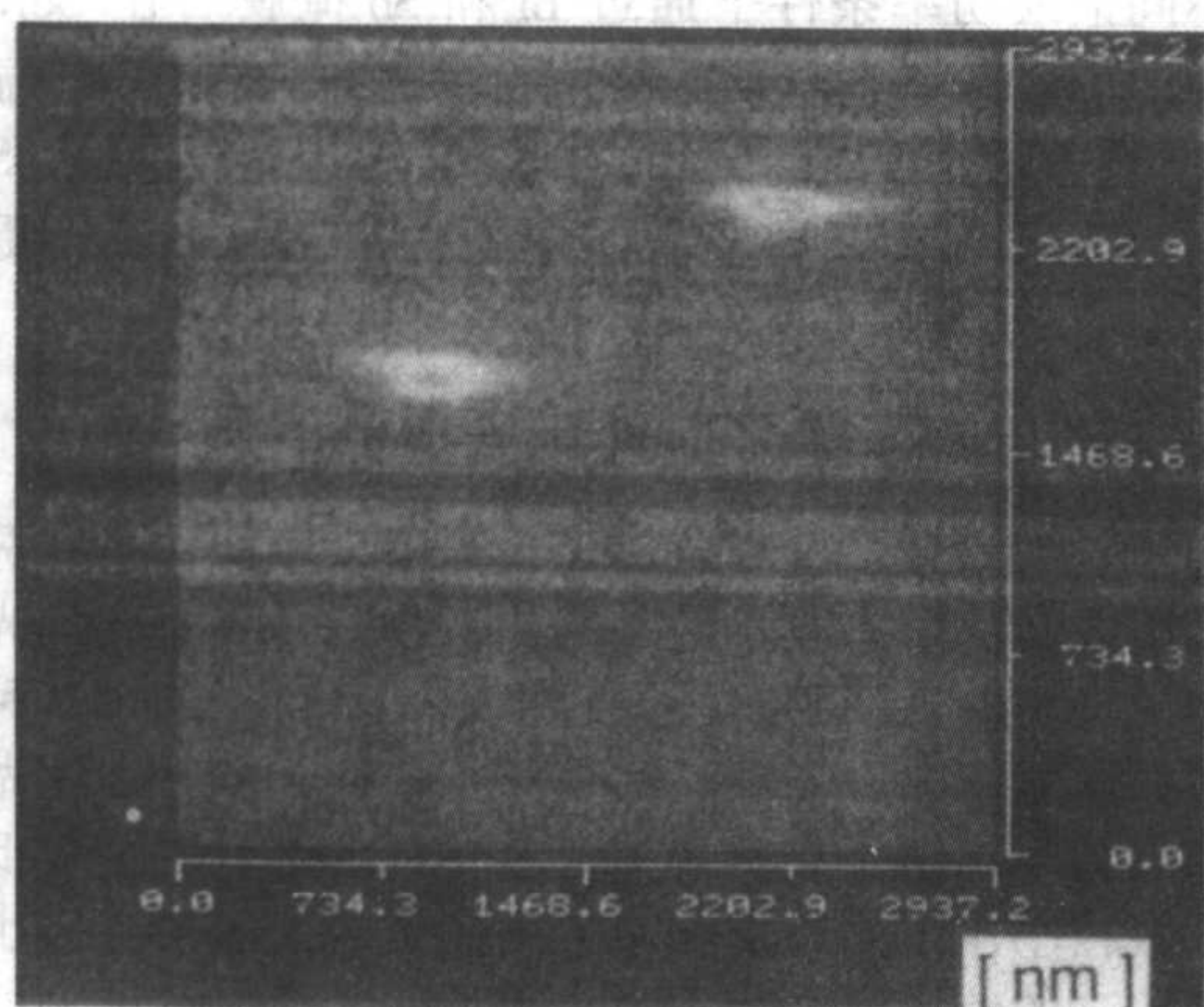


图 8.5-39 偶氮-聚甲基丙烯酸酯化合物的分子结构 (a) 和反式吸收光谱 (b)

通过检测光学各向异性（而不是形变）可以实现偶氮苯聚合物薄膜上记录标记的光学方法读出。记录薄膜为两种偶氮-聚甲基丙烯酸酯的共聚物，采用旋涂法成膜，薄膜厚度约为 100 nm。共聚物具有更高的光敏感性和玻璃化温度。偏振的蓝色激光（波长 488 nm）耦合到 SNOM 光纤探针中在记录薄膜上实现反式-顺式异构化记录，在微小区域内形成光学双折射（optical birefringence），用偏振调制的红色激光（波长 690 nm）耦合到同一个 SNOM 光纤探针中通过探测光学各向异性实现读出。线宽为 100 nm 的记录标记可以用光学方法检测出，而不会伴随表面形貌的任何改变。图 8.5-41 给出了在偶氮苯聚合物薄膜上记录标记的双折射 SNOM 图像 (a) 和对应的线形轮廓 (b)。

利用 SIL 近场光学系统也可以实现偏振记录和双折射检测读出。记录材料是侧链型偶氮聚合物液晶——聚甲基丙烯酸(对 2 氰基偶氮苯氧基)乙基酯 {poly[22(42(42cyanophenyl)diazenylphenyloxy)ethoxymethacrylate]}。薄膜样品

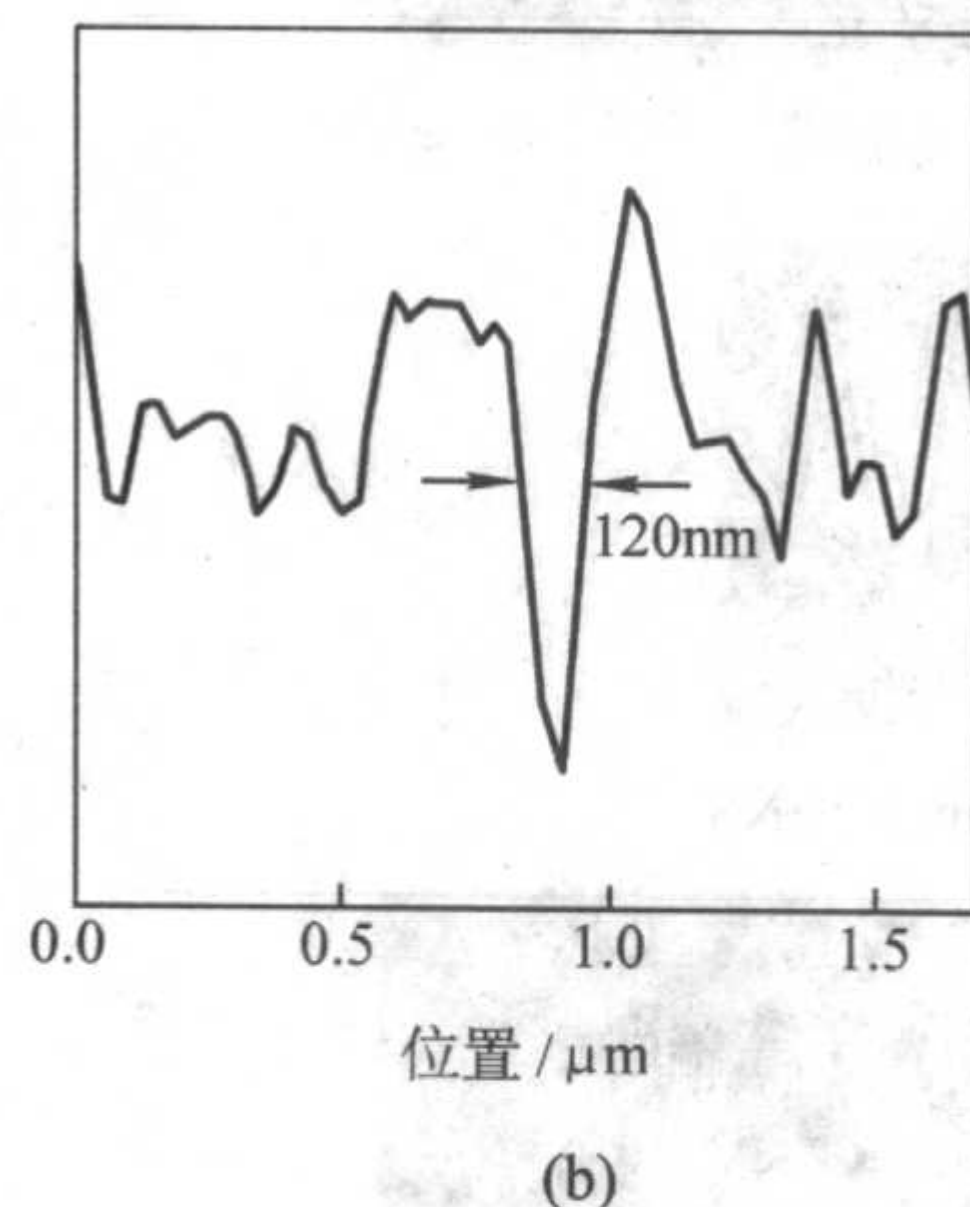
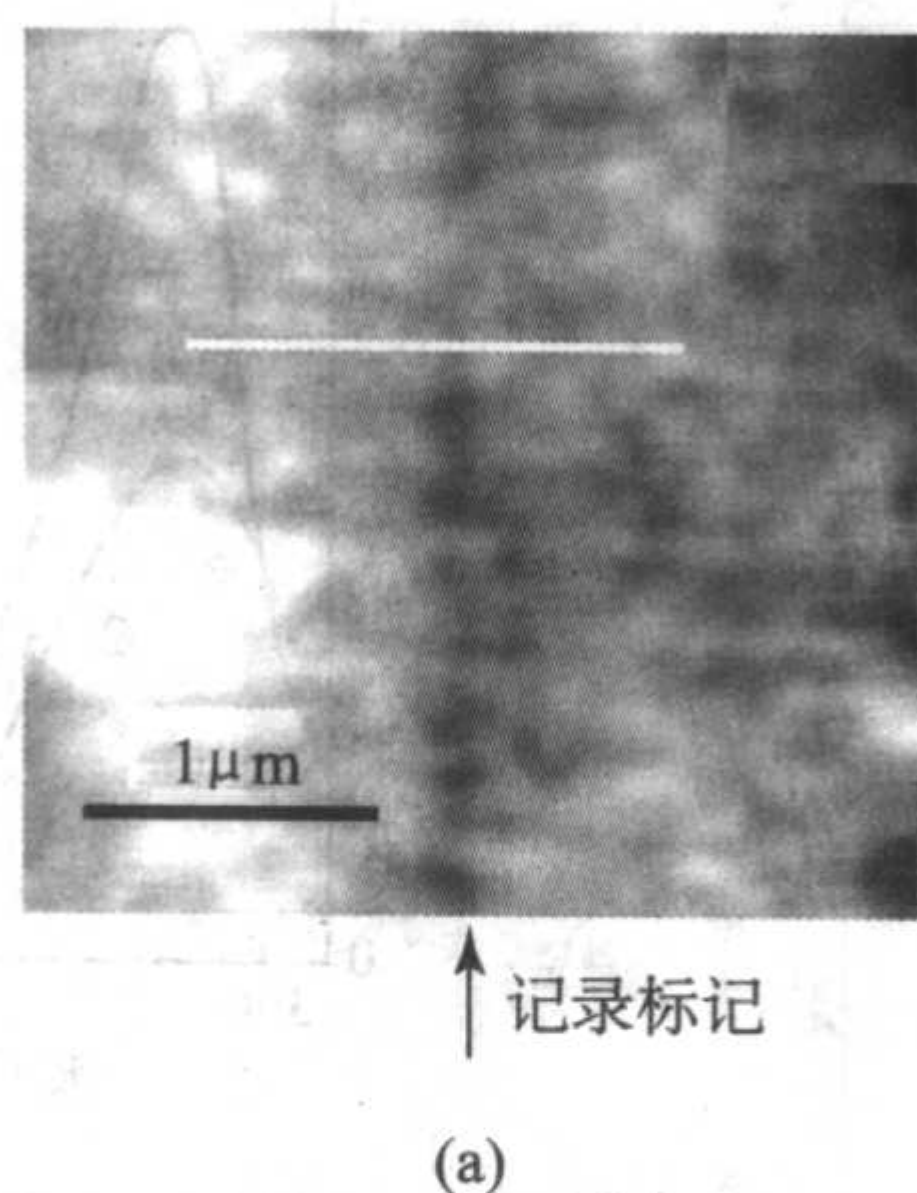


图 8.5-41 偶氮苯聚合物薄膜上记录标记的双折射 SNOM 图像  
(a) 和对应的线形轮廓 (b)

的制备方法：将偶氮聚合物溶于四氢呋喃（THF），配成 1% 浓度的溶液，然后滴在清洁的玻璃基片上，自然干燥后形成厚度约为 1  $\mu\text{m}$  的固体薄膜样片。分子结构式和样片吸收光谱如图 8.5-42 所示，其中 266 nm 吸收峰对应于偶氮苯反式异构化为顺式的吸收，利用 532 nm 的双光子吸收同样可以实现这一异构化过程。用 532 nm 的线偏光通过 SIL 近场照射样片，偶氮聚合物液晶会通过异构化产生双折射效应。这时在偏光显微镜下观察，可以看到被照射过的区域因双折射效应而呈亮区，未被照射的区域则是不透光的暗区。据此

实现信息的记录和读取。

实验中采用半球型 SIL, 折射率为 1.8 (在  $0.486\text{ }\mu\text{m}$  处测得), 记录光源为波长  $532\text{ nm}$  的 Nd:YVO<sub>5</sub> 激光器, 通过偏光显微镜由 CCD 读出。图 8.5-43 为选择合适的记录条件后进行的固体浸没透镜近场光存储的示例图样 (“973” 字样)。入射激光的功率为  $0.11\text{ mW}$ , 辐照时间为  $10\text{ ms}$ , 记录点的尺寸小于  $0.5\text{ }\mu\text{m}$ , 如果薄膜样品更加均匀、平滑的话, 记录点的大小可减小到  $0.3\text{ }\mu\text{m}$  左右。



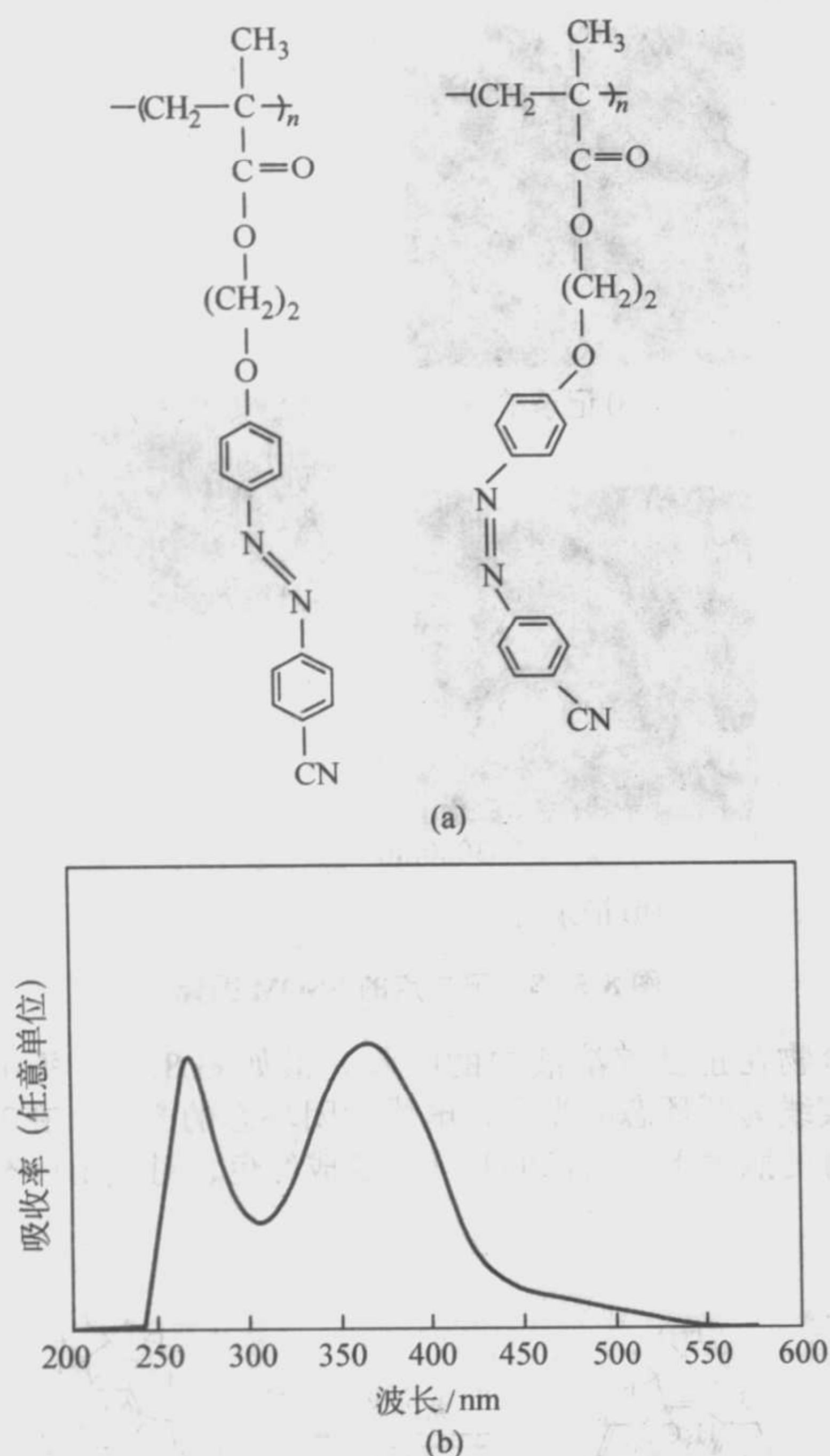
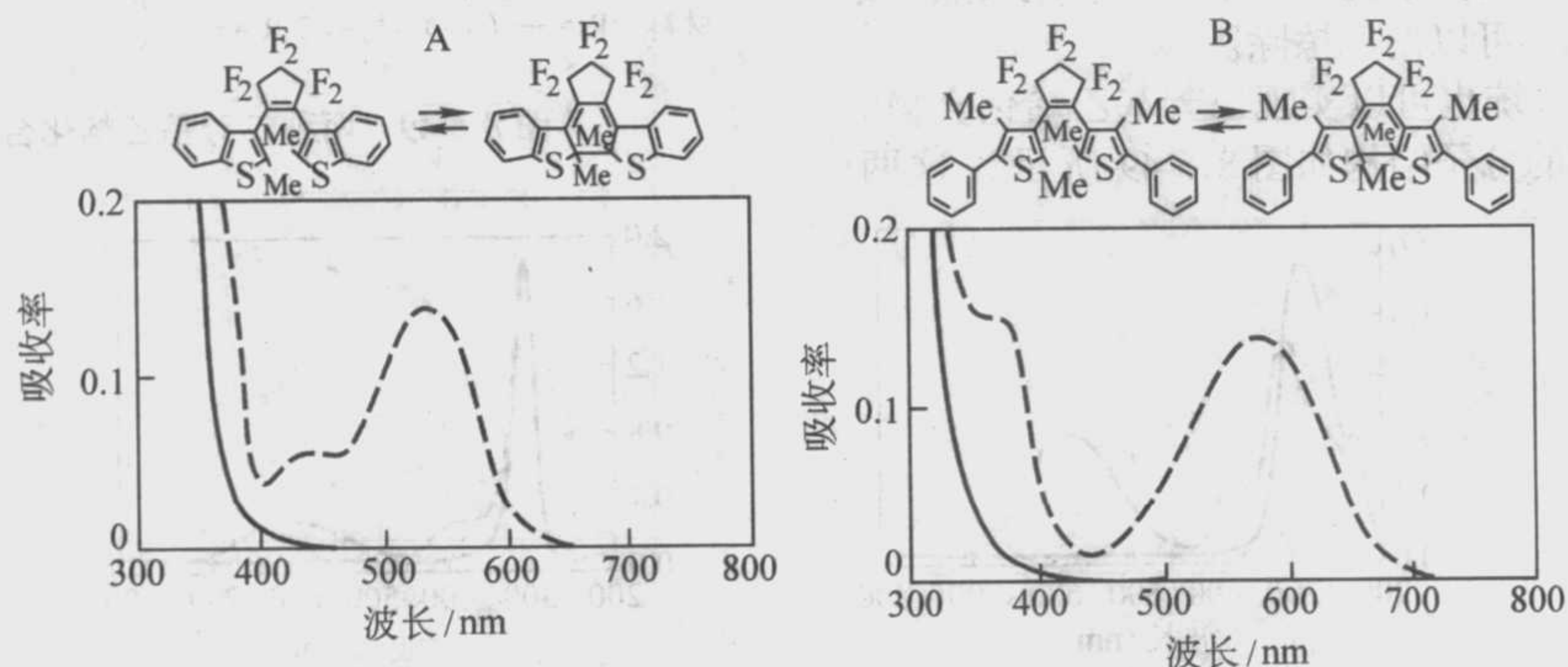


图 8.5-42 分子结构式 (a) 和样片吸收光谱 (b)

图 8.5-44 两种二芳基乙烯化合物 (A 和 B) 的分子结构 (上) 和吸收光谱 (下)  
实线表示开环态, 虚线表示闭环态

在化合物 B 的真空蒸发薄膜上可以获得比化合物 A 的聚合物旋涂膜更小的近场记录点, 最小记录点的宽度仅为 100 nm (记录条件: 记录波长 529 nm, 功率 2 mW, 时间 30 s)。采用紫外光辐照的方法可以完全擦除记录点。

采用一种乙酰 (acetyl) 取代的二芳基乙烯可以将记录时间缩短到毫秒级。薄膜采用真空蒸发法制备, 其吸收光谱如图 8.5-45 所示, 实线为无色的开环态, 虚线对应于着色的闭环态。

采用带弯曲悬臂探针的 SNOM 进行读写, 空间分辨率约为 100 nm。在不同厚度的样品上的记录特性也不相同, 在 360 nm 厚度样品上形成的最小的记录点尺度约为 600 nm, 写入时间为 30 ms。

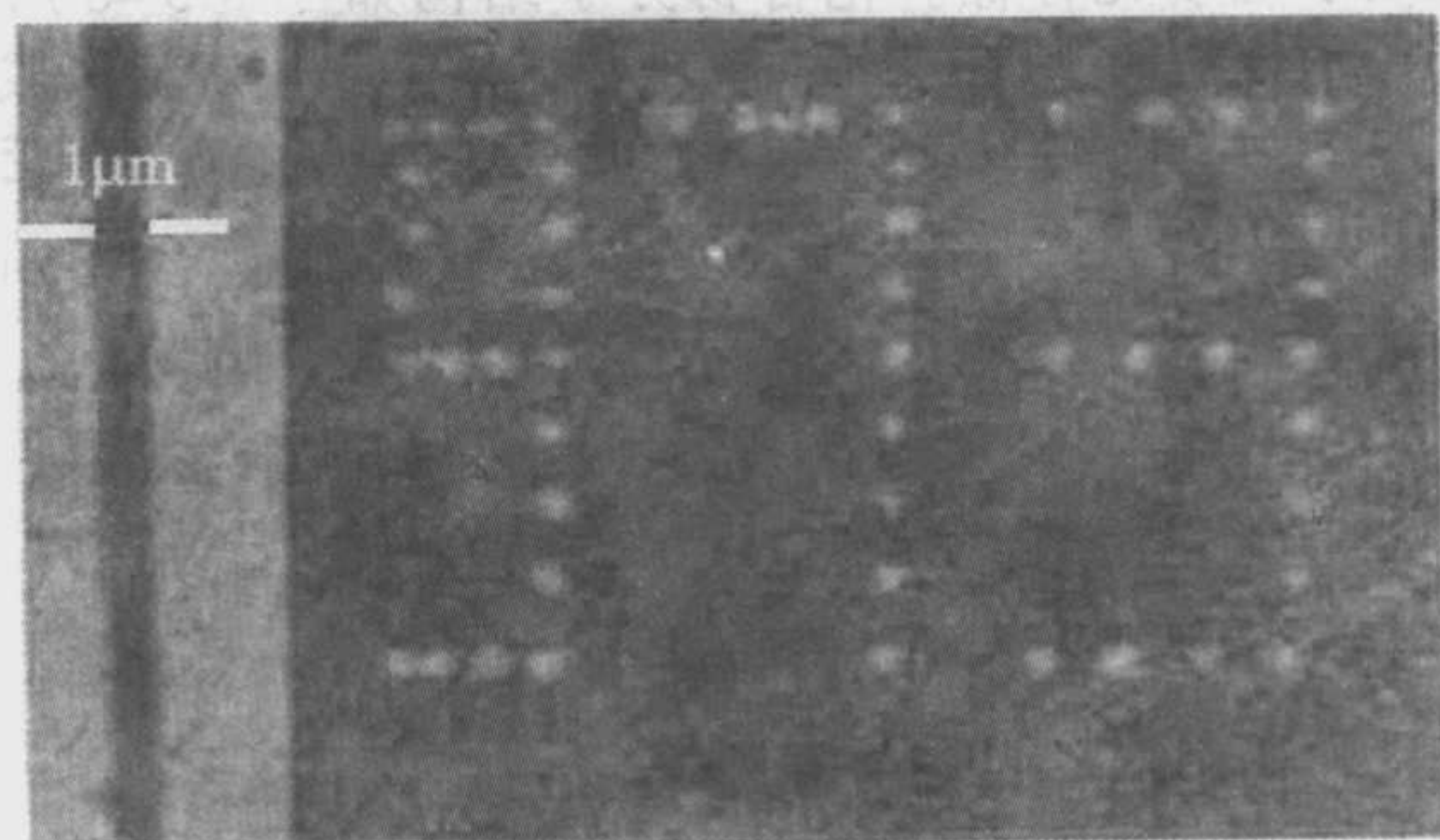
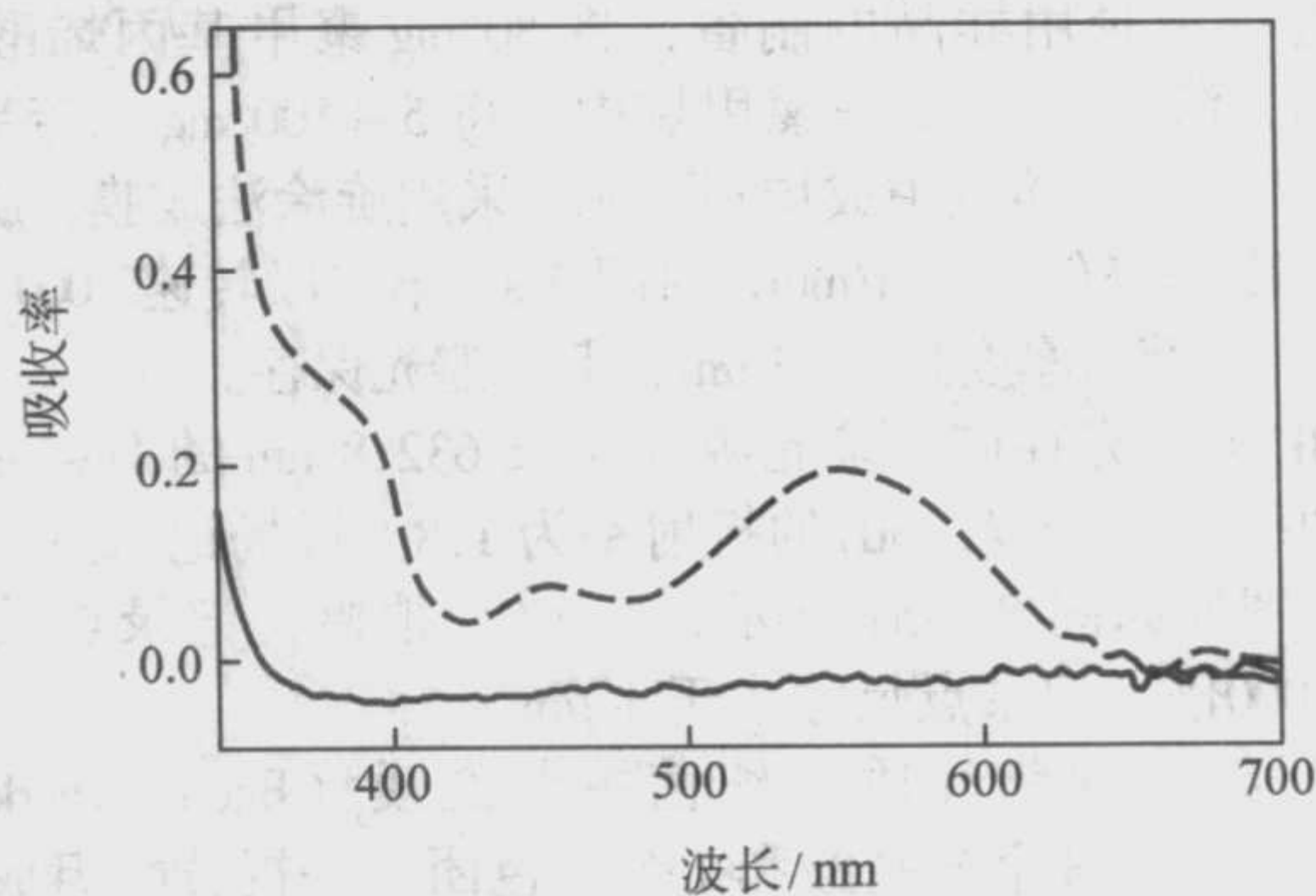


图 8.5-43 优化记录条件下进行的 SIL 近场光存储的记录点图样

2) 二芳基乙烯 二芳基乙烯的光致变色属于价键互变异构 (开环-闭环反应), 是由于分子中价键位置移动引起材料颜色的可逆变化。有机光色材料由于副反应的存在, 使写擦循环的次数不太多, 容易产生“疲劳”, 不过近年来, 随着分子结构的改进, 已取得了很大进展, 二芳基乙烯类化合物在近场可擦重写光存储方面的应用引起了人们越来越多的关注。

M. Irie 等最早将二芳基乙烯类化合物应用于近场光存储。记录、读出机构为扫描探针系统, 光纤探针的孔径约为 100~200 nm, 读写光源为波长 529 nm 的氩离子激光器, 记录介质是两种二芳基乙烯化合物薄膜。分子结构和吸收光谱如图 8.5-44 所示, 其开环状态在可见光区没有吸收, 用实线表示, 着色的闭环态用虚线表示。

薄膜的制备方法: ①将 50 mg 的化合物 A 和 200 mg 的聚苯乙烯 (polystyrene) 溶于 2 mL 的甲苯 (toluene) 中, 然后采用旋涂法成膜, 转速为 4 000 r/min, 膜厚约 1 500 nm。②化合物 B 采用真空蒸发法成膜, 膜厚约为 300 nm, 薄膜为非晶态。

图 8.5-45 乙酰取代的二芳基乙烯薄膜的吸收光谱  
实线为开环态, 虚线为闭环态



最近 M. Irie 等发展了一种新的二芳基乙烯化合物非晶态薄膜用于近场光存储。化合物分子结构如图 8.5-46 所示, 薄膜用化合物的己烷 (hexane) 或甲苯溶液采用旋涂法成膜, 薄膜厚度为 200~400 nm, 其光致变色过程 (吸收光谱变化) 如图 8.5-47 所示。

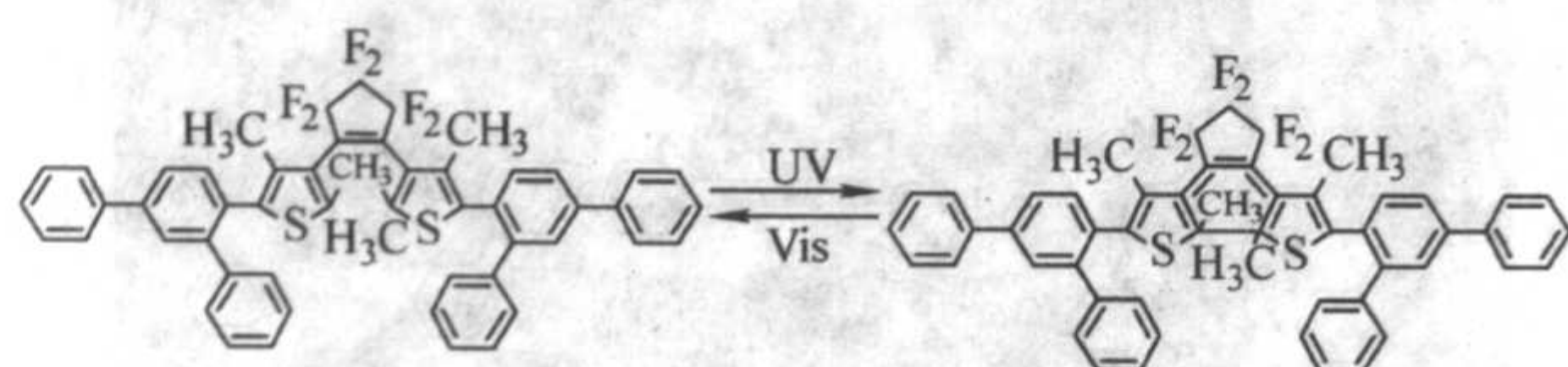


图 8.5-46 一种二芳基乙烯化合物的分子结构

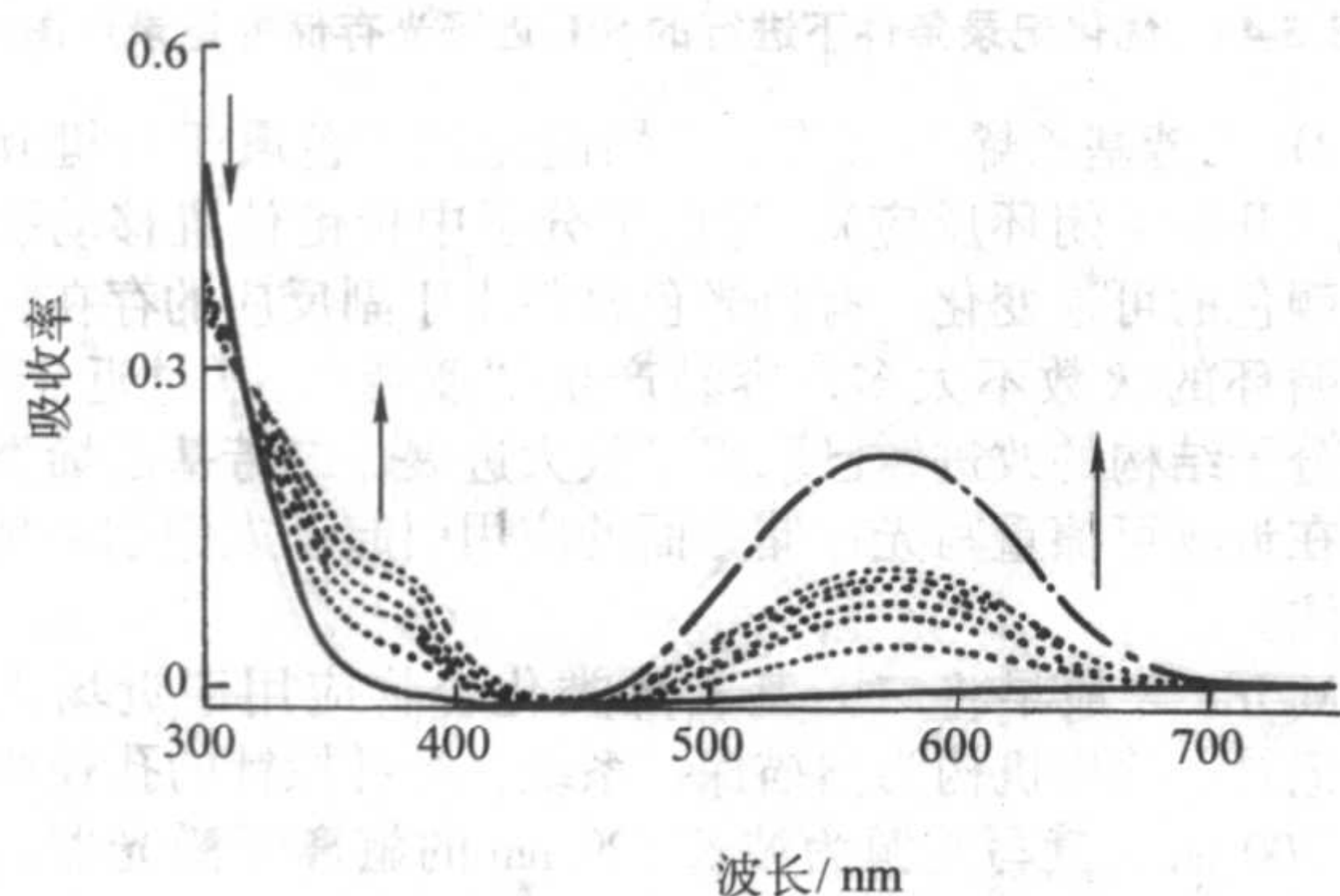
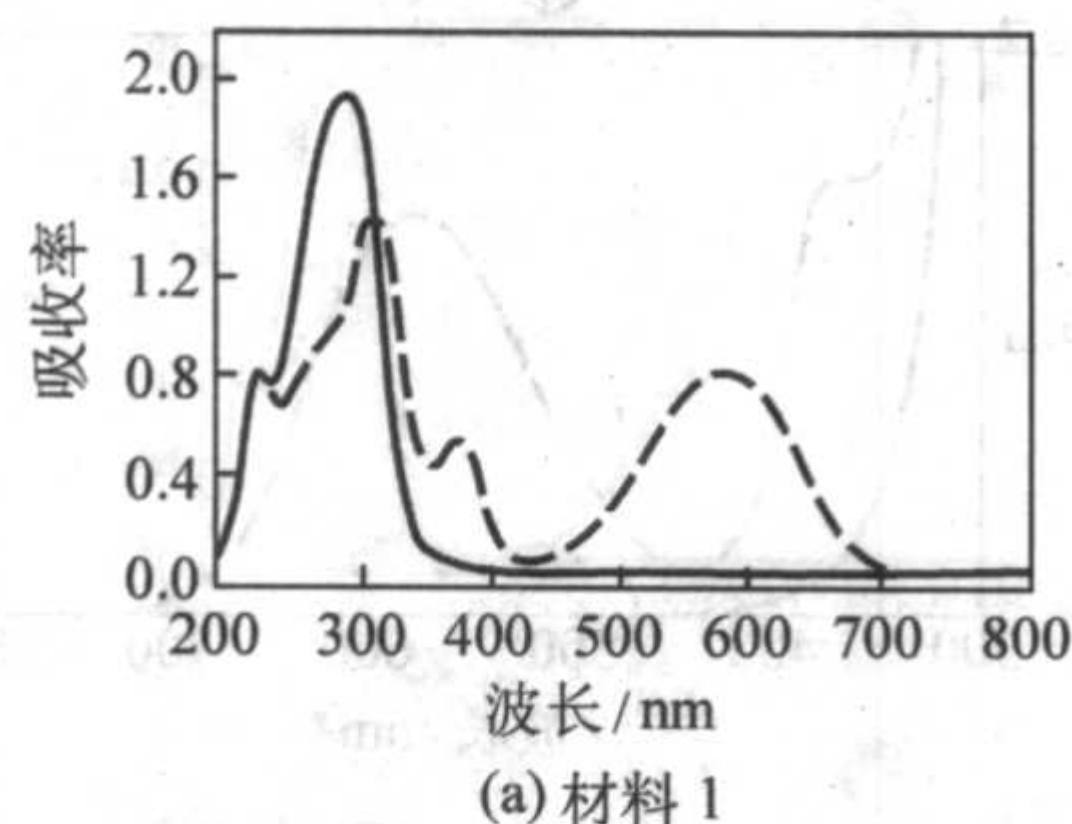


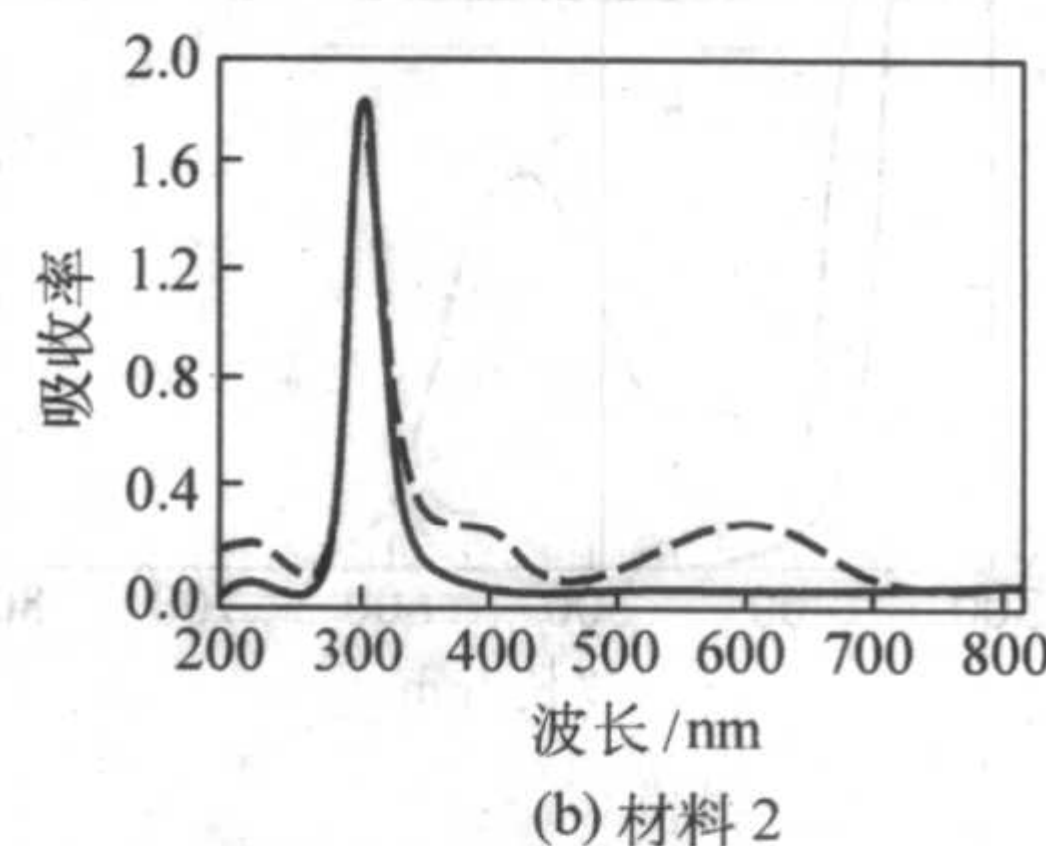
图 8.5-47 一种二芳基乙烯化合物的光致变色过程  
吸收光谱变化

SNOM 的探针孔径为 60 nm, 记录激光波长为 532 nm。图 8.5-48 为记录点的 SNOM 图像, 图中 (a) 为记录前, (b) 为记录后, 图中较小的记录点约为 90 nm, 较大的记录点约为 127 nm, 相应的记录时间分别为 15 s 和 30 s。记录点用紫外光照射 (波长 313 nm) 可以彻底擦除。

利用 SIL 近场光学系统也可以实现二芳基乙烯化合物的光致变色, 两种化合物的分子结构如图 8.5-49 所示, 这两



(a) 材料 1



(b) 材料 2

图 8.5-50 两种二芳基乙烯化合物在正己烷溶液中的吸收光谱

近场记录用样品的制备: 将 80 mg 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 溶解于 1 mL 三氯甲烷中, 将 5~100 mg 二芳基乙烯化合物溶解到该溶液中成均相胶液。采用旋涂法成膜, 旋涂参数为: 第一段转速 500 r/min, 时间 3 s; 第二段转速 3000 r/min, 时间 50 s。获得厚度为 2~3  $\mu\text{m}$  的膜, 避光保存。

SIL 近场光存储系统光源为波长 632.8 nm 的 He-Ne 激光器, 功率为 30 mW, SIL 的折射率为 1.8。近场记录点 (白色亮点) 图像如图 8.5-51 所示, 为 CCD 拍摄, 记录点放大倍数为 1000 倍, 记录点尺寸小于 1  $\mu\text{m}$ 。

3) 细菌视紫红质 细菌视紫红质 (Bacteriorhodopsin, BR) 分子由 248 个氨基酸和 1 个生色团——视黄醛组成。当受光照时, BR 分子中生色团迅速发生光异构化, 先后形成一系列中间产物, 这些中间产物都具有不同的吸收光谱性能、寿命及热稳定性, 部分中间态能在其对应的吸收峰波长

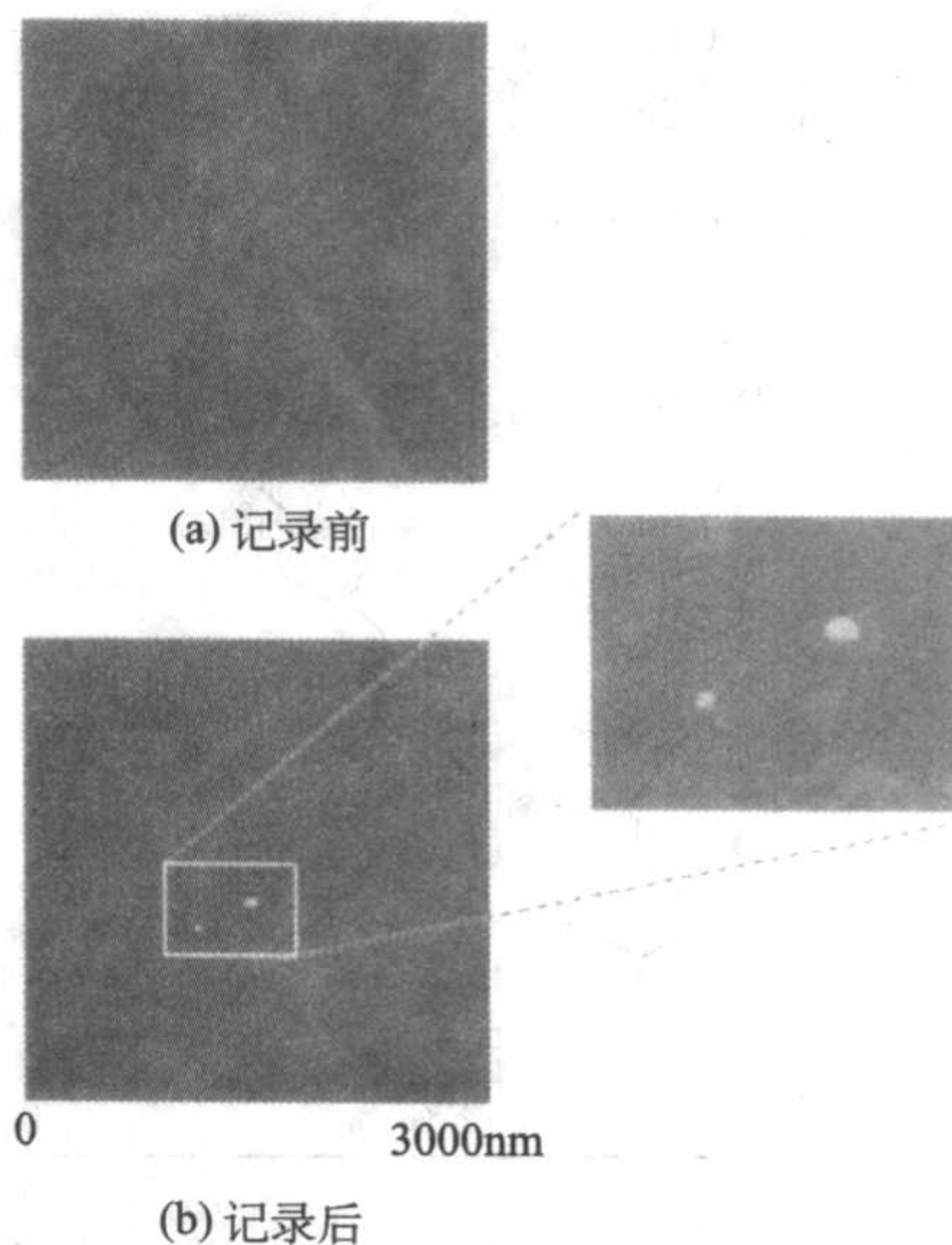


图 8.5-48 记录点的 SNOM 图像

种化合物在正己烷溶液中的吸收光谱如图 8.5-50 所示。图中的实线为开环态的光谱, 虚线为闭环态的光谱。在 254 nm 紫外灯的照射下, 无色的开环态变成红色, 对应闭环态的生成。

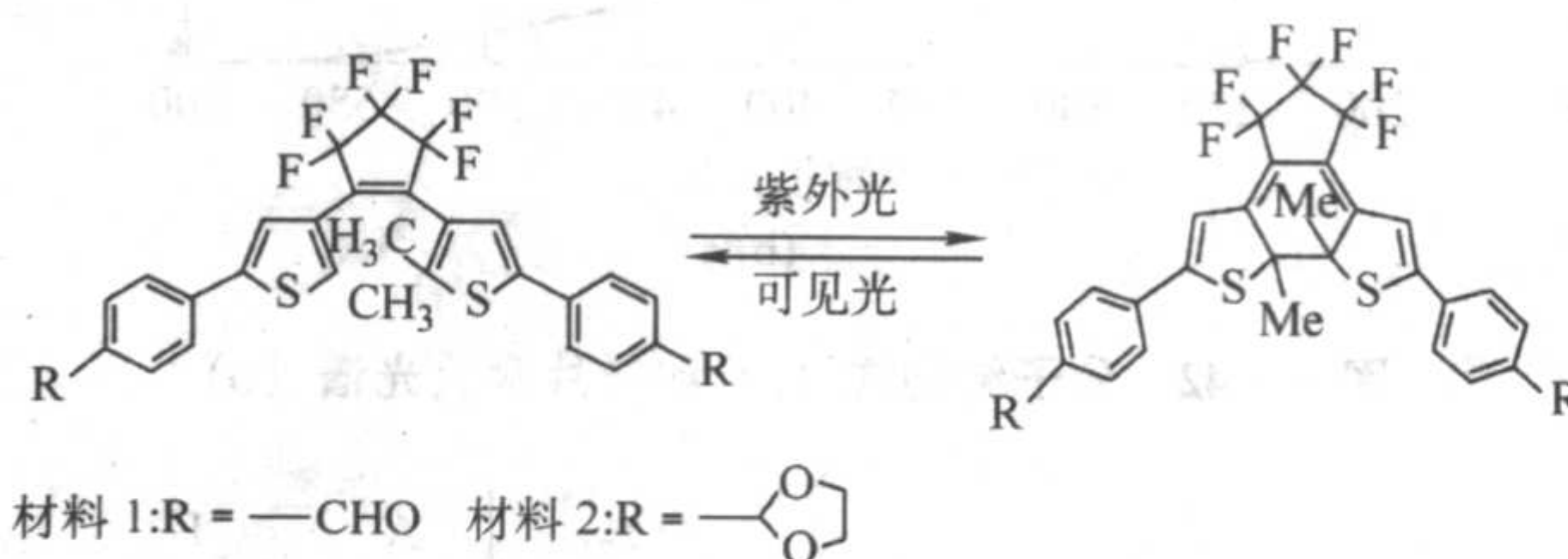
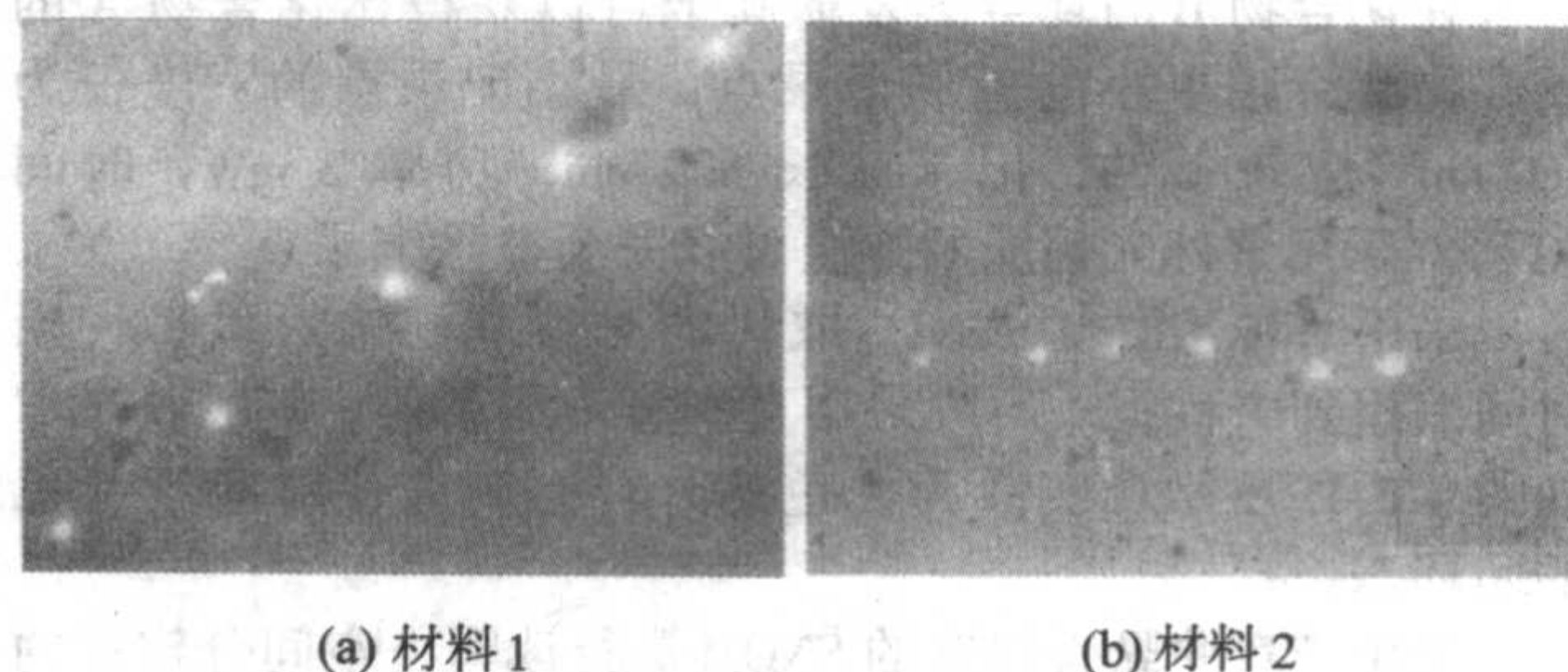


图 8.5-49 两种二芳基乙烯化合物的分子结构



(a) 材料 1

(b) 材料 2

图 8.5-51 两种二芳基乙烯薄膜的 SIL 近  
场记录点 (白色亮点) 图像

的光激励下可逆地通过光化学反应直接返回到 BR 基态。在此过程中, BR 将光能转化为电化学梯度, 供其细胞合成 ATP



及其他生理活动所需的能量。由于 BR 可以脱离生物体稳定存在,并且某些中间态表现出较好的稳定性及独特的光学特性,使得利用其光致变色特性实现光存储成为可能。

在 BR 的中间态中,有些中间态则具有较好的稳定性,在室温下寿命较长,如果此中间态的吸收光谱与基态吸收光谱差别较大,那么就有可能作为光存储介质。在细菌视紫红质的中间态中, M 态是室温下比较稳定的中间态。经过基因修饰后,可以具有较好的室温稳定性。而且,如图 8.5-52 所示, M 态的吸收光谱峰值在 412 nm 处,与 570 nm 处的基态吸收光谱峰值相距较大,通过光谱可以很容易地区别基态和 M 态,从而满足光致变色光存储材料的光谱要求。

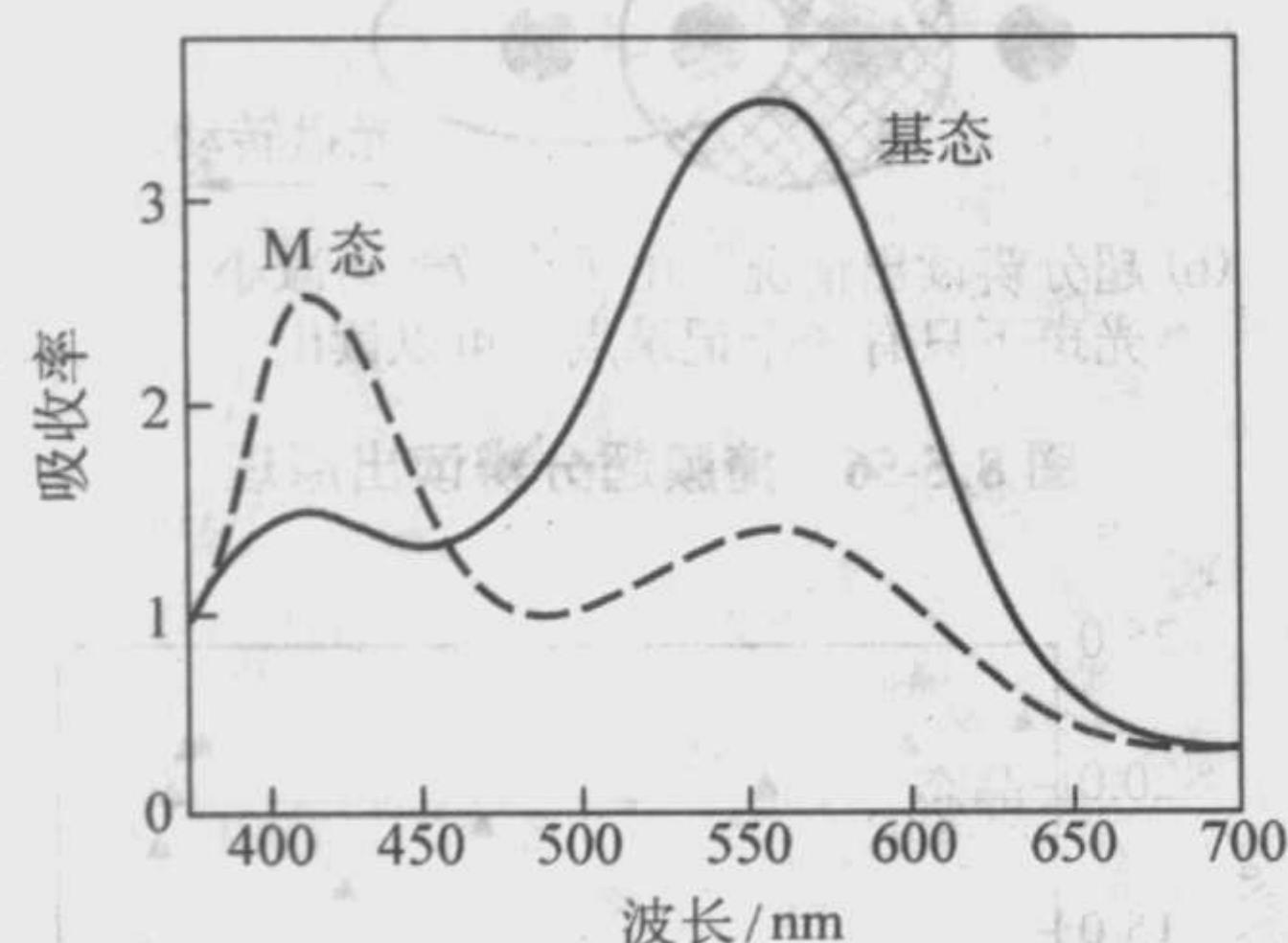


图 8.5-52 细菌视紫红质基态和 M 态的吸收光谱

中科院西安光机所在细菌视紫红质膜上用 SNOM 进行了静态近场光致变色光存储的研究。试验中的探测光用 He-Ne 激光 (632.8 nm), 激发光用倍频的 YAG 脉冲激光 (532 nm), 脉宽为 10 ns。实验结果表明,在近场区域内细菌视紫红质具有跟远场一样的光致变色特性和热弛豫特性,即受到近场光激发后会启动光化学循环,经历许多中间态之后又会在没有激发光时返回到初始的基态,中间态会表现出不同的吸收光谱。

4) 靛蓝染料 靛蓝染料的光致变色行为早在 1942 年就被发现,其光存储应用的一个主要特点是可以利用荧光探测的方法读出,与探测透射率或反射率的方法相比,探测荧光可以获得更高的信噪比。

环萘硫靛 (perinaphthothioindigo, NTI) 的化学结构如图 8.5-53 所示。薄膜样品的制备方法是:将 NTI (浓度  $5 \times 10^{-5}$  mol/L) 和聚苯乙烯 [10% (质量分数)] 溶于甲苯中,然后

采用旋涂法成膜,旋涂参数为:第一段转速 500 r/min, 时间 3 s; 第二段转速 2 000 r/min, 时间 60 s。薄膜厚度约为 300 nm。薄膜的吸收光谱和荧光光谱如图 8.5-54 所示,只有反式 (trans form) 的 NTI 才有荧光。

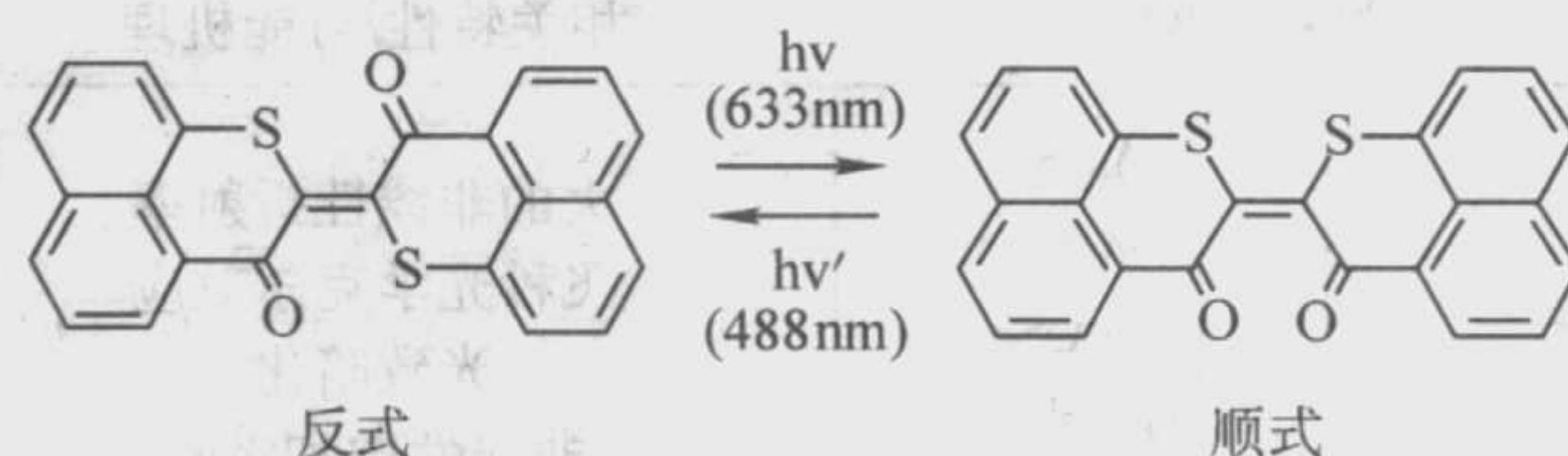


图 8.5-53 环萘硫靛的化学结构

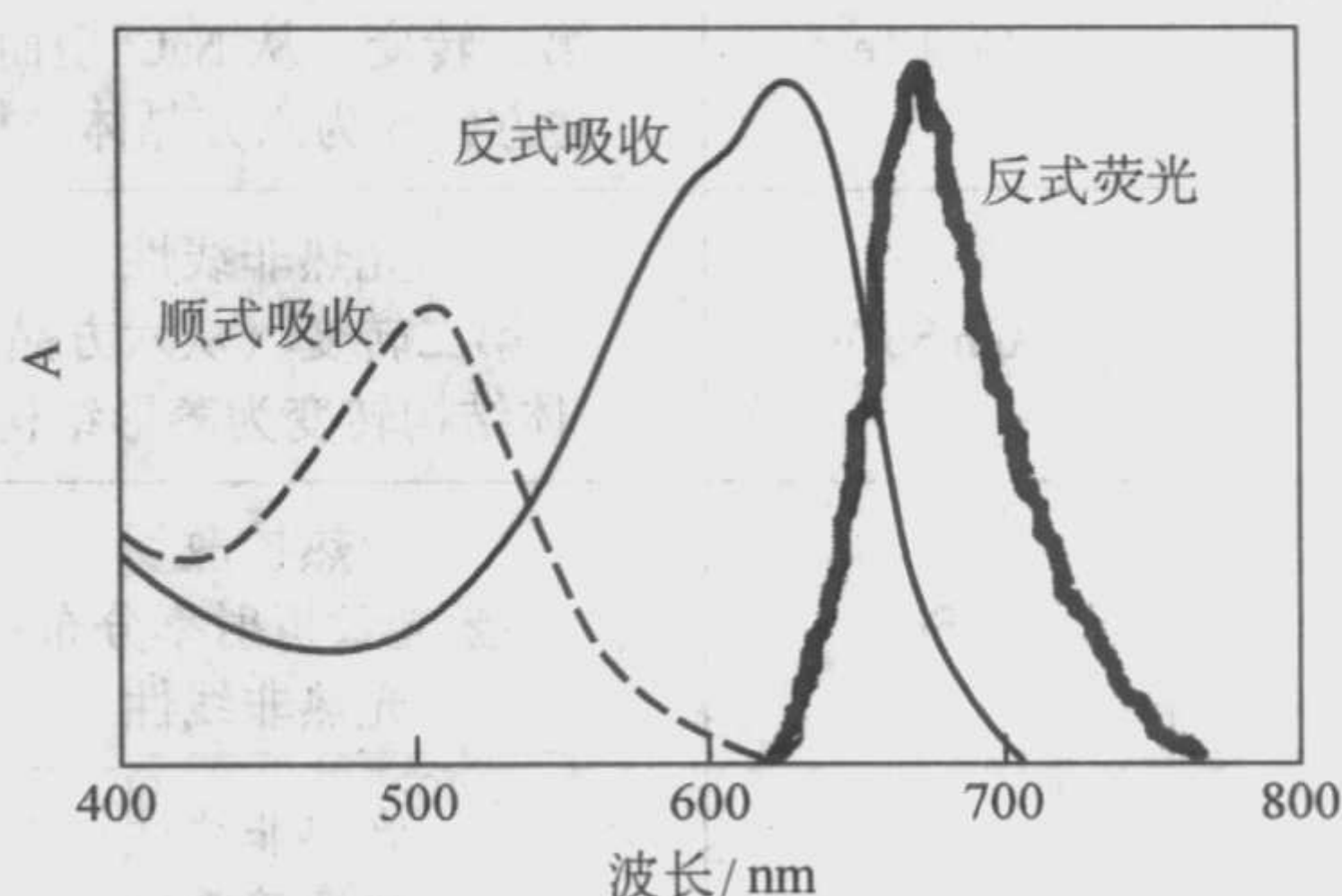


图 8.5-54 环萘硫靛薄膜的吸收光谱和荧光光谱

商用的 SNOM 被用于近场光存储实验,光纤探针的孔径为 80 ~ 100 nm,图 8.5-55 为在不同异构状态下的记录点的近场扫描图像。图中 (a) 为在反式薄膜上的记录点,记录点为黑色的 (顺式区域),记录条件为:记录波长 632.8 nm (He-Ne 激光器),记录功率 10 mW,记录时间 60 s,记录点尺寸约为 110 nm。可以用 Ar 离子激光 (488 nm) 擦除。图中 (b) 为在顺式薄膜上的记录点,记录点为白色的 (反式区域),记录条件为:记录波长 488 nm (Ar 离子激光器),记录功率 7 mW,记录时间 90 s,记录点尺寸约为 50 nm。可以用 He-Ne 激光 (632.8 nm) 擦除。图中 (c) 为在顺式薄膜上的记录点,记录点为白色的 (反式区域),记录条件为:记录波长 532 nm ( $\text{Nd}^{3+}$ : YAG 激光器),记录时间仅为 20 ns,可以用 He-Ne 激光 (632.8 nm) 擦除。

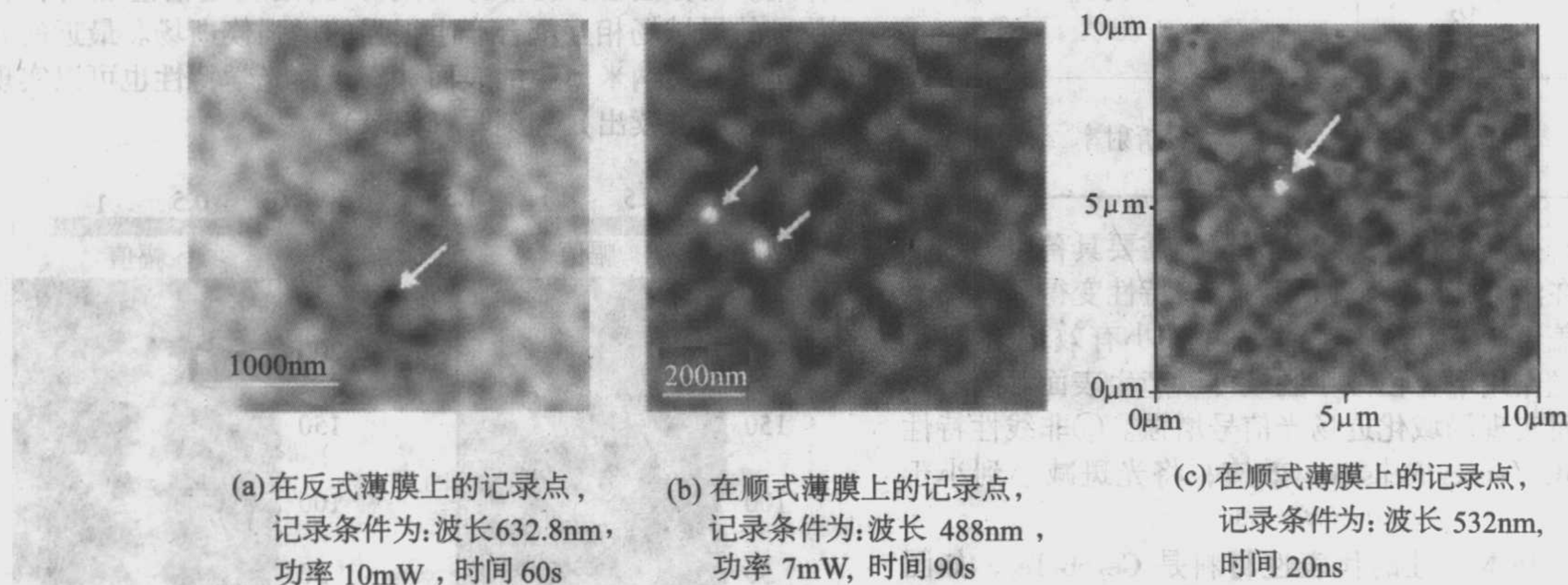


图 8.5-55 在不同异构状态下记录点的近场扫描图像

### 3 超分辨近场结构中的掩膜材料

超分辨近场结构 (Super-RENS) 是一个多层膜结构,掩膜层和记录材料层是其中的关键。掩膜层用于产生近场,记

录层用于记录信息。研究表明,掩膜层会对存储材料的特性起到重要影响,甚至和记录层一起起到记录信息的作用,不过,到目前为止,Super-RENS 的工作原理还不完全清楚,需要进一步的深入研究。表 8.5-1 列出了一些可用于超分辨近



场结构掩膜的代表性材料（包括已有应用的和潜在的候选材料）和其相关特性（或可能的超分辨机理）。

表 8.5-1 一些可用于超分辨近场结构掩膜的代表性材料和其相关特性

| 材料举例  | 相关特性/可能机理                               |
|---|---|
| 硫系化合物   |   |
| As <sub>2</sub> S <sub>3</sub><br>AsSe<br>GeAsSe<br>GeAsSSe<br>CdSSe                | 大的非线性折射率<br>飞秒光学克尔效应<br>光致暗化<br>非线性饱和吸收 |
| GeSbTe  | 光热非线性<br>第二转变（从 NaCl 型面心立方转变为六方晶体结构）    |
| AgInSbTe  | 光热非线性<br>第二转变（从六方晶体结构转变为菱形结构）           |
| 硅   | 热扩散<br>激光致折射率分布<br>光热非线性                |
| 半金属   |   |
| Sb  | 光热非线性<br>热透镜效应<br>三阶非线性                 |
| Bi  | 三阶非线性                                   |
| Te  | 光热非线性                                   |
| 贵金属氧化物  |   |
| AgO <sub>x</sub><br>PtO <sub>x</sub><br>PdO <sub>x</sub>                            | 纳米粒子<br>表面等离子体共振<br>大的非线性折射率            |
| 光致变色和热致变色化合物  |   |
| 二芳基乙烯<br>热色有机染料<br>TeO <sub>x</sub><br>VO <sub>2</sub><br>CoO <sub>x</sub>          | 光致变色<br>热致变色<br>热迟磁滞（回线）效应              |
| 非硅半导体   |   |
| Zn <sub>1-x</sub> Cd <sub>x</sub> Se<br>ZnO<br>CeO <sub>2</sub><br>TiO <sub>2</sub> | 能带调整                                    |
| 负折射率材料  |   |
| 光子晶体  | 负折射率                                    |

作为超分辨掩膜材料，一般认为至少需要具备以下基本特性之一：①在激光作用下，微区内光谱特性变得与周围不同，可起到遮盖部分光斑的作用，从而减小有效记录/读出光斑。②在激光作用下，在微小区域可以产生表面等离子体共振效应，从而实现局域化近场光信号增强。③非线性特性等引起的超聚焦（super focusing）效应，将光斑减小到小于衍射极限。

具有第一种基本特性的代表性材料是 Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>，如图 8.5-56 所示，在光盘动态读出过程中，由于作用时间更长，光斑后部（网格区域）的温度要高于光斑前部的温度，当光斑后部的温度达到相变掩膜层的熔点时，处于光斑后部的掩膜从固态变为液态，由于 Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> 相变材料层的融化态（液态）反射率要远低于其晶态（固态）时的反射率（见图 8.5-57），因此从光斑后部处反射回来的光的强度大大降低，

相当于光斑后部被遮盖，从而减小了光斑有效尺寸，可以记录读出更小的记录点。

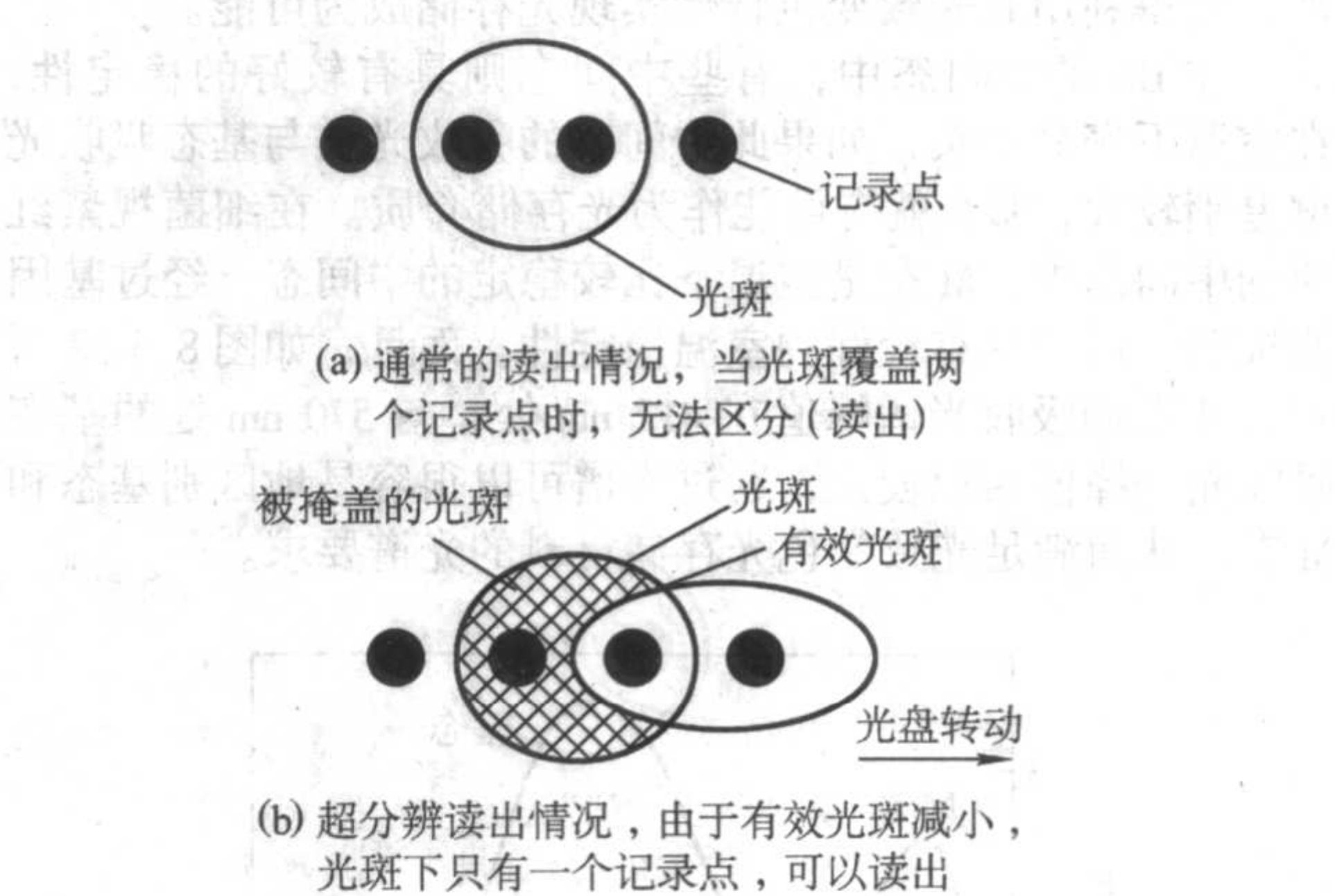


图 8.5-56 掩膜超分辨读出原理

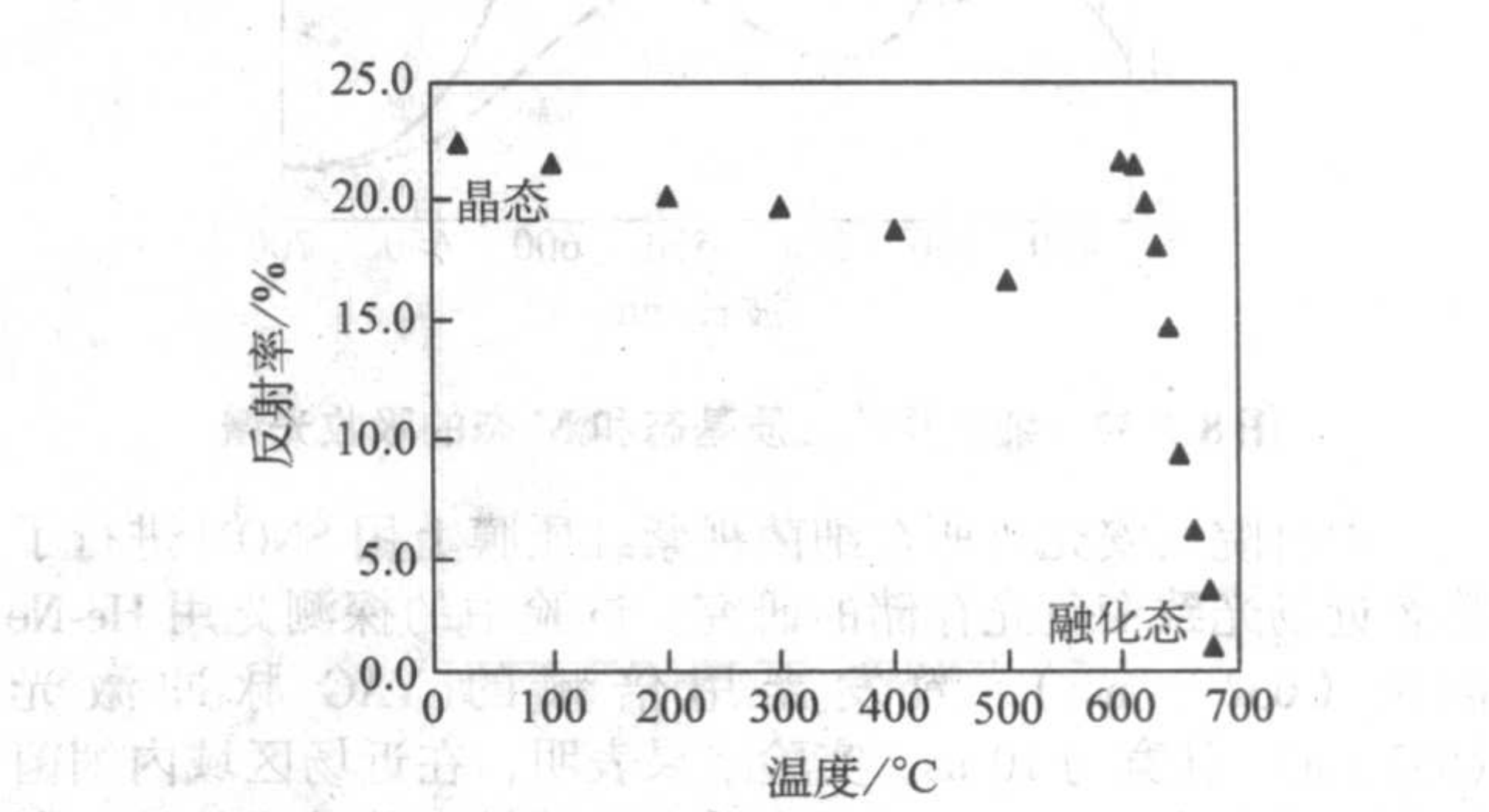


图 8.5-57 Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> 薄膜的反射率

具有第二种基本特性的代表性材料是 AgO<sub>x</sub>。大量的实验已经证明，在激光作用下，AgO<sub>x</sub> 薄膜可以分解产生 Ag 纳米颗粒。利用有限差分域法（FDTD）可以模拟证实分解出的 Ag 粒子将产生表面等离子体增强效应。图 8.5-58 给出了不同 Ag 粒子浓度时 AgO<sub>x</sub> 型 Super-RENS 的近场分布情况，该模型中假定 Ag 粒子的大小一样并任意分布在 AgO<sub>x</sub> 膜内。在低浓度的图 8.5-58 (a) 中，每个嵌入其中的 Ag 粒子都像是一个电偶极子成为很强的散射中心，但 Ag 粒子间没有相互作用。而如图 8.5-58 (b) 所示，当浓度成倍增加时，相邻粒子的局域场相互耦合产生很强的增强倏逝场。最近的研究表明，利用纳米薄膜的表面等离子体光学特性也可以实现超分辨成像（读出）和刻写（记录）。

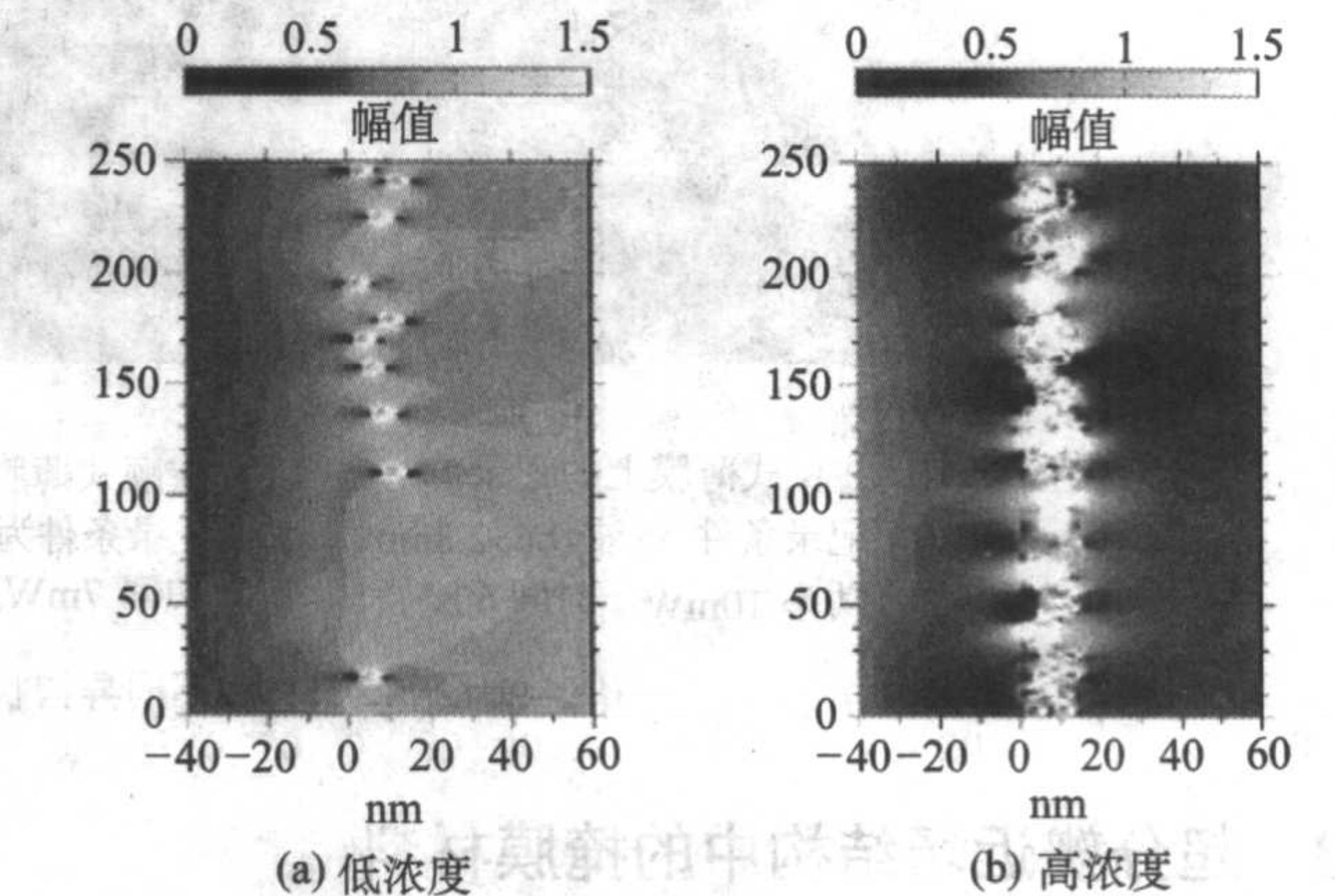


图 8.5-58 不同 Ag 粒子浓度下的近场光分布



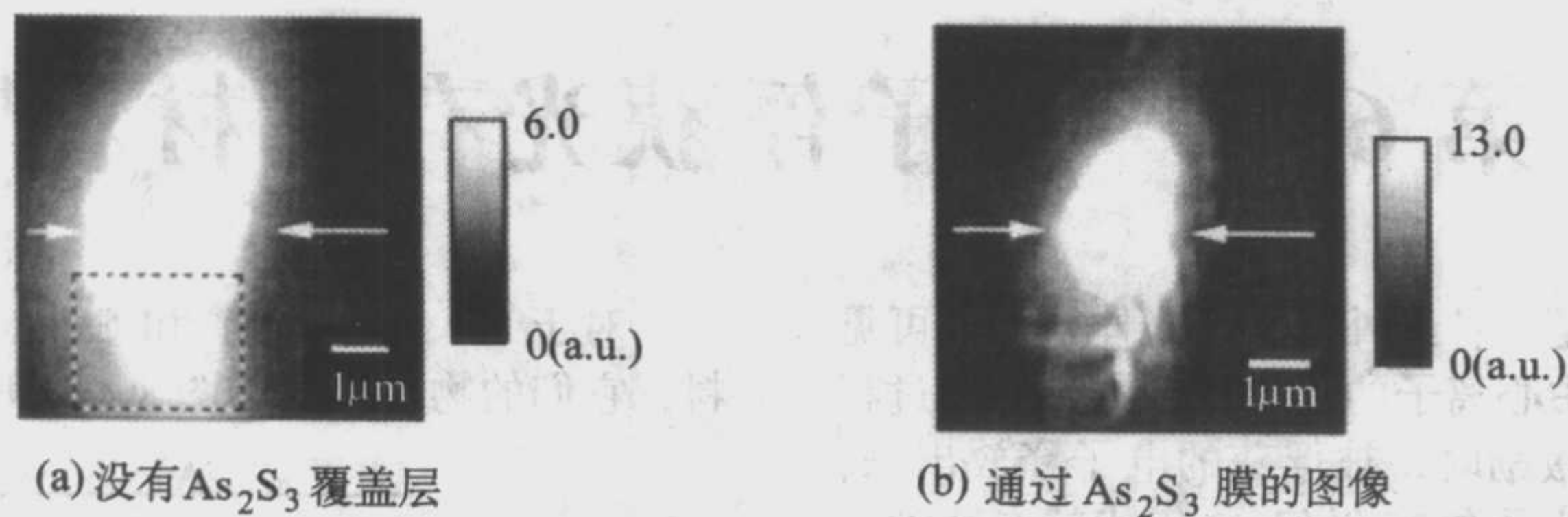


图 8.5-59 自聚焦效应的 SNOM 扫描图像

具有第三种基本特性的代表性材料是  $\text{As}_2\text{S}_3$ 。利用非线性克尔效应 (Kerr effect) 引起的自聚焦效应 (self-focusing) 可以获得衍射极限附近的小光斑。只有具有大的三阶非线性系数, 小的线性和非线性损耗的材料才能在短的作用长度和低的激光功率下观察到自聚焦效应。 $\text{As}_2\text{S}_3$  就是这样一种材

料。图 8.5-59 给出了  $\text{As}_2\text{S}_3$  膜中自聚焦效应的 SNOM 图像。事实上,  $\text{As}_2\text{S}_3$  玻璃中的光致效应很复杂, 除了非线性自聚焦效应, 渐变折射率结构 (GRIN) 也同时存在, 这种因为折射率分布形成的透镜效应也会影响到聚焦光斑大小。

编写: 王 阳 (中国科学院上海光学精密机械研究所)



## 第6章 电子俘获光存储材料

电子俘获光存储材料是一种红外受激磷光体，受到可见光激发（写入）时，发光中心离子的外层电子通过中间过程被陷阱俘获；受到红外光激励时，被俘获的电子释放出来，与发光中心复合发光。虽然早在20世纪40年代就有这种磷光体的报道，但直到J.Lindmayer首次提出电子俘获材料在数字光盘上的应用之后，该材料才在国际上引起很大的兴趣。这种材料是光子响应而不是热响应，并在普通的“0”，“1”二进制状态之间引入灰度级别的多比特存储，可望有极高的存储密度和数据传输速率。写入光使电子激发到俘获电子的陷阱中，写入光越强，俘获的电子数就越多，且在很宽的光强范围（可高达四个数量级）内呈线性。读出时用另一种波长的光进行扫描，使俘获的电子离开陷阱并同时发射第三种波长的光。发射的光子与原来俘获的电子数成正比，而原来俘获的电子数又与写入光强有关。这样，在一个位置上就可存储较多的比特信息。可望在一个位置存储8比特。

由于电子俘获材料对于光激励具有很快的响应速度，所需的写入光能量小，而且每一位置存储了较多数据，因此具有很高的数据传输速率。另外，在擦除重写过程中，电子俘获材料内发生的只是电子跃迁现象，不伴随宏观热效应，因此它的擦除、重写循环次数可以认为是无限的。

本章主要介绍电子俘获光存储原理、材料的制备、光学特性及应用。

### 1 电子俘获光存储原理

SrS (Eu, Sm) 和 CaS (Eu, Sm) 电子俘获材料光存储和红外激励发光的物理机制如下（见图8.6-1）。在CaS和SrS宽禁带半导体基质材料中， $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$ 都形成一些杂质能级，这些能级可以用孤立离子的光谱项标记符来标记。其中， $\text{Eu}^{2+}$ 的最低激发态为 $2T_{2g}$  (5d) 态，它与导带底的能量间隔很小。当蓝绿光作用时， $\text{Eu}^{2+}$ 离子从基态跃迁到 $2T_{2g}$  (5d) 激发态，在那里，除回到基态的电子之外，室温下，大部分电子再通过热作用离化到导带，小部分电子通过热助量子隧道效应被俘获到 $\text{Sm}^{2+}$ 的5d激发态。在导带中的电子一部分会被 $\text{Sm}^{3+}$ 俘获，使其变为 $\text{Sm}^{2+}$ 。然后，在红外光作用下， $\text{Sm}^{2+}$ 从4f基态跃迁到激发态，在室温下，除回到基态的电子外，大部分电子再在热作用下离化到导带，小部分电子通过热助量子隧道效应被俘获到 $\text{Sm}^{2+}$ 的5d激发态。导带中的电子也会被 $\text{Eu}^{3+}$ 俘获，发射出5d到4f的辐射光。

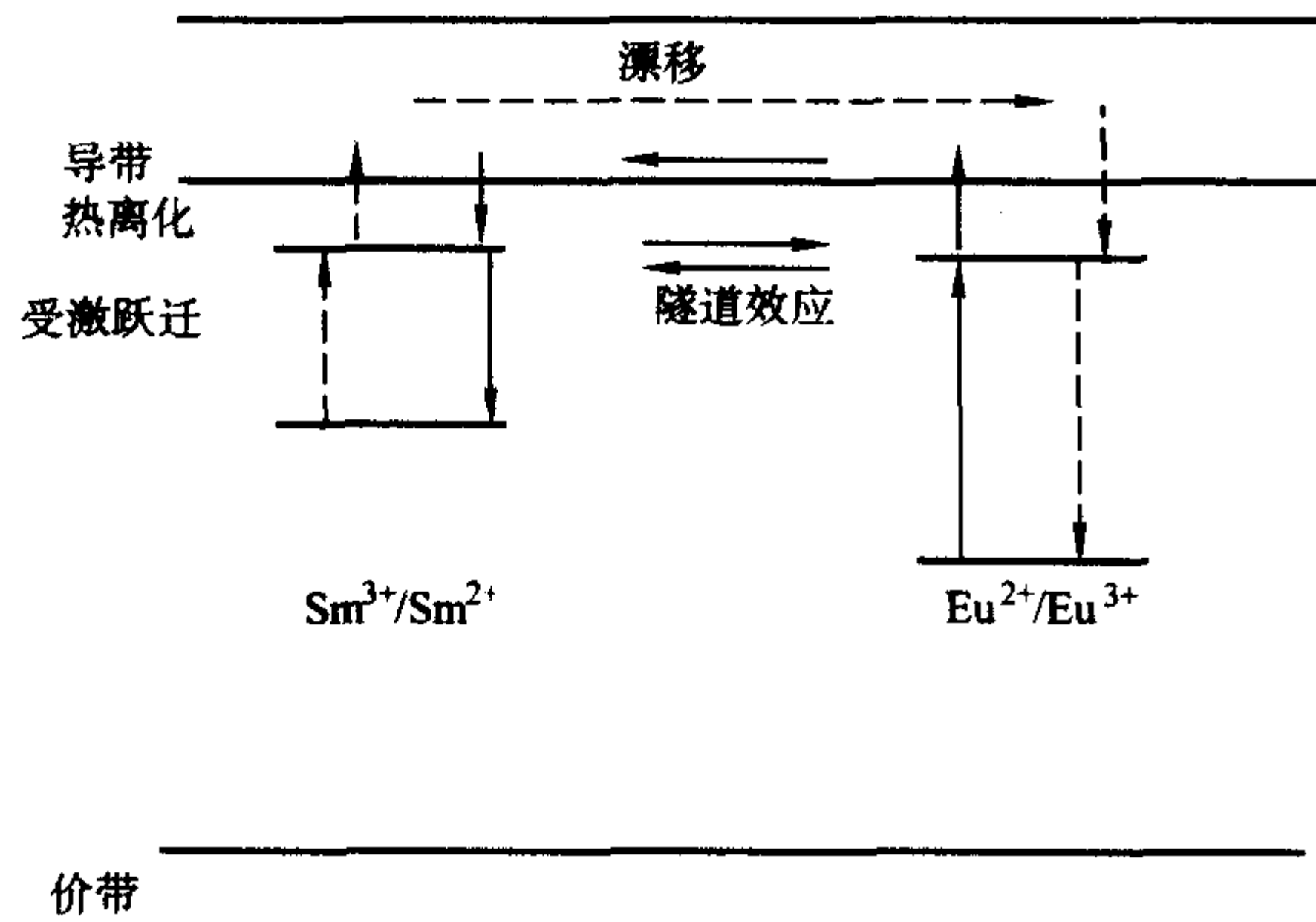


图8.6-1 SrS (Eu, Sm) 和 CaS (Eu, Sm) 电子俘获材料光存储和红外激励发光的物理机制

对于SrS (Ce, Sm) 和 CaS (Ce, Sm) 两种电子俘获材料，它们的物理模型如图8.6-2所示。

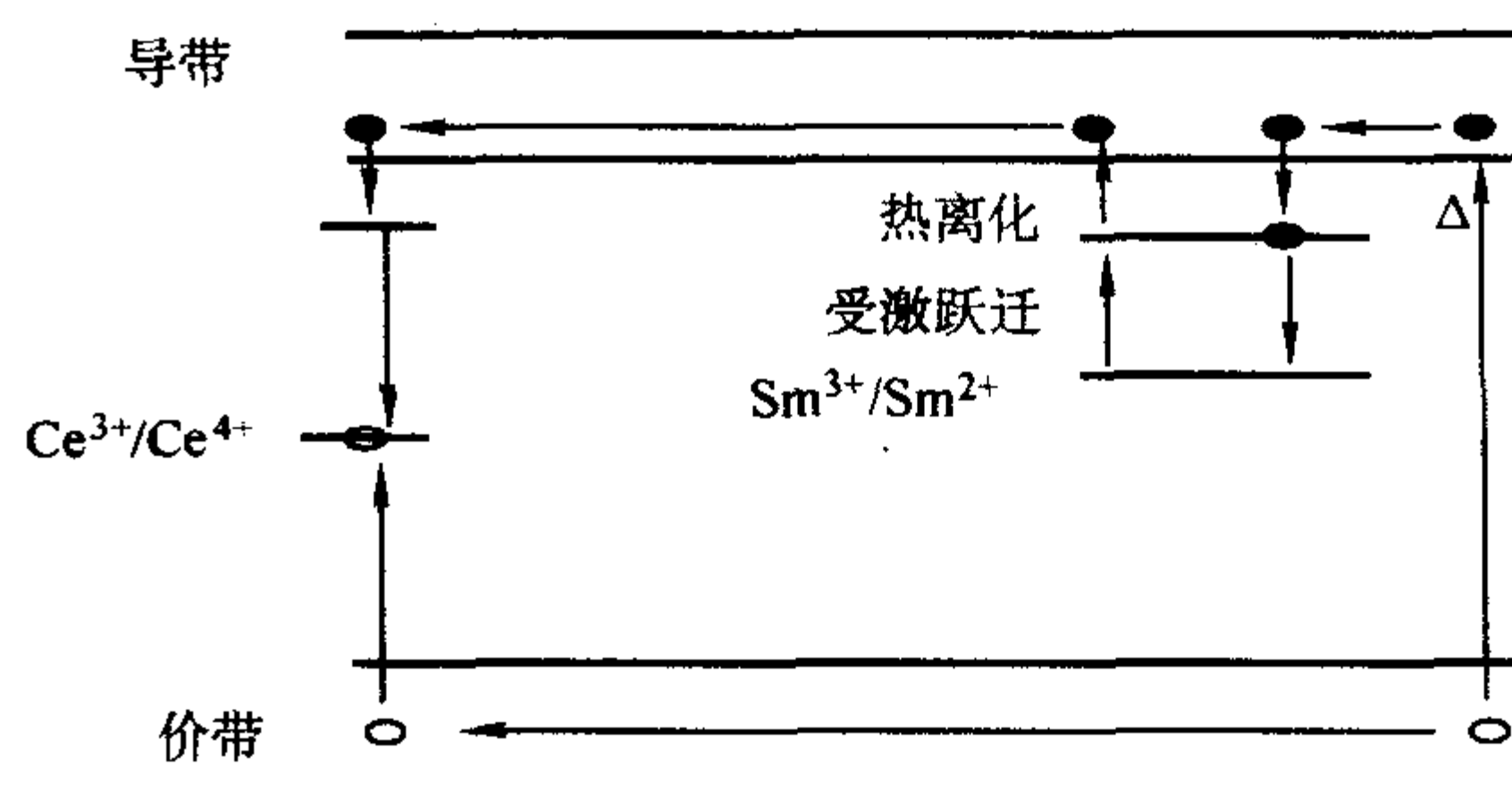


图8.6-2 SrS (Ce, Sm) 和 CaS (Ce, Sm) 电子俘获物理机制

在紫外光作用下，价带电子跃迁到导带，电子和空穴在漂移过程中分别为 $\text{Sm}^{3+}$ 和 $\text{Ce}^{3+}$ 所俘获。在红外光作用下，电子从 $\text{Sm}^{2+}$ 的基态跃迁到激发态，并热离化到导带。在导带中电子被 $\text{Ce}^{4+}$ 俘获，最后发出 $\text{Ce}^{3+}$ 的特征光。在这两种电子俘获材料中， $\text{Ce}^{3+}$ 的激发态与导带低的能量间隔比 $\text{Eu}^{2+}$ 的要大得多，故室温下不可能有电子从 $\text{Ce}^{3+}$ 的激发态热离化到导带；由于 $\text{Ce}^{3+}$ 的激发态与 $\text{Sm}^{2+}$ 的激发态能量间隔也较大，在室温下发生热助量子隧穿效应的可能性也不大。这可以用SrS (Ce, Sm)的可见光电流很小，以及可见波段没有有效写入来证明。

关于电子俘获光存储物理机制的详细讨论可以参照参考文献。

### 2 电子俘获材料的制备

电子俘获材料的基质材料为碱土金属硫化物，使用最多的是CaS和SrS。在这类材料中，掺杂离子能构成较深的陷阱，以便俘获的电子具有热稳定性，不能在普通温度下通过热效应释出。掺杂主要是稀土中容易变价的元素，如 $\text{Sm}^{2+}$ ， $\text{Sm}^{3+}$ ， $\text{Ce}^{3+}$ ， $\text{Ce}^{4+}$ ， $\text{Eu}^{2+}$ ， $\text{Eu}^{3+}$ 等。一般实行双掺杂。通常Sm以三价进入晶格，作为电子陷阱；Ce，Eu分别以三价和二价进入晶格，作为发光中心。掺杂离子和掺杂浓度对材料的发光特性有较大影响。人们还试过 $\text{Ba}^{2+}$ ， $\text{Mg}^{2+}$ 为阳离子的化合物以及试过 $\text{O}^{2-}$ 为阴离子的化合物作为基质，但在存储效率及响应速度等方面，还是以CaS和SrS最好。

Y. Tamura等人用纯净的CaS作为基质，掺入 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ， $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ，并加入 $\text{CaF}_2$ 以助熔，在 $\text{H}_2\text{S}$ 气体中于1150℃加热1h而成为CaS (Eu, Sm)电子俘获粉末材料；K. Chakrabarti等人用无水 $\text{CaSO}_4$ 作为基本原料，用 $\text{CS}_2$ 作为还原剂，在Ar气中制备电子俘获粉末材料；陈述春等人用 $\text{SrCO}_3$ 为主要原料，用 $\text{CS}_2$ 作为还原剂，在Ar气中于1000℃以上合成SrS (Eu, Sm)粉末材料；还有用CaS作为基质，以氧化物形式加入掺杂离子，用 $\text{CaF}_2$ 助熔，在Ar气中于1000℃以上合成CaS (Eu, Sm)粉末材料。加入某些微量元素，如Li，Na，K，Rb等碱金属元素，可以提高红外转换效率。

薄膜材料的制备也是电子俘获材料走向集成化，走向器件化的关键一步。电子俘获材料制成光学薄膜后，还可以镀上保护膜使之免于 $\text{CO}_2$ 与水蒸气的侵蚀，解决化学稳定性问题。例如V.V. Petrov等人在电子俘获材料薄膜表面镀上



$Y_2O_3$  或  $SiO$  保护膜。

在电子俘获光学薄膜的沉积过程中,  $CaS$  在蒸发时会分解,  $Ca$  与  $S$  在基底上的沉积速率不一样, 各掺杂元素的沉积速率也不一样。J. Lindmayer 等人用溅射法在蓝宝石上镀电子俘获薄膜; V. V. Petrov 等人用电子束加热法在玻璃基底上镀膜, 衬底温度为  $350 \sim 450^\circ C$ , 膜厚约  $1.5 \mu m$ ,  $Eu^{2+}$  或  $Ce^{3+}$  离子的含量为质量分数 1%,  $Sm^{3+}$  的含量为质量分数 0.5%, 并在电子俘获材料膜的两面镀上保护膜; Z. Hua 等人用电子束加热法在  $BaF_2$  基底上镀膜, 衬底温度为  $500 \sim 550^\circ C$ , 膜厚约  $3.5 \mu m$ 。

1)  $XS$  ( $X = Ca, Sr$ ) 的制备 采用的化学试剂都是分析纯。把钙和锶的硫酸盐或碳酸盐粉末装入氧化铝坩埚内, 送入管式炉中; 在炉中通入  $CS_2$  气体, 进行还原反应; 选取加热温度在  $800 \sim 1200^\circ C$ , 加热时间为  $1 \sim 24$  h。样品随炉冷却到室温时取出。这一过程中要注意控制  $CS_2$  气体流量的大小、加热温度和时间, 使还原反应进行得恰到好处。

2) 靶材制备 制备电子俘获光学薄膜的靶材化学成分与制备电子俘获多晶粉末材料的化学成分有很大不同。首先, 由于成膜时用到电子束加热, 它可以把靶材加热到很高温度, 因此在助熔剂的种类和分量上都要作较大调整; 其次, 要考虑在靶材高温蒸发时, 靶材中各种成分的固有熔点和蒸发速率不一样, 且有些成分会发生分解, 因此膜的成分和分布与靶材有一定差异。因此要根据不同的电子俘获材料的类型选择不同的添加剂种类和分量。加入两种稀土离子作为掺杂剂, 其中一种为钐离子, 它是很好的电子陷阱; 另外一种是发光中心, 通常为铕或铈。稀土离子一般以氧化物形式加入。

3) 碾磨 配料的初始组分的分散程度和搅拌是否充分, 会在很大程度上影响电子俘获光学薄膜的质量。因此通过碾磨使配料充分混合非常重要。

4) 压片 把碾磨后的靶材放到液压机下进行压片。

5) 烧结 将压片过的靶材用氧化铝舟送入管式炉中进行烧结, 温度一般为  $900 \sim 1200^\circ C$ , 时间为  $0.5 \sim 6$  h。反应时通入惰性气体保护。完全自然冷却到室温取出。

6) 真空镀膜 把烧结后的靶片用电子束加热方法在真空镀膜机内进行成膜。真空室压强小于  $1 \times 10^{-3} Pa$ 。衬底材料为白宝石、石英片、耐高温玻璃等。基片温度为  $100 \sim 600^\circ C$ 。沉积速度约  $1.5 nm/s$ 。采用光学方法进行膜厚监控, 膜厚  $0.5 \sim 4 \mu m$ 。电子俘获膜沉积完后, 还需在真空中退火 1 h 左右。另外, 还往往在电子俘获膜上镀以保护膜层, 如  $SiO_2$  等。

### 3 电子俘获光存储材料的特性

#### 3.1 光谱特性

图 8.6-3 ~ 图 8.6-6 分别是室温下  $SrS (Eu, Sm)$ ,  $CaS (Eu, Sm)$ ,  $SrS (Ce, Sm)$ ,  $CaS (Ce, Sm)$  的常规发射和激发光谱。在图 8.6-5 中, 荧光光谱 (曲线 1) 是在  $280 nm$  光激发下测定的。由于激发对  $Ce^{3+}$  和  $Sm^{3+}$  同样有效, 因而发射光谱中出现两种离子的特征。其中, 宽带发射属于  $Ce^{3+}$  离子, 具有两个峰值在  $480 nm$  和  $530 nm$  的带。而中心波长在  $562 nm$ ,  $600 nm$  和  $650 nm$  附近具有线状结构的发射, 与  $Sm^{3+}$  的跃迁相应。 $CaS (Ce, Sm)$  的常规发射和激发光谱如图 8.6-6 所示。其中宽带发射属于  $Ce^{3+}$  离子, 具有两个峰值在  $500 nm$  和  $560 nm$  的带。而中心波长在  $568 nm$ ,  $604 nm$  和  $652 nm$  附近具有线状结构的发射, 与  $Sm^{3+}$  的跃迁相应。曲线 2 为对  $Ce^{3+}$  的发射测定的激发光谱, 它有两个有效带, 峰波长度在  $450 nm$  和  $268 nm$  的带。

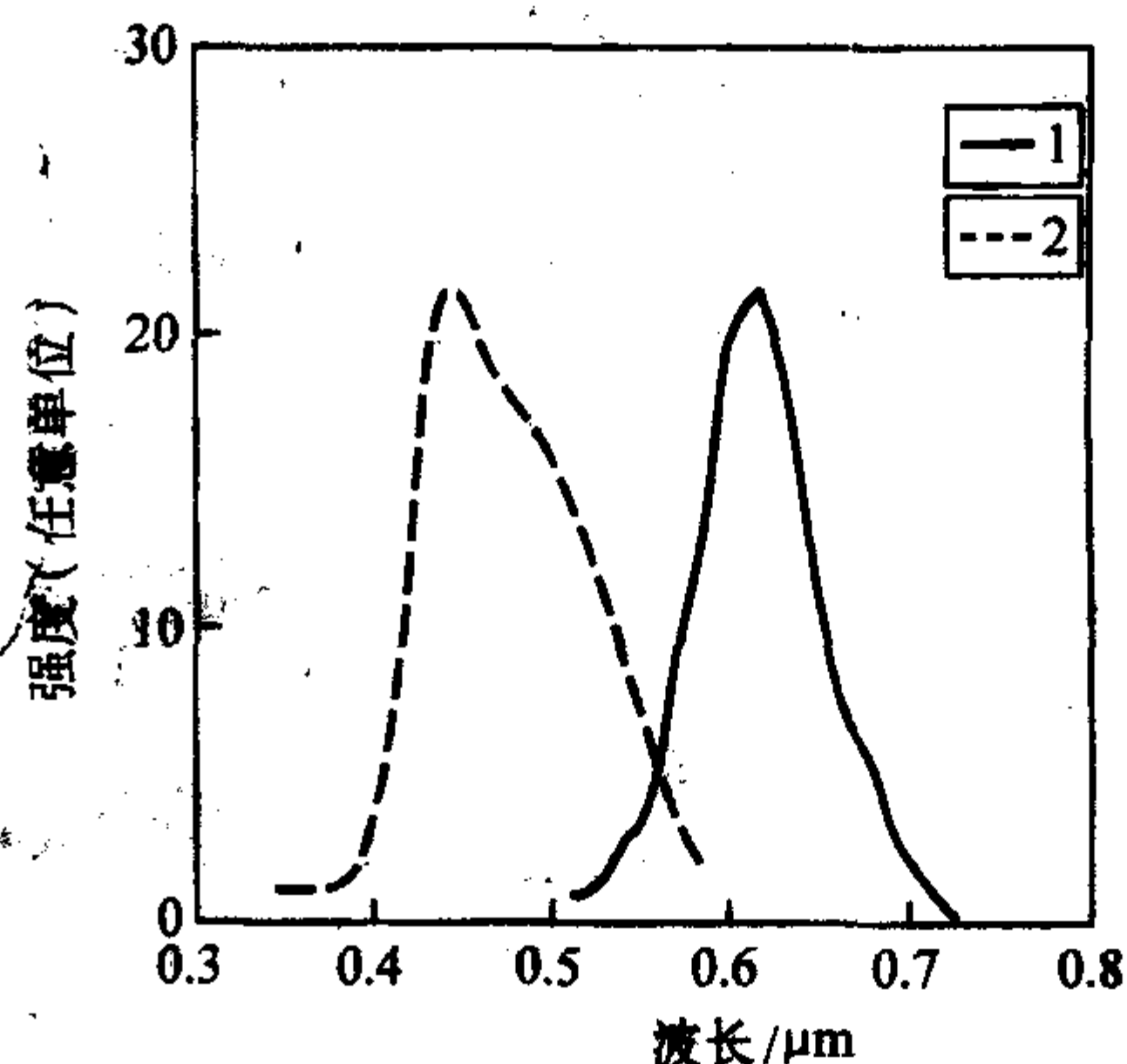


图 8.6-3  $SrS (Eu, Sm)$  的常规发射光谱和激发光谱

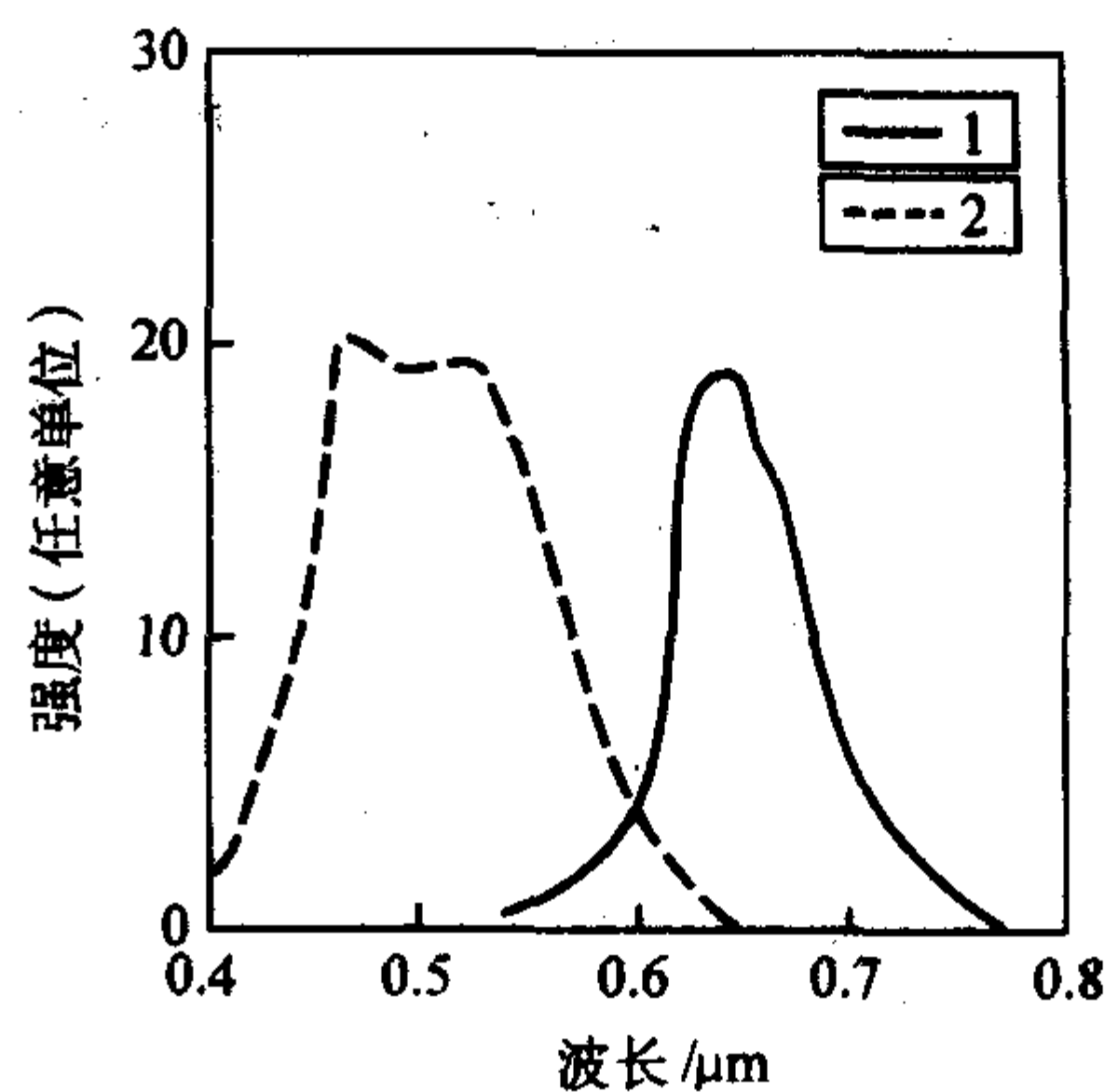


图 8.6-4  $CaS (Eu, Sm)$  的常规发射光谱和激发光谱

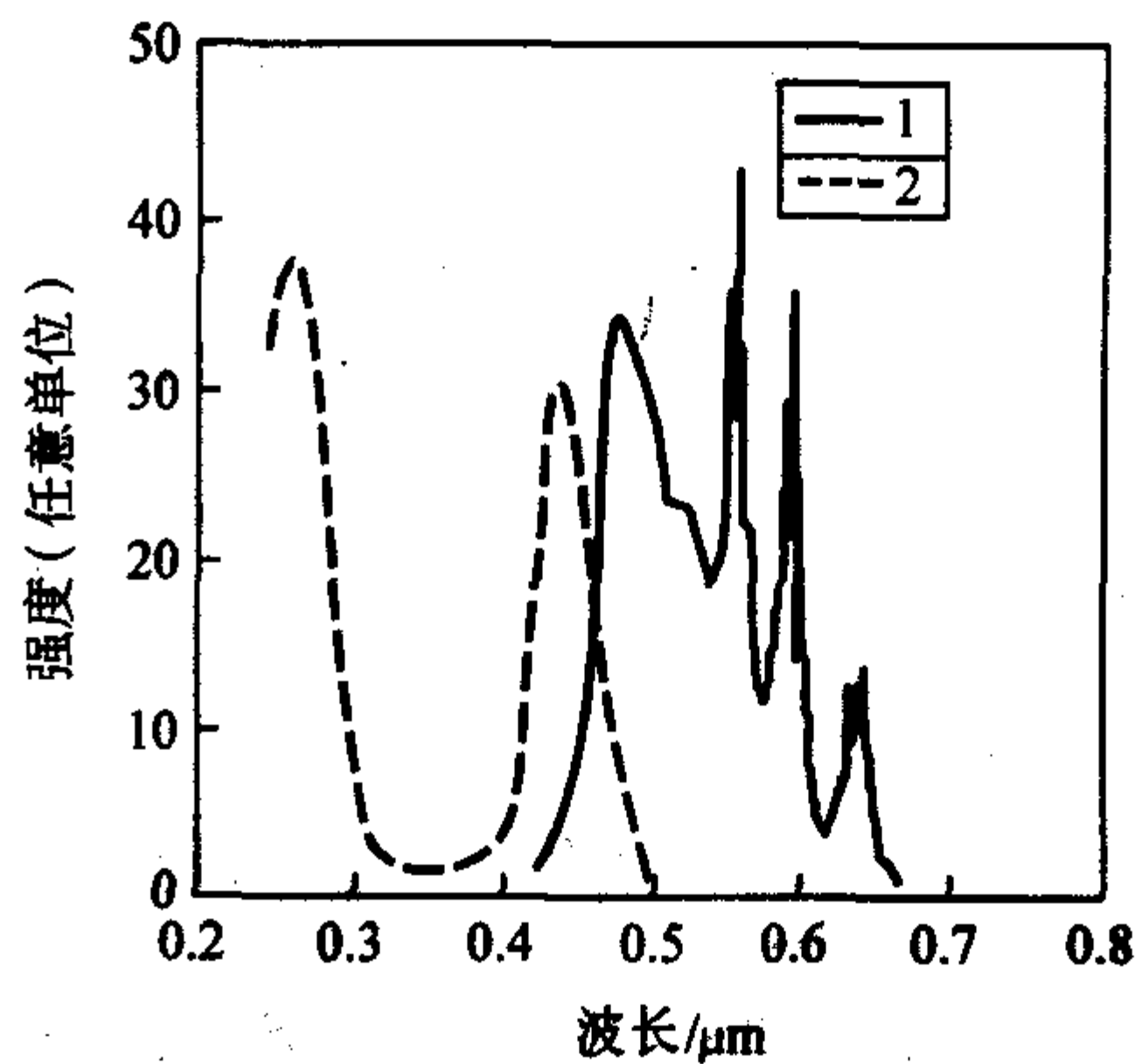


图 8.6-5  $SrS (Ce, Sm)$  的常规发射光谱和激发光谱

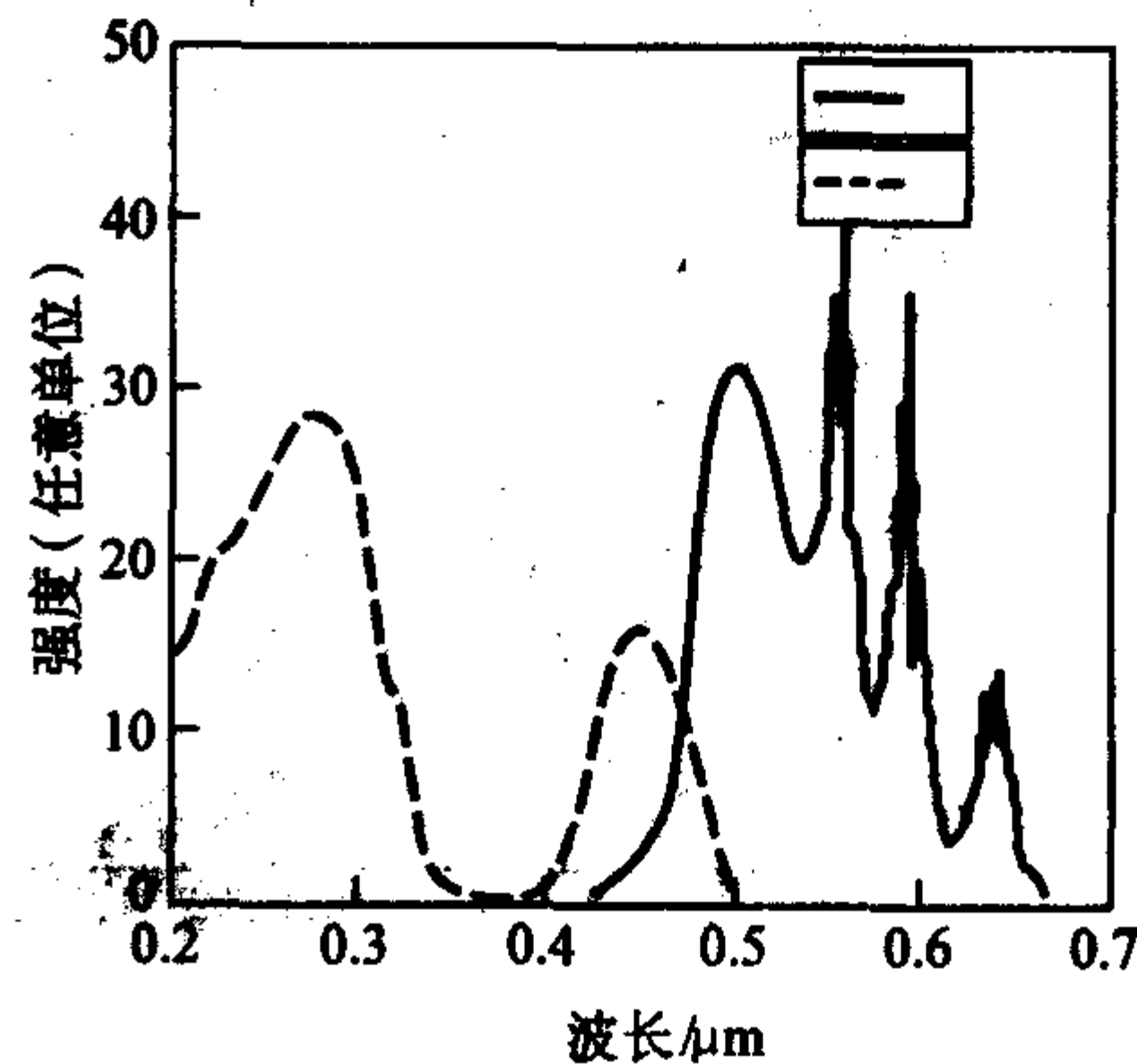


图 8.6-6  $CaS (Ce, Sm)$  的常规发射光谱和激发光谱



图 8.6-7 ~ 图 8.6-10 分别是  $\text{SrS}(\text{Eu}, \text{Sm})$ ,  $\text{CaS}(\text{Eu}, \text{Sm})$ ,  $\text{SrS}(\text{Ce}, \text{Sm})$ ,  $\text{CaS}(\text{Ce}, \text{Sm})$  的写入、读出和输出光谱分布。 $\text{SrS}(\text{Eu}, \text{Sm})$  的主要光学功能是: 吸收和存储蓝绿光或紫外光, 在近红外光作用下发射出橘红光。 $\text{CaS}(\text{Eu}, \text{Sm})$  的主要光学功能是: 吸收和存储蓝绿光或紫外光, 在近红外光作用下发射出红光。 $\text{SrS}(\text{Ce}, \text{Sm})$  的主要光学功能是: 吸收和存储紫外光, 在近红外光作用下发射出绿光。 $\text{CaS}(\text{Ce}, \text{Sm})$  的主要光学功能是: 吸收和存储紫外光, 在近红外光作用下发射出黄绿光。 $\text{SrS}(\text{Eu}, \text{Sm})$ ,  $\text{CaS}(\text{Eu}, \text{Sm})$  的写入光谱与它们的激发光谱相似, 即当用有效激发波段内的可见光和紫外光辐照后, 都具有红外激励发光特性。而  $\text{SrS}(\text{Ce}, \text{Sm})$  和  $\text{CaS}(\text{Ce}, \text{Sm})$  的写入光谱与它们的激发光谱不一样, 即常规激发光谱内的可见光波段不能引起有效的红外激励发光, 它们的有效写入光波段在紫外。四种电子俘获材料的红外激励发光光谱都与它们掺杂的发光中心离子 ( $\text{Eu}^{2+}$  或  $\text{Ce}^{3+}$ ) 的常规荧光光谱一样。 $\text{SrS}(\text{Eu}, \text{Sm})$  与  $\text{SrS}(\text{Ce}, \text{Sm})$  的红外激励发光光谱相似, 在 750 ~ 1400 nm 的范围;  $\text{CaS}(\text{Eu}, \text{Sm})$  与  $\text{CaS}(\text{Ce}, \text{Sm})$  的红外激励发光光谱也相似, 在 850 ~ 1600 nm 的范围。

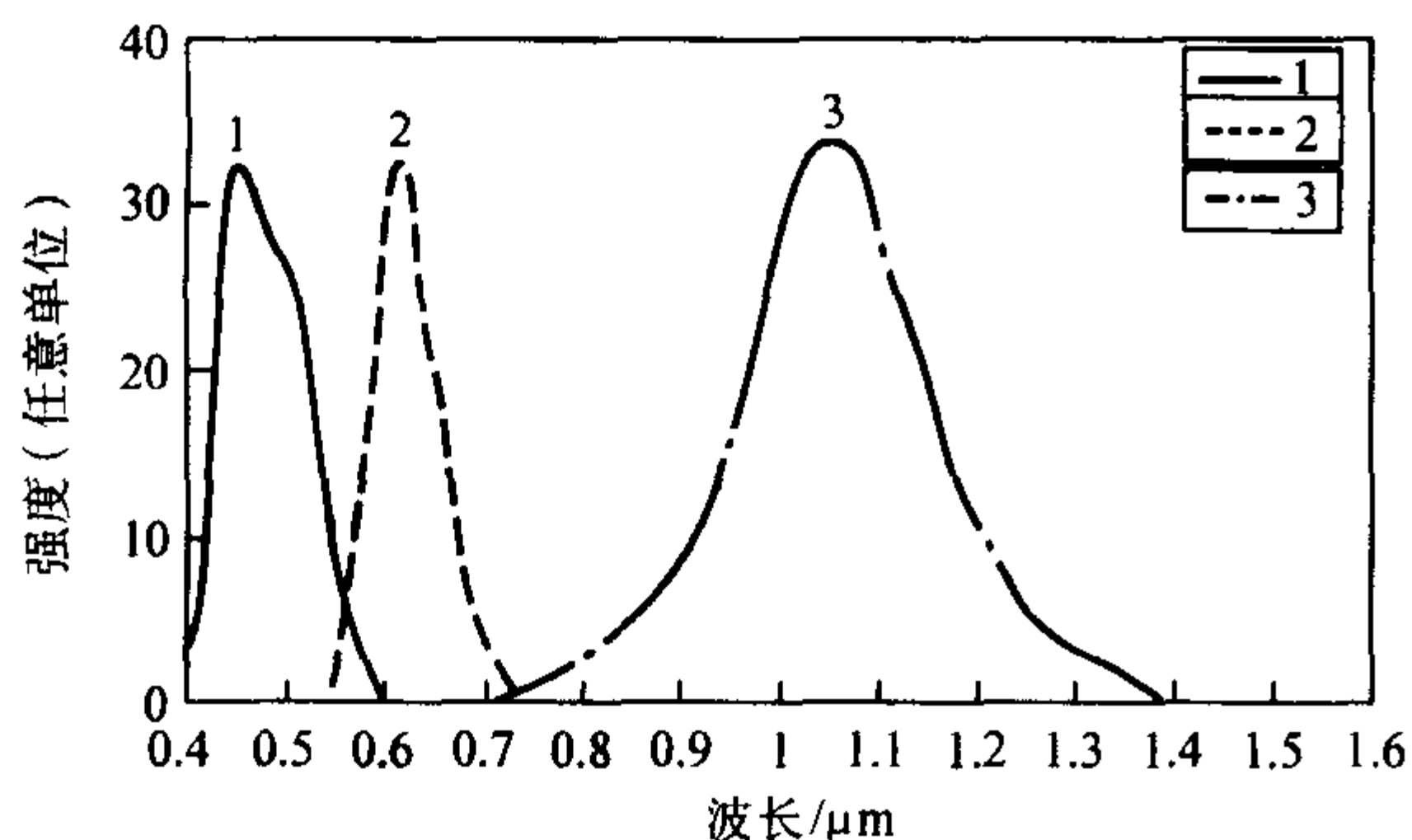


图 8.6-7  $\text{SrS}(\text{Eu}, \text{Sm})$  的写入、读出和输出光谱  
1—写入; 2—读出; 3—输出

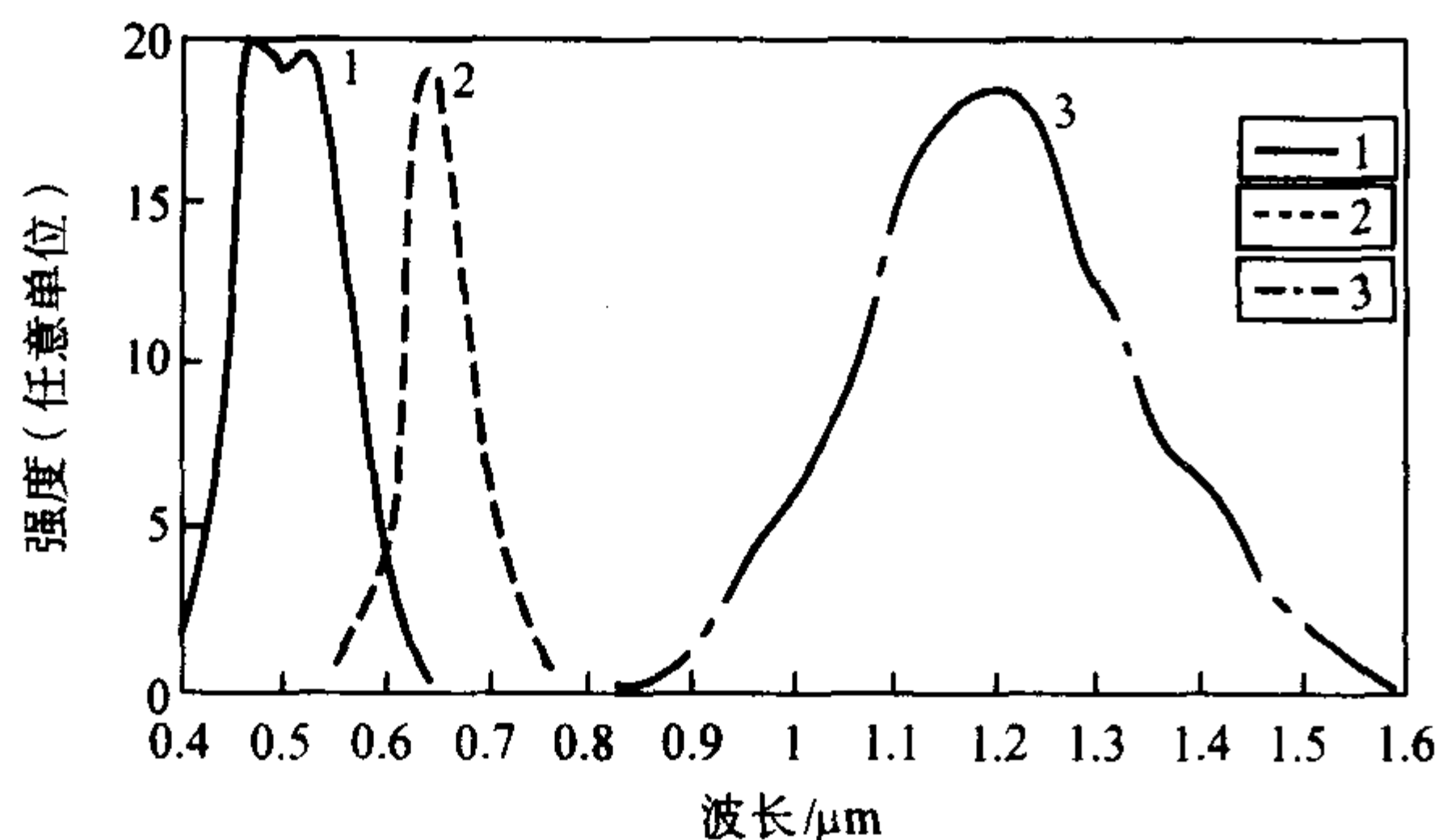


图 8.6-8  $\text{CaS}(\text{Eu}, \text{Sm})$  的写入、读出和输出光谱  
1—写入; 2—读出; 3—输出

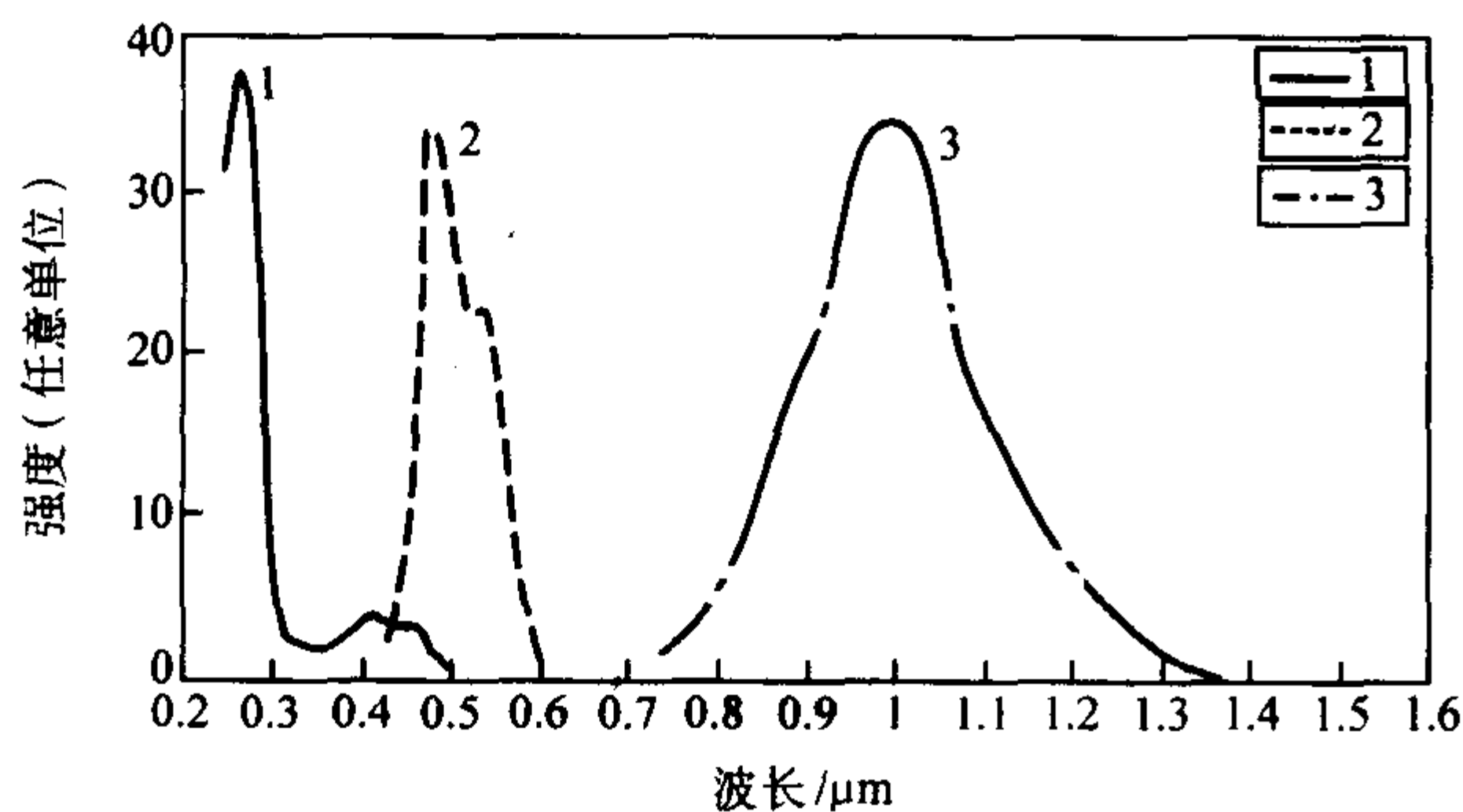


图 8.6-9  $\text{SrS}(\text{Ce}, \text{Sm})$  的写入、读出和输出光谱  
1—写入; 2—读出; 3—输出

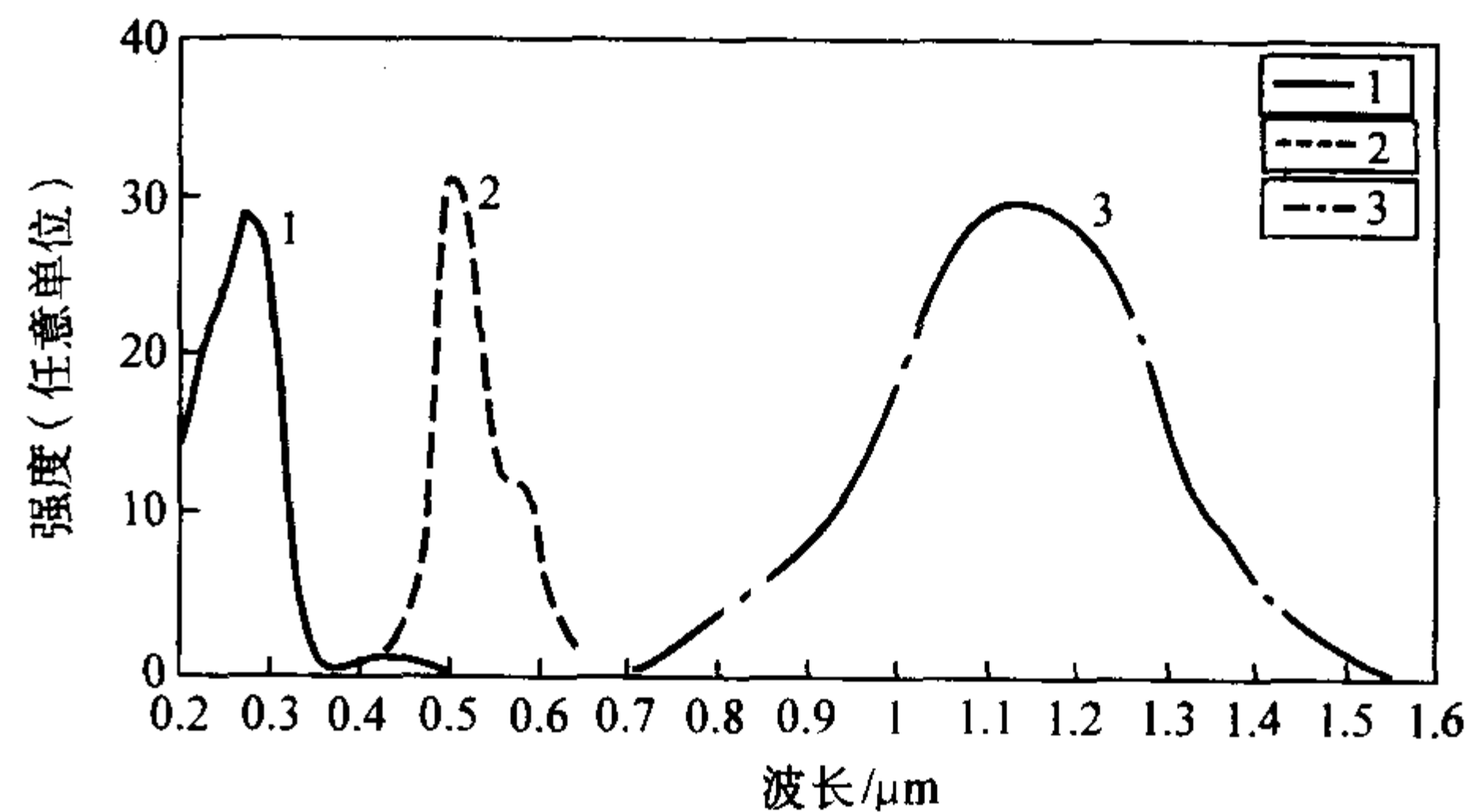


图 8.6-10  $\text{CaS}(\text{Ce}, \text{Sm})$  的写入、读出和输出光谱  
1—写入; 2—读出; 3—输出

### 3.2 写入和读出相对效率与温度的关系

图 8.6-11 是  $\text{SrS}(\text{Eu}, \text{Sm})$  电子俘获粉末的相对写入效率与温度的关系曲线。由图可看出, 在 77 K 时, 看不到明显的有效写入, 随着温度的升高, 写入效率渐渐增强, 在 180 K 时, 有一拐点, 写入效率变化突然增快。一直到室温, 写入效率增长没有减小的趋势。

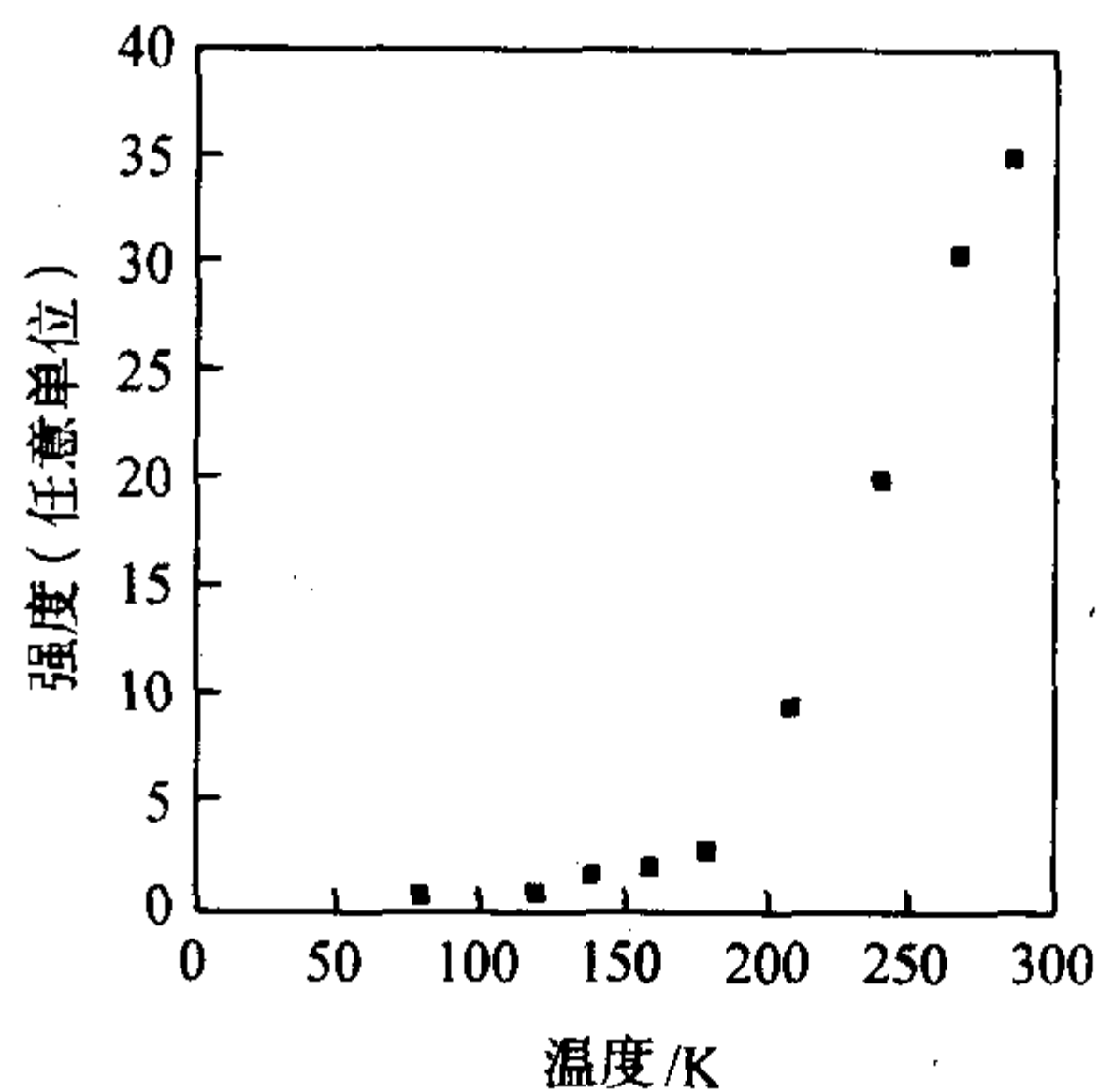


图 8.6-11  $\text{SrS}(\text{Eu}, \text{Sm})$  的相对写入效率与温度的关系

图 8.6-12 是  $\text{SrS}(\text{Eu}, \text{Sm})$  电子俘获粉末的相对读出效率与温度的关系曲线。由图可看出, 在 77 ~ 140 K 范围内, 读出效率很小, 随着温度的升高增长较慢; 随后, 在 150 ~ 200 K 范围内, 读出效率变化大大加快, 在 210 K 时达到最高点。随后, 随着温度的增加, 读出效率又变小, 到室温时, 相对读出效率已降为峰值的 1/3 左右。

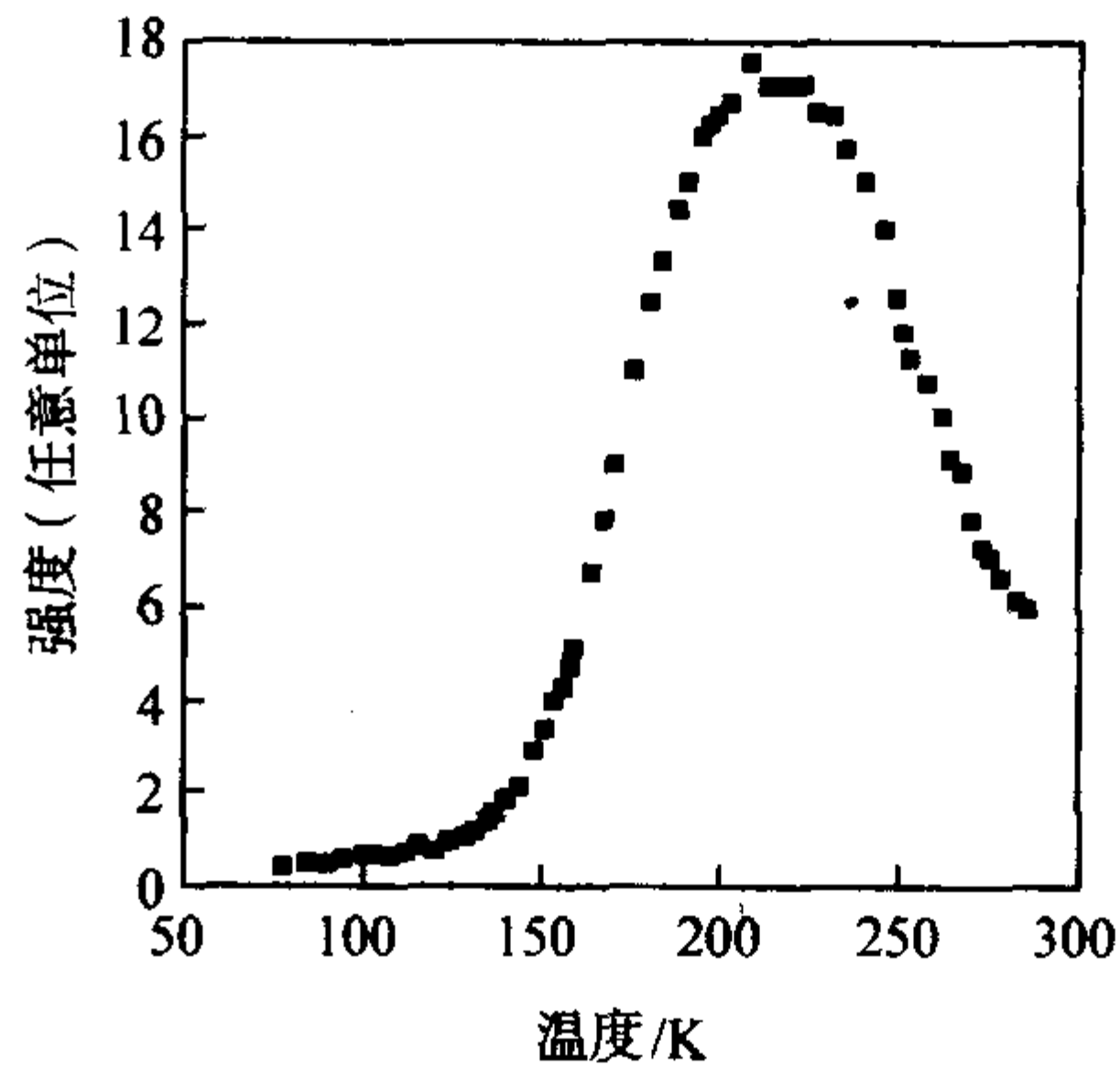


图 8.6-12  $\text{SrS}(\text{Eu}, \text{Sm})$  的相对读出效率与温度的关系

### 3.3 写入和擦除特性

图 8.6-13 是约为 150  $\mu\text{m}$  的  $\text{SrS}(\text{Eu}, \text{Sm})$  PMMA 膜的输



出光强度与写入光能量的关系曲线。它是利用蓝光 ( $\lambda$  约为 485 nm, 功率密度为  $2.5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ) 写入, 在波长  $1.1 \mu\text{m}$ , 功率为  $0.085 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  的红外光激励下测定的。从中可见, 从最低写入能量 (约  $10 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ) 到饱和 (约  $10 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ ) 之间, 输出信号有几个数量级的变化。图 8.6-14 给出了橙色激励发光强度与红外光照时间的关系。SrS (Eu, Sm) 薄膜在可见光中曝光, 使之饱和, 然后在波长为  $1.1 \mu\text{m}$ 、功率为  $0.4 \text{ mW}/\text{cm}^2$  的红外光连续照射下, 同时测试激励发光强度随时间的衰减。这是一个倒空陷阱的过程, 当陷阱完全被倒空时, 信息也就被擦除了。图 8.6-15 为在擦除过程中在不同的俘获电子水平测定的输出光强度与红外光功率的线性关系。

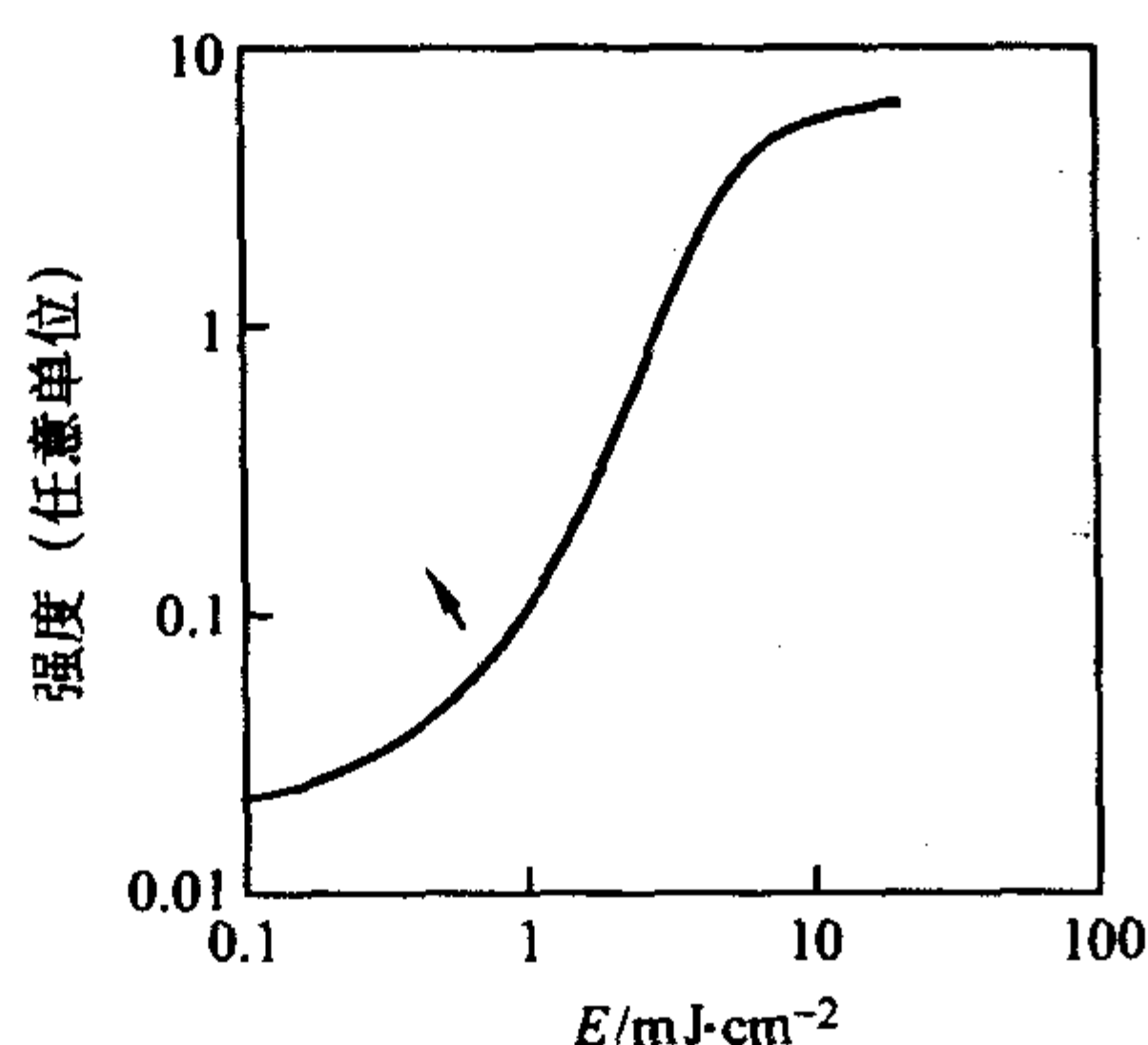


图 8.6-13 SrS (Eu, Sm) PMMA 膜的输出光强度与写入光能量的关系

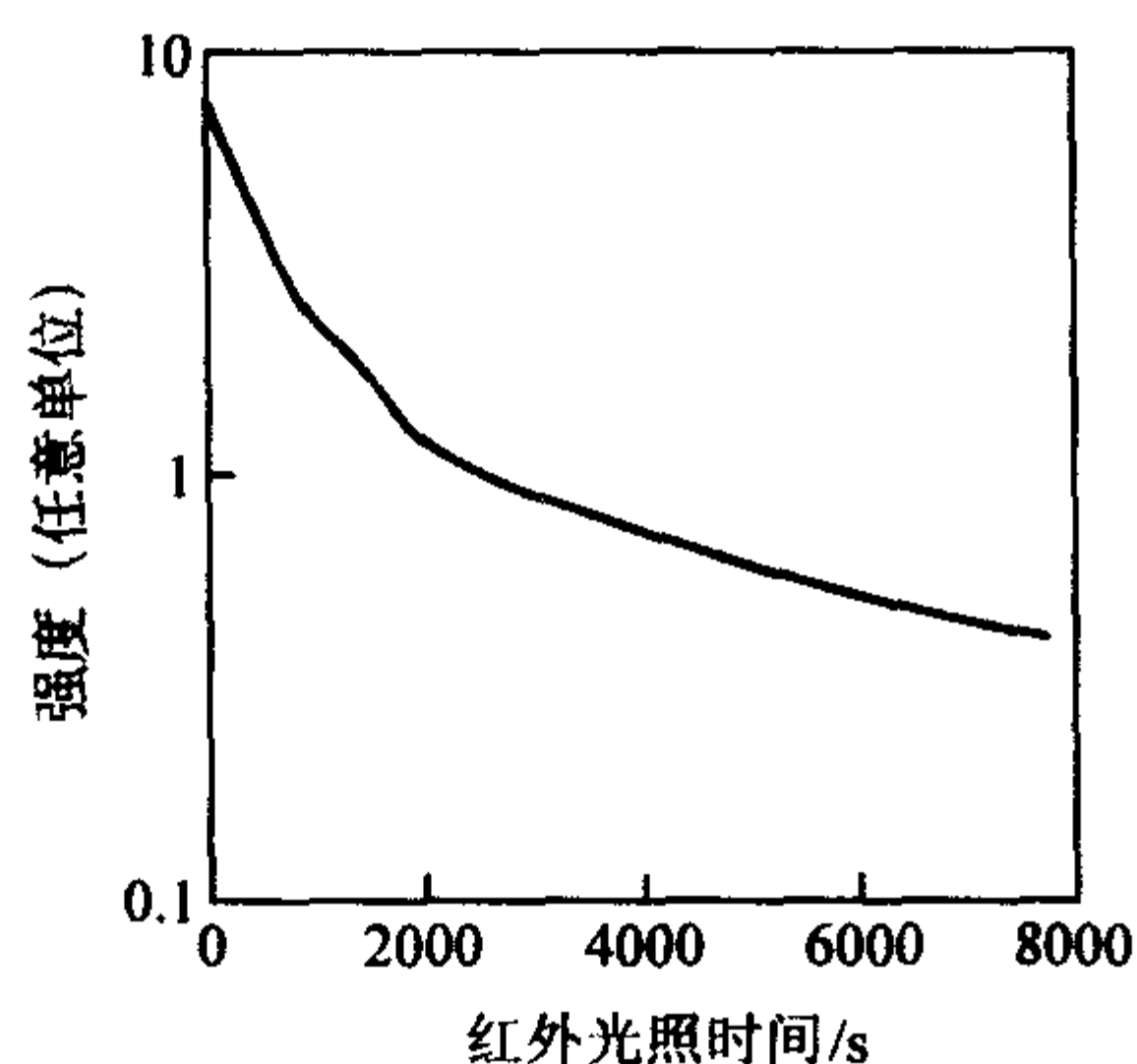


图 8.6-14 SrS (Eu, Sm) PMMA 膜的橙色激励发光强度与红外光照时间的关系

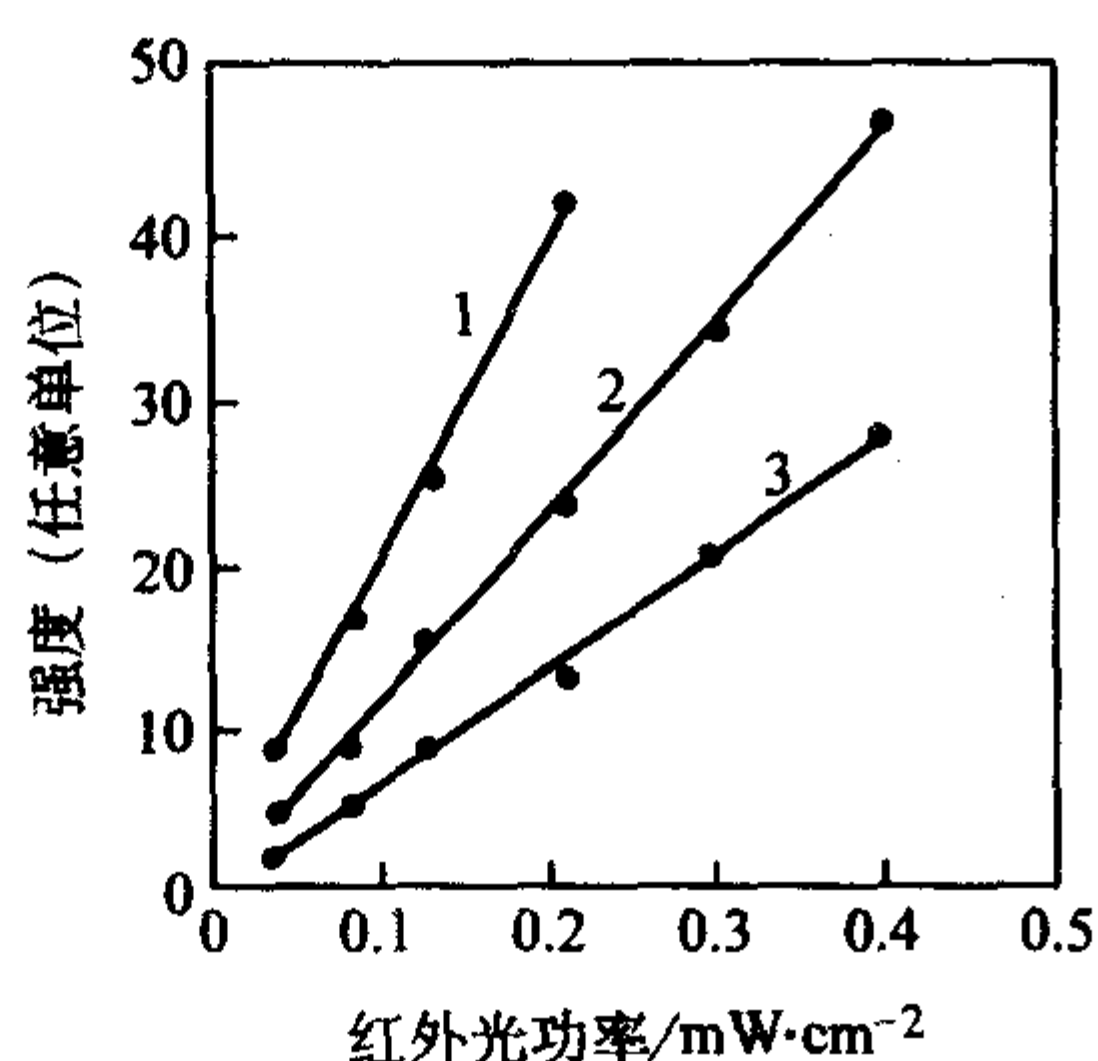


图 8.6-15 SrS (Eu, Sm) PMMA 膜在擦除过程中在不同的俘获电子水平测定的输出光强度与红外光功率的线性关系

1—用红外光 ( $1.1 \mu\text{m}$ , 功率为  $0.4 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) 照射 60 min; 2—照射 210 min; 3—照射 360 min

CaS (Eu, Sm), SrS (Ce, Sm), CaS (Ce, Sm) 三种电子俘获材料也有类似于 SrS (Eu, Sm) 的光存储特性, 详细结果可以参考参考文献。

## 4 电子俘获光存储系统

一般认为电子俘获光存储系统会具有以下优点:

- 1) 写入/擦除速度快。
- 2) 写/擦循环次数没有限制。
- 3) 读/写/擦光能需求小。(每个记录点的写/擦能量为  $1 \mu\text{J}$ , 读出能量更低。)
- 4) 由于电子俘获材料的线性响应范围大, 可进行多进制存储, 可把存储密度提高 3~4 倍。
- 5) 利用不同电子俘获材料频率响应特性的不同, 可发展三维存储, 并把存储密度再提高 4~5 倍。
- 6) 由于探测的信号是材料的发光, 而不是通常的反射光, 由存储表面不平坦引起的噪声可忽略。

以下对电子俘获光存储系统的应用和特性进行分析。

### 4.1 电子俘获光盘驱动器

电子俘获光盘驱动器与现有光存储驱动器有较大的不同。它有两束入射光, 即短波长的写入光和长波长的读出光, 通过加大能量, 后者还可作为擦除光。信号的探测是利用电子俘获光盘发出的橘黄色或红色光, 通过反射镜进入读出探测器中。从电子俘获材料的光学性质可知, 它不能与日常生活中的背景光接触。电子俘获光盘必须放在一个特殊的暗盒内, 驱动器也必须是密封的。

### 4.2 多进制存储

利用电子俘获材料输出光强度与写入光能量呈线性关系、且线性范围大的特点, 可发展多进制存储技术。这样既可提高存储密度, 也是提高写入、读出速率的关键。因为每写或读一个记录点时, 传输的不是一比特数据, 而是多比特数据。

但从实际制备的电子俘获材料写入特性看, 它在低写入能量部分处于不敏感态, 而且在薄膜较薄时, 线性响应范围降低。这些因素一定程度上限制了多进制存储密度的提高。

### 4.3 破坏性读出

电子俘获光盘的突出弱点是存在破坏性读出问题。虽然可以通过增加记录层厚度、写入光能量以及降低读出光能量的办法, 使二进制数据记录点的读出次数超过 100 万次, 但这种方法不能解决多进制存储的破坏性读出问题。

可以说, 目前还没有克服这一问题的根本性办法。Quantex 公司的办法是, 在读出过程中不断进行重写。这一技术在电子计算机中是常用的。电子计算机的随机存储器在几十纳秒内就要对存储内容进行重写。但在电子俘获光存储系统中, 采用重写技术必将加大技术复杂性和驱动器成本。

### 4.4 存储信息的稳定性

从实验中可以看到, 即使电子俘获介质记录的信息一直不读出来, 保存的时间也不到一年。这说明, 电子俘获光盘不适宜于长期保存资料。

从电子俘获材料特性与温度的关系看, 它对温度还是很敏感的。在冬天与夏天温度差超过  $30^\circ\text{C}$  时, 它的发光强度与反应速度将发生较大变化。这一缺点对多进制存储来说特别严重。因此, 电子俘获驱动器必须有恒温系统。

### 4.5 数据传输速率

电子俘获材料对红外光的响应时间 (红外发光上升延



时)很快,小于5 ns,但是红外激励发光的衰减时间达几十纳秒。若要从发光时间上区分两个记录点的数据,当采用二进制存储技术时,数据读出速率小于50 Mbit/s。当采用多进制存储技术时,读出速率可成数倍地提高。还可采用从空间上分辨两个发光记录点的办法,这样可把电子俘获材料对红外光的响应时间作为最小数据点传输间隔时间。若采用二进制存储,数据读出速率可大于200 Mbit/s。但从空间上分辨两个发光记录点的办法在光学设计上会比较复杂。

假如写入和擦除速率只与能量有关的话,电子俘获材料的数据写入和擦除速率可轻易达到100 Mbit/s以上。但是,从对电子俘获光存储机制研究的结果看,情况并不这么简单。在写入和擦除过程中,跃迁到激发态的电子会有相当部分回到基态中,即写入和擦除的量子效率 $\eta_{\text{写}}$ 和 $\eta_{\text{擦}}$ 小于1。激发光很强时,会使大部分电子都激发到高能态,若在电子回到基态时,激发光强已降为零,则最多只有 $\eta_{\text{写}}$ 和 $\eta_{\text{擦}}$ 的电子写入陷阱或读出陷阱。一般而言,写入量子效率较高,所以写入速率几乎就只与写入能量有关。但擦除量子效率很低,所以每个记录点的擦除时间是 $\text{Sm}^{2+}$ 激发态寿命的数倍。要提高擦除速率,就要提高红外读出时的量子效率。

由于电子俘获材料对写入、读出光很灵敏,可以用它进

行高并行数据存储。这样,它的数据传输速率将有一个质的飞跃。

#### 4.6 应用

从上面的讨论中,可看出电子俘获光盘要走向实用化,还存在许多挑战性的问题,如多进制存储问题,破坏性读出问题,存储信息的稳定性问题,数据传输速率问题等。探索更优异的电子俘获材料也是需要特别重视的方面之一。关键是找到适合于电子俘获光盘应用的领域。首先是它在出租性数字音带服务业中的应用。电影公司不希望人们非法录制数字音像制品。电子俘获光盘由于写入的信息会在读出一定次数后自动擦除,是解决非法录制问题的理想选择。其次,电子俘获光盘适用于许多监视摄像系统。在银行,大的商场,仓库,军事基地等重要场所都设置有电视监视仪和摄像机系统进行长时间工作。这些设备都要把记录的资料保存一段时间。若记录资料没有事故内容,过一段时间之后就要把录像带进行擦除,然后再作为空白带重复使用。磁带的重复使用寿命是有限的,要多台摄像机同时年复一年地工作,所需磁带成本也是很高的。而电子俘获光盘的反复使用寿命可认为是无限的,故特别适用于这些场所。

编写:阮昊(中国科学院上海光学精密机械研究所)



## 第7章 光子选通光存储材料

用光谱烧孔 (SHB, spectral hole burning) 的方法, 把频率作为附加的存储因素, 在同一光斑空间上可将存储密度提高两个数量级以上。

固体中各激活中心皆受周围环境的影响, 因此它的格位结构是不同的。这些不同格位的激活中心的中心频率也有差异, 这导致了光谱线廓的非均匀变宽。一个激活中心的吸收光谱线的非均匀变宽是不同格位的激活中心的均匀变宽的叠加。若用线宽远小于非均匀线宽的窄线激光照射时, 与激光频率相同的一小部分激活中心受激发, 并产生光化学和光物理变化。测量其吸收光谱线型时, 会发现在激光线频率处出现一凹陷, 称为光谱烧孔。如果上述光化学或光物理反应可以长时间保存, 则孔也可以长时间保存, 称之为持续光谱烧孔 (PSHB)。在非均匀线形内给定的频率上, 以出现或不出现光谱烧孔分别记作“1”和“0”, 从而进行二进制频域光存储, 如图 8.7-1 所示。持续光谱烧孔材料中非均匀线宽与均匀线宽之比  $R = \Gamma_u / \Gamma_h$  通常远大于 1, 在低温下,  $R$  值可达到  $10^4$  甚至更高。PSHB 提供了除空间维度外的频率维度, 因此 PSHB 光存储将大幅度提高信息存储的密度。

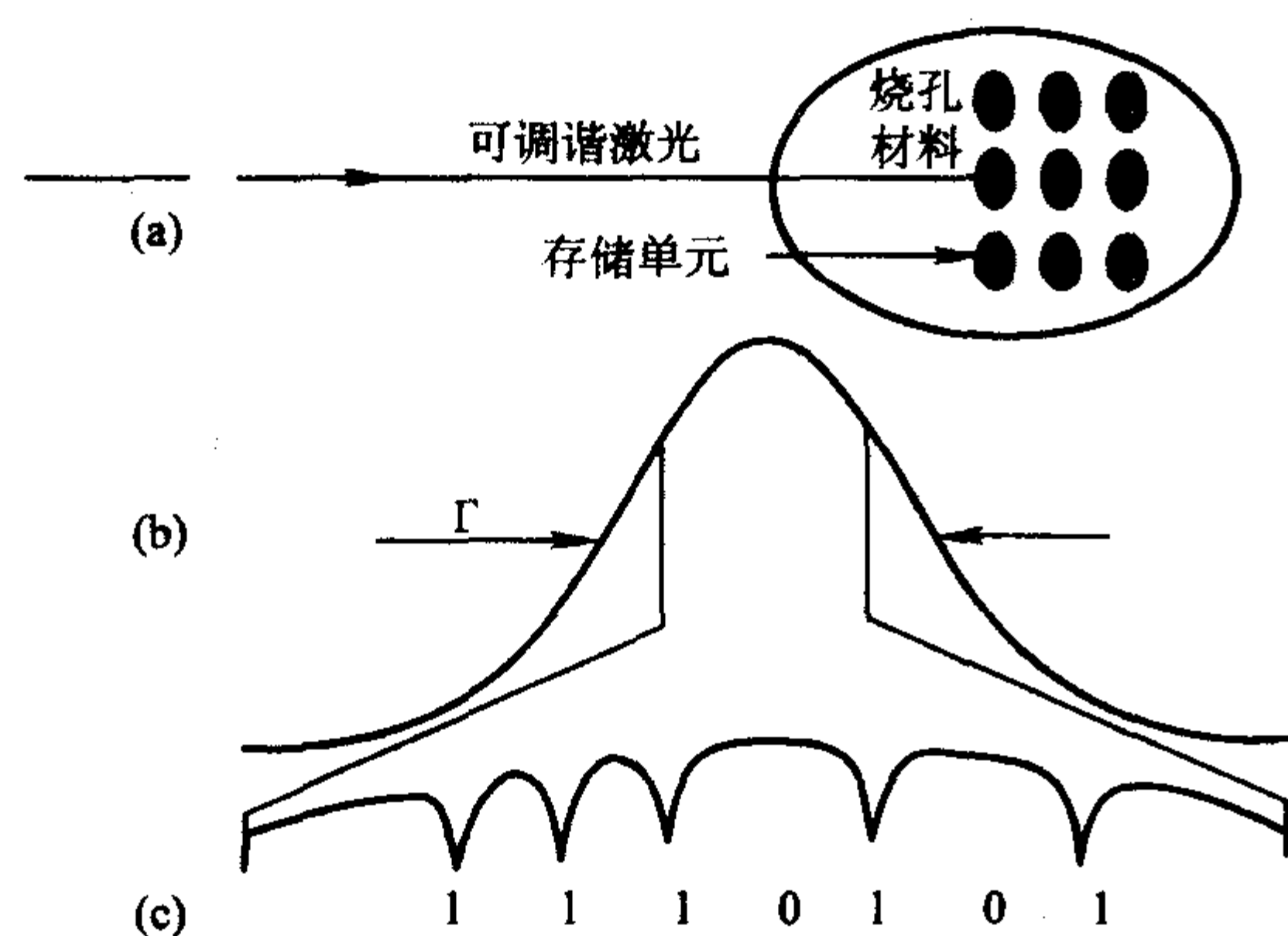


图 8.7-1 光谱烧孔光存储原理图

光谱烧孔可分为单光子光谱烧孔和双光子光谱烧孔两类过程。单光子光谱烧孔如图 8.7-2 (a) 所示, 烧孔过程由一个光子完成。利用单光子烧孔进行光存储时, 调谐激光频率对信息多次读出的结果不可避免地漂白了非均匀线形内各处的中心, 最后破坏写入的信息。因此, 光子选通 (photon gated, PG) 持续光谱烧孔是必须的。光子选通持续光谱烧孔是双光子过程, 如图 8.7-2 (b) 所示, 第一个光子用来选频, 第二个光子用来选通。只有两个光子同时作用才能完成烧孔, 这样仅用选频光多次读出信息时就不会破坏写入的信息。由于光子选通过程对孔的形成加上了阈值, 可以克服单光子烧孔的多次读取数据后引起失真的缺点, 所以目前都采用光子选通烧孔 (PGSHB)。

经过多年的研究, 人们对光子选通光存储的认识不断深入。有一点是十分明确的: 材料是光子选通光存储的关键。光子选通光存储材料分为无机材料和有机材料, 下面分别予以介绍。

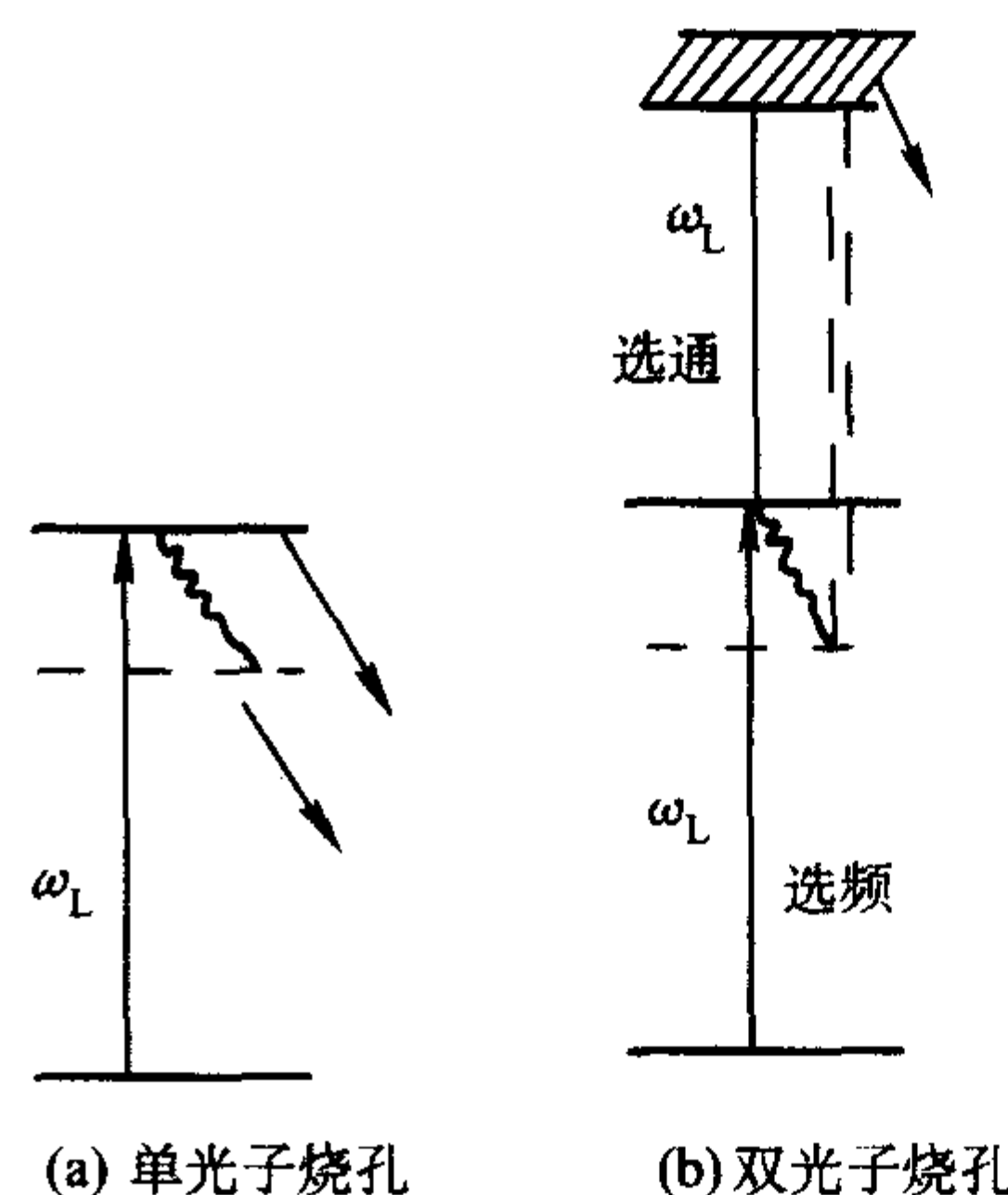


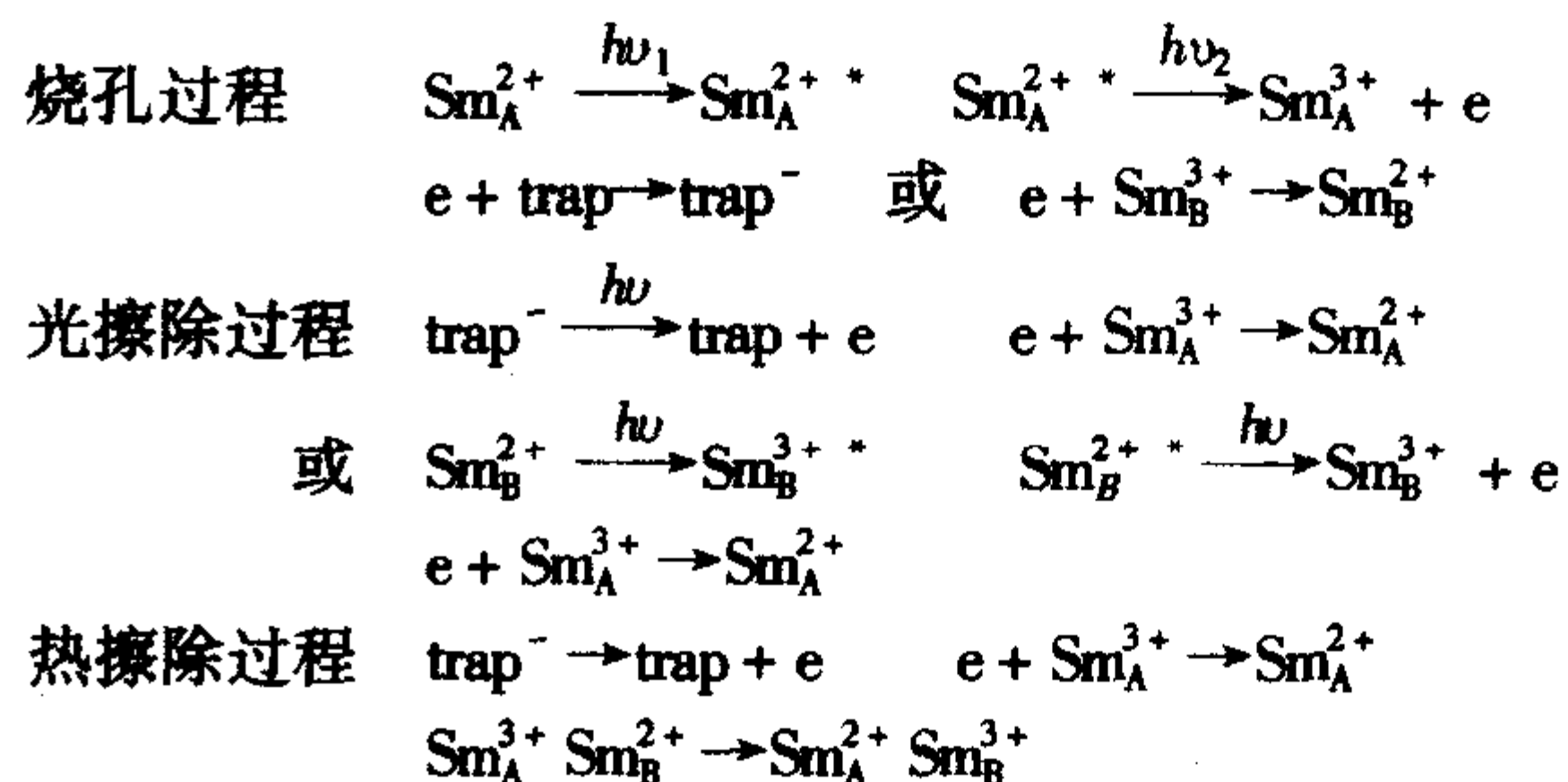
图 8.7-2 单光子烧孔和双光子烧孔示意图

### 1 无机材料

#### 1.1 $\text{Sm}^{2+}$ 掺杂 PGSHB 无机材料体系

1985 年, Macfarlane 等首先报道了稀土掺杂材料  $\text{BaFCl}:\text{Sm}^{2+}$  中的光子选通光谱烧孔。1988 虞家琪等提出了在  $\text{BaFCl}$  中引入  $\text{Br}^-$  以增加非均匀线宽从而提高烧孔温度的思想, 并在 1989 年成功地制备出  $\text{BaFC}_{10.5}\text{Br}_{0.5}:\text{Sm}^{2+}$  混晶材料, 首先实现了液氮温度的光子选通 PSHB。随后, 系统研究了混晶体系  $\text{M}_y\text{M}'_{1-y}\text{FCl}_x\text{Br}_{1-x}:\text{Sm}^{2+}$  ( $\text{M}, \text{M}' = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ;  $x, y \in [0, 1]$ ) 的光谱烧孔性质, 1994 年在  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}:\text{Sm}^{2+}$  中实现了室温下的光子选通永久性光谱烧孔。

$\text{Sm}^{2+}$  掺杂 PGSHB 无机体系的基本材料是碱土金属卤化物  $\text{MX}_n$ , 采用改变不同的阳离子和阴离子的方法可以使材料的光谱非均匀变宽增大, 例如  $\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$  等,  $\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$  等。 $\text{Sm}^{2+}$  掺杂的 PGSHB 材料中,  $\text{Sm}^{2+}$  的能级和光谱烧孔的跃迁过程如图 8.7-3 所示。首先激发的激光  $\lambda_1$  使电子从基态  $7\text{F}_0$  激发到亚稳态  $5\text{D}_{0,1,2}$ 。由此用激光再激发至光电离态, 被电离的电子由  $\text{Sm}^{2+}$  或其他陷阱俘获。两种陷阱的烧孔和擦除过程可用下列反应式表示。



式中 \* 表示激发态, A 和 B 分别表示烧孔处和非均匀线形内的离子。

在进行选择激发或光谱烧孔时, 用可调谐的染料激光作为光源。在选择激发  $\text{Sm}^{2+}$  的  $7\text{F}_0 \rightarrow 5\text{D}_2$  跃迁时用可调谐的 PDL-2 型染料激光作为光源, 所用染料是罗丹明 6G, 激光调谐范围是 550 ~ 580 nm, 输出激光线宽为 0.12/cm; 在选择激发  $7\text{F}_0 \rightarrow 5\text{D}_1$  跃迁时用可调谐的 FL2000 型染料激光作为光源,



所用染料是 DCM, 激光调谐范围是 620 ~ 640 nm, 输出激光线宽为 1.5/cm。泵浦光源是 DCR22A 型 Nd:YAG 输出的 1 064 nm 激光的 532 nm 二倍频光, 脉宽 10 ns, 重复频率在 1 ~ 20 Hz 可调。在  $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$  跃迁进行烧孔时, 烧孔波长在 560 nm 附近, 烧孔光同时又起选通作用, 因此, 烧孔是相同光子的双光子过程。第一个光子把  $\text{Sm}^{2+}$  的电子从基态  $^7F_0$  激发到激发态  $^5D_2$ , 随后, 第二个光子把  $^5D_2$  上的电子激发到导带使  $\text{S}_{\text{m}}^{2+}$  离化, 释放的电子被陷阱俘获。在  $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$  跃迁进行烧孔时, 烧孔波长在 630 nm 附近, 同时用 570 nm 光作为选通光, 因此, 烧孔是不同光子的双光子过程。光谱孔用激发光谱法探测, 探测时, 用 D330 单色仪监测某一跃迁的荧光, 同时在烧孔跃迁  $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$  或  $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$  范围扫描。测量非选择激发荧光光谱时, 用 NRG-90 型氮分子激光器输出的脉宽为 10 ns 的 337.1 nm 激光作为激发光源或用 PDL-2 型染料激光器输出的 570 nm 光作为激发光源。荧光由 Spex-1403 型双光栅单色仪分光。光信号经光电倍增管变成电信号, 再由 Boxcar 平均放大, 最后由微机进行数据处理。设置 Boxcar 在样品被激发后 50  $\mu\text{s}$  取样, 取样时间 5  $\mu\text{s}$ 。样品是  $\text{BaFCl}_x\text{Br}_{1-x}: 1\% \text{Sm}^{2+}$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.8, 1$ )。样品置于氮气循环的低温装置中, 温度在 15 K 到室温区间可调。

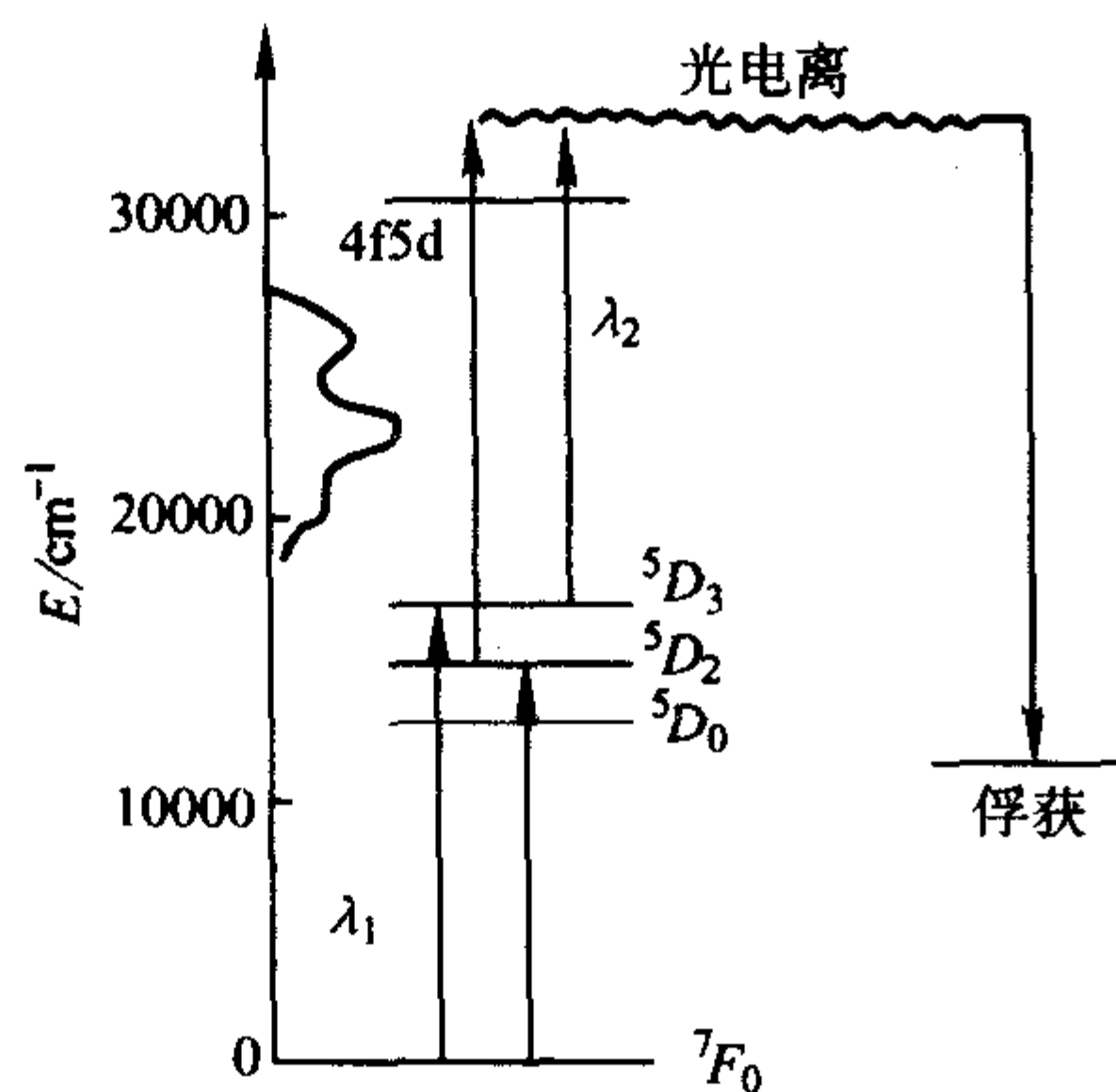


图 8.7-3 PGSHB 材料中  $\text{Sm}^{2+}$  的能级和光谱烧孔的跃迁过程示意图

在液氮温度下用调谐在 630 nm 附近线宽为 1 MHz 的环形染料激光器激光输出作为烧孔光, 烧孔跃迁为  $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ , 用氩离子激光器的 514.5 nm 激光作选通光进行了光子选通光谱烧孔。图 8.7-4a) 是 2.2 K 下烧孔光 (630 nm, 4 mW) 和选通光 (514.5 nm, 18.4 mW) 共同作用 100 s 出现的孔。孔的半高宽为 44.1 MHz。即使两个孔之间相隔 5 个孔的宽度, 在 26/cm 非均匀线形内也可以烧出 3000 个孔。与  $\text{BaFCl}:\text{Sm}^{2+}$  比较, 这种材料的非均匀线宽增加了 60 倍而均匀线宽只增加了 2 倍。可见采用混晶体系是提高非均匀线宽与均匀线宽之比的正确途径。在 77 K 下进行了光谱烧孔实验, 烧孔跃迁为  $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ 。用 YAG 激光器的二次谐波泵浦可调谐染料激光器 (波长 560 nm 左右, 线宽 0.2  $\text{cm}^{-1}$ ) 作为烧孔光源, 液氮中的样品激发浸泡 5 min。然后, 将激光减弱并在烧孔波长附近调谐, 监测  $^5D_1 \rightarrow ^7F_0$  发射, 在激发光谱中得到了半高宽为 1.14/cm 的孔 (图 8.7-4b)。在这个实验中, 由于  $^5D_2$  能级位置较高, 被激发到这个能级上的电子有可能从激光中再吸收一个光子跃迁到导带, 使二价钐, 一束激光同时起烧孔光和选通光的作用。图 8.7-4c) 是  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}:\text{Sm}^{2+}$  的室温光谱烧孔, 烧孔跃迁为  $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ 。监测  $^5D_1 \rightarrow ^7F_0$  发射, 在激发光谱中得到半高宽为 7/cm 的孔。

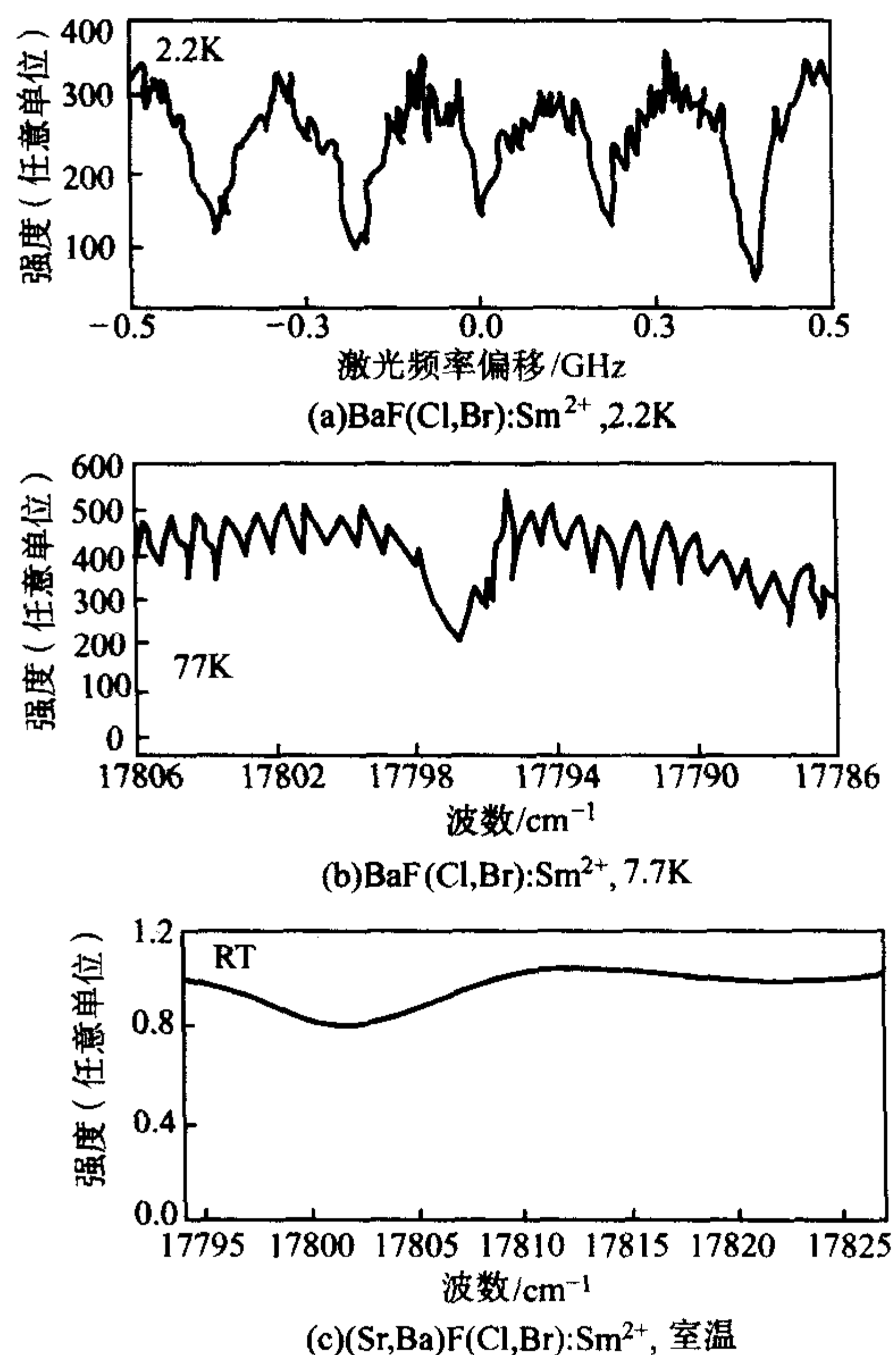


图 8.7-4 无机材料的光子选通光谱烧孔

$\text{M}_y\text{M}'_{1-y}\text{FCl}_x\text{Br}_{1-x}:\text{Sm}^{2+}$  体系的荧光光谱表明,  $\text{Sm}^{2+} ^5D_1 \rightarrow ^7F_0$  跃迁的非均匀线宽和谱线的峰值位置随材料组分和组成的不同而有所变化, 当  $x = 0.5$  和  $y = 0.5$  时, 非均匀宽度达到最大值 40/cm。据此, 选择  $x = 0.5$  和  $y = 0.5$  的材料, 并利用不同组成所产生的谱线移动, 通过混合几种不同组成的材料, 进一步增加了非均匀宽度。所用具体材料是:  $\text{BaFCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}:\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}:\text{Sm}^{2+}$  和  $\text{Sr}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{FCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}:\text{Sm}^{2+}$ 。混合后, 非均匀宽度为 70/cm, 为室温多重烧孔提供了更大的空间。在 630 nm 附近调谐激光激发  $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$  跃迁进行光谱烧孔, 同时用 570 nm 光作为选通光, 监测  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  荧光用激发光谱法探测孔, 室温下在混合材料中  $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$  跃迁了三个孔, 如图 8.7-5 所示。孔在室温下具有良好的稳定性, 孔在室温下保持 15 h 后没有观察到变浅现象。

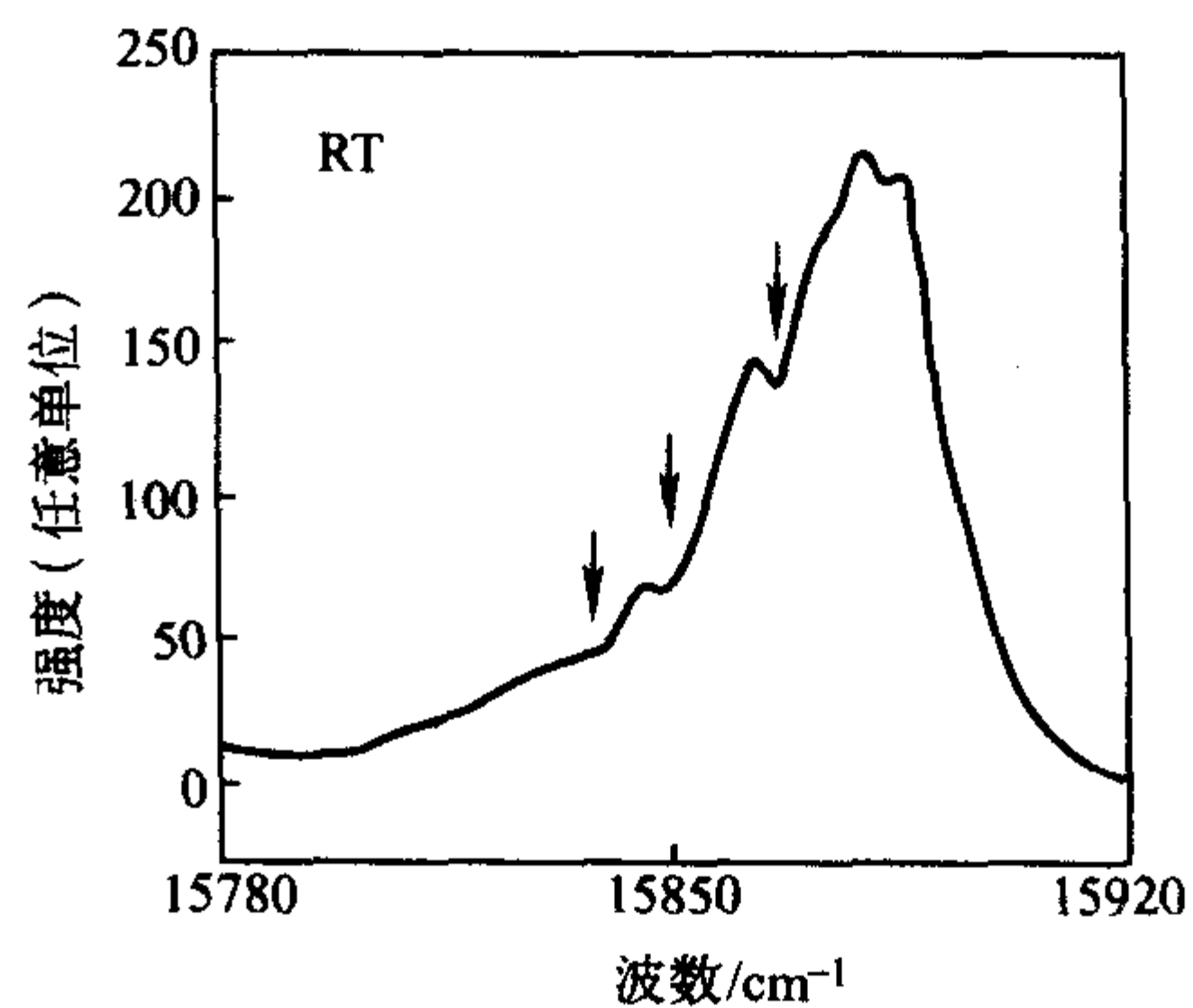


图 8.7-5 室温下在混合材料中  $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$  跃迁的三个孔

$\text{Sm}^{2+}$  在其他无机基质中, 如  $\text{BaSr}(\text{SO}_4)$ 、氟化物玻璃等也可观察到光谱烧孔现象。



1.2  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂玻璃体系

另外一类用于 PSHB 的无机材料体系是  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂玻璃体系。例如  $15\text{TiO}_2\text{-}85\text{SiO}_2$  掺杂 1% 的  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 。图 8.7-6 和图 8.7-7 给出了该玻璃体系的激发与发射光谱。

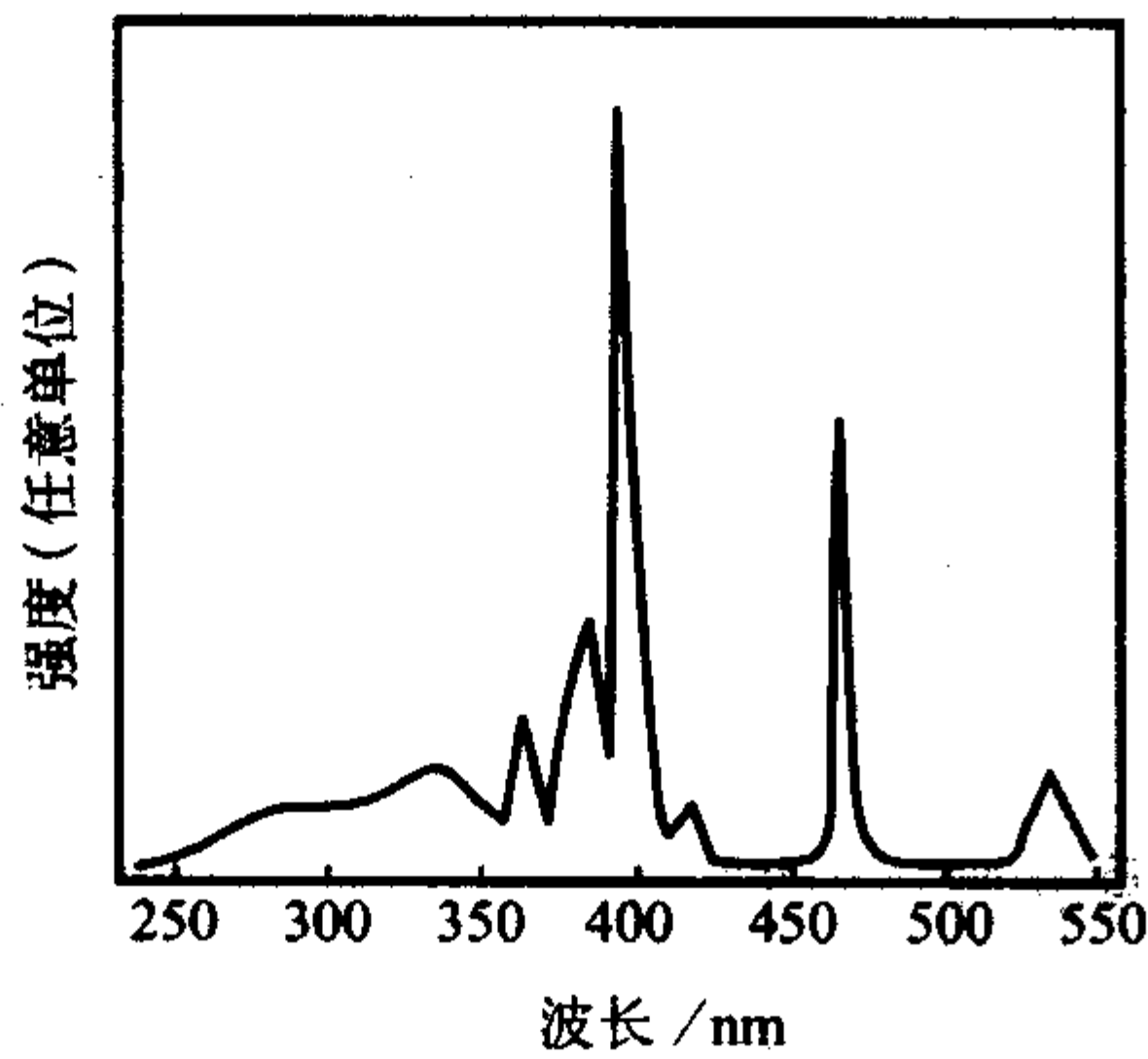


图 8.7-6  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂  $15\text{TiO}_2\text{-}85\text{SiO}_2$  玻璃的激发谱

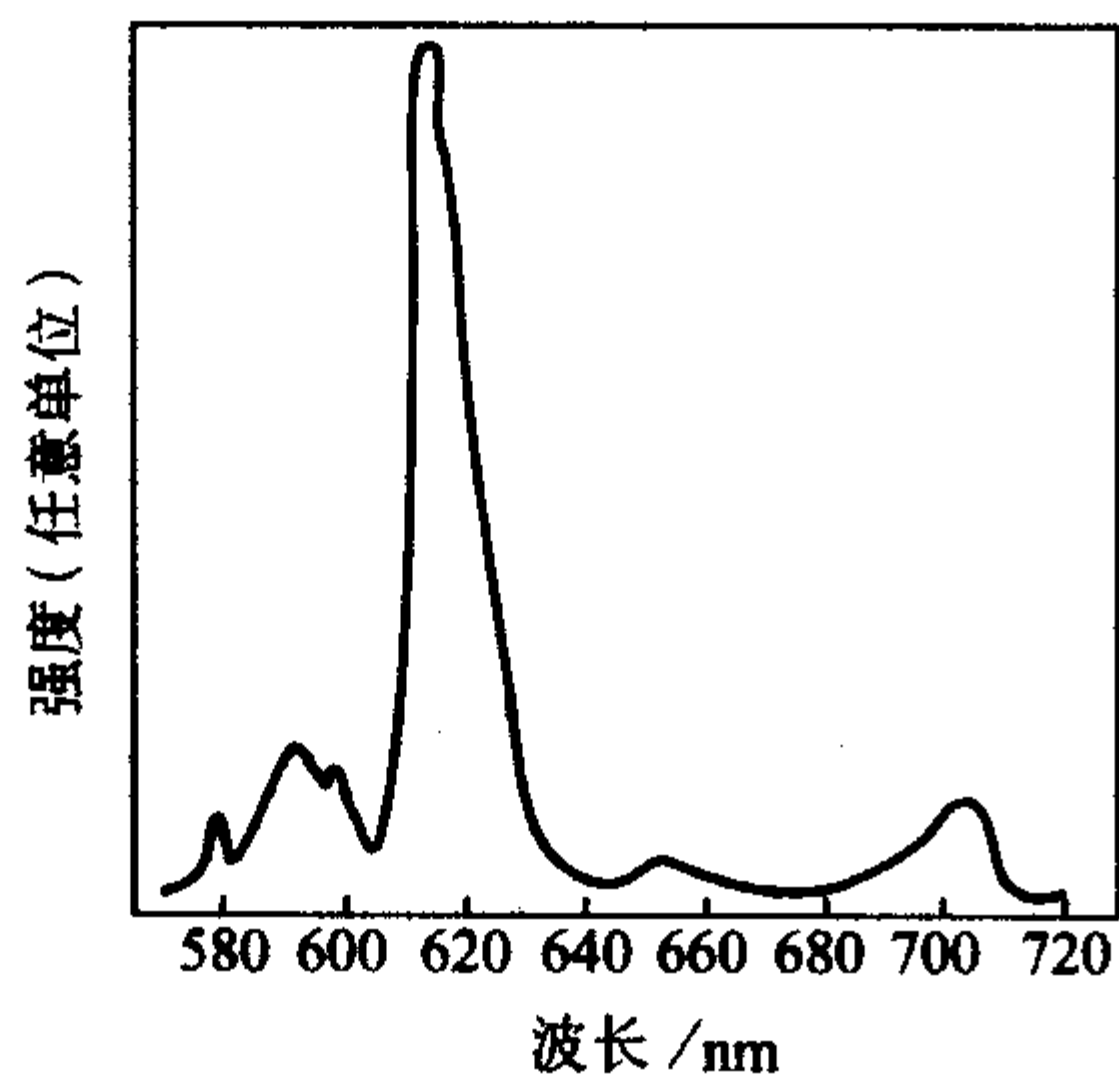


图 8.7-7  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂  $15\text{TiO}_2\text{-}85\text{SiO}_2$  玻璃的发射谱

当烧孔时间为 30 min，烧孔激光波数为  $17\,260/\text{cm}$  时，测量  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$  的激发光谱，检测  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  发光，图 8.7-8 给出了在 8 K 温度下，烧孔前后光谱的变化，烧孔深度为 24%，宽度为  $1.7/\text{cm}$ 。图 8.7-9 给出了该玻璃的多孔谱图。

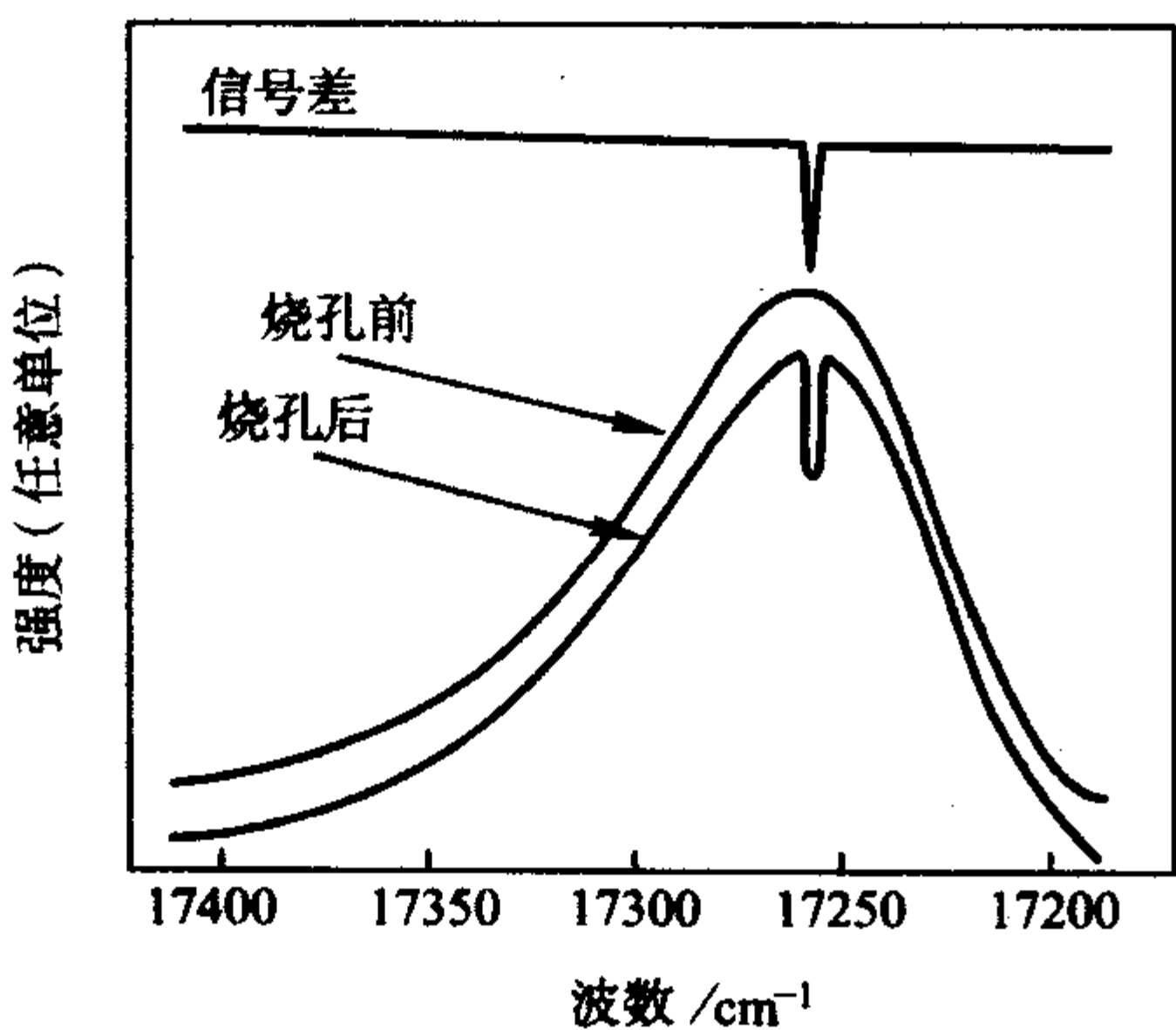


图 8.7-8 烧孔前后玻璃中  $\text{Eu}^{2+}$  的  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$  跃迁激发谱和两者的信号差 (upper)  
烧孔温度为 8 K，烧孔激光波数为  $17\,260/\text{cm}$ ，  
烧孔时间为 30 min，功率为 560 mW

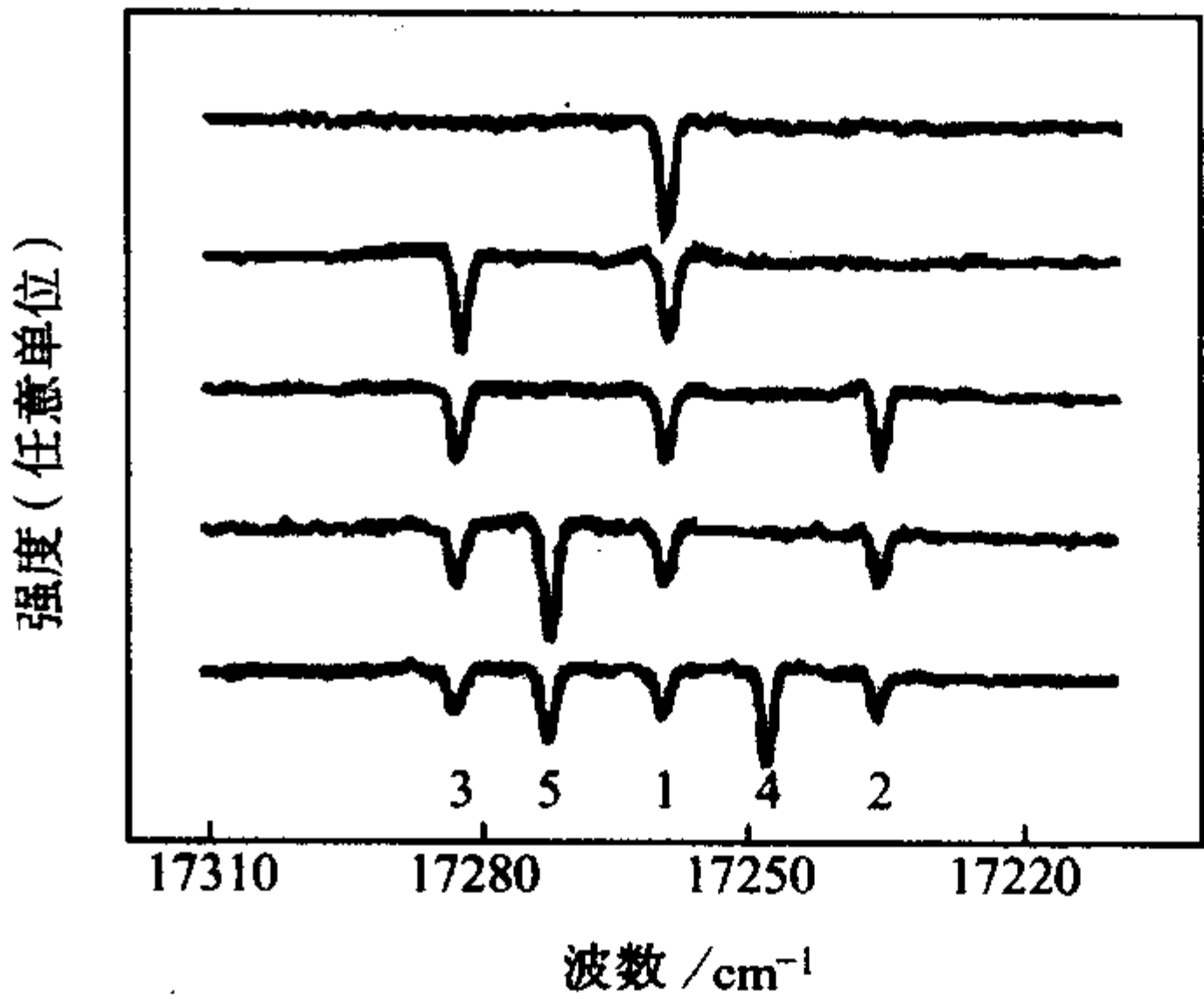


图 8.7-9  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂玻璃的多孔谱图

2 有机材料

2.1 卟啉类化合物

四苯并卟啉 TPTBP 及其衍生物是一类含  $18\pi$  电子的大环芳香化合物，作为一类新型光敏性分子，在包括永久性光谱烧孔及非线性光学材料等光功能材料方面显示出很好的应用前景。1987 年 T.P.Center 等选择 meso-四对甲基苯四苯并卟啉锌作为电子给体，氯仿作为电子受体，分散在聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 中，利用光诱导电子转移反应，在 1.4 K 实现了频域光子选通永久性光谱烧孔实验，为用有机分子制成超高密度 ( $10^{11} \text{ bit}/\text{cm}^2$ ) 信息存储材料开辟了新途径。

四苯并卟啉及其衍生物作为电子给体的能级及其光谱烧孔原理如图 8.7-10 所示。波长为  $\lambda_1$  的烧孔激光将电子由基态激发到单线态  $S_1$ ，通过无辐射跃迁弛豫到三线态  $T_1$ ，波长为  $\lambda_2$  的选通光将电子由  $T_1$  激发到更高的激发态  $T_n$ ，将电子转移给受体，以完成选通光谱烧孔。因此，烧孔和选通光的波长以及由  $S_1$  到  $T_1$  的无辐射跃迁的效率应有由给体所决定，改变卟啉类化合物的中心金属 (M) 以及取代基团 (R) 可以改变上述性质。表 8.7-1 给出了四苯并卟啉锌及其衍生物的基本光物理参数。

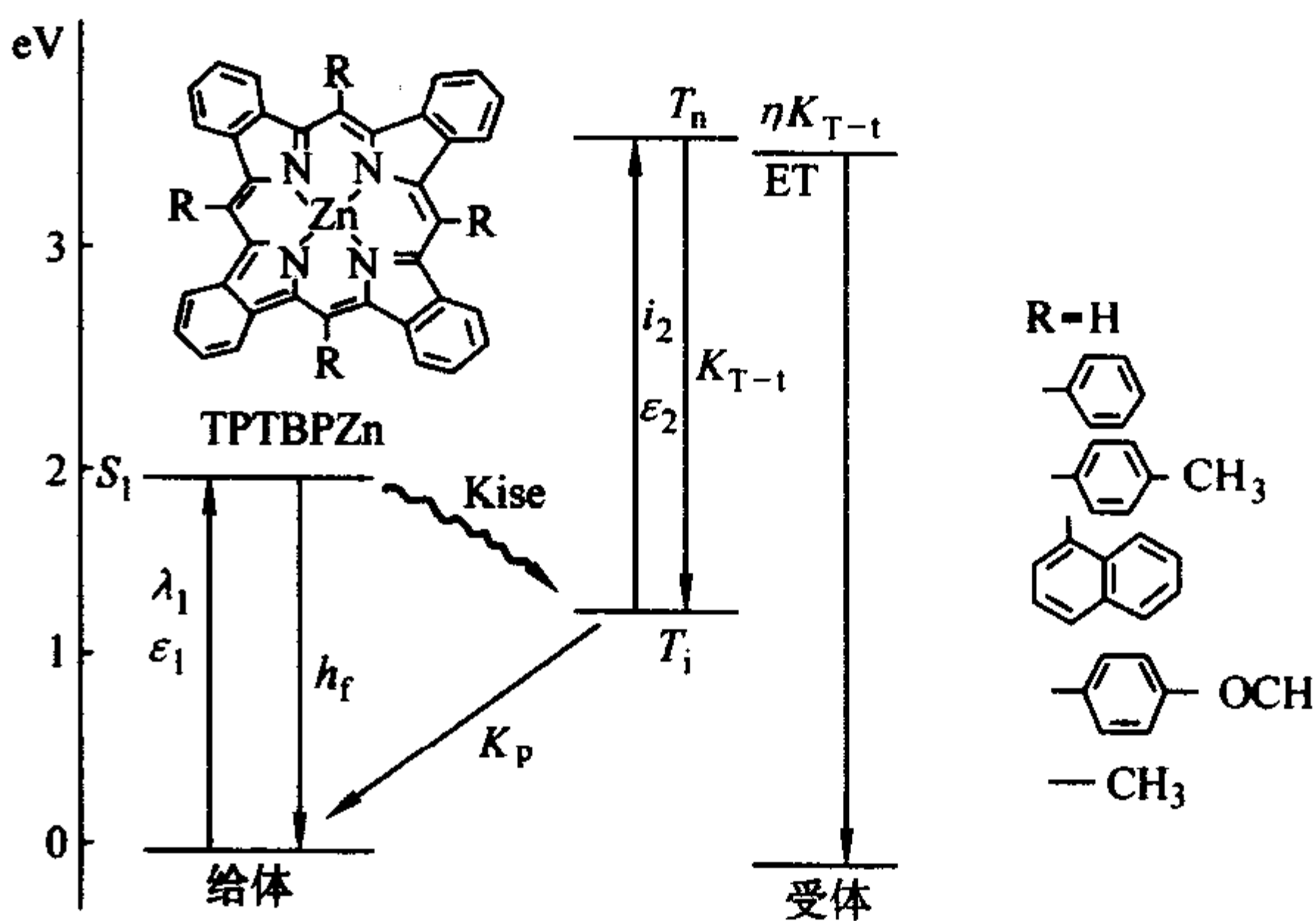


图 8.7-10 TPTBPZn/AC/PMMA 体系光子选通光谱烧孔原理

表 8.7-1 四苯并卟啉锌及其衍生物的基本光物理参数

| 化合物     | $\lambda_{1\text{max}} (^7\text{F}_0 \leftarrow ^5\text{D}_0) \tau_s$<br>/nm | $\lambda_{2\text{max}} (T_n \leftarrow T_1) \tau_T$<br>/nm |
|---------|--|--|
| TPP-Me  | 647  | 450  |
| TPP-OMe | 648  | 434  |



续表 8.7-1

| 化合物           | $\lambda_{1\max} (S_1 \leftarrow S_0) \tau_s$<br>/nm | $\lambda_{2\max} (T_M \leftarrow T_1) \tau_T$<br>/nm |
|---------------|--|--|
| (TPP-Me) Zn   | 584  | 470  |
| TBPZn         | 625  | 488  |
| TMTBPZn       | 625  | 488  |
| TNTBPZn       | 626  | 488  |
| TOTBPZn       | 627  | 488  |
| TPTBPZn       | 627  | 488  |
| TTTBPZn (Tzt) | 627 4ns  | 488 39ms   |

注：在室温下的氯仿溶液中测定。

H.Suzuki 和 N.Kishii 等用 meso-四苯并卟啉作为电子给体，选择不同的含卤素的烃类化合物作为电子受体也实现了永久性烧孔。王夺元等报道了用 meso-甲基四苯并卟啉锌作为电子给体（基本光物理参数见表 8.7-2），选择不含卤素的芳腈作为电子受体，成功地获得了一个高效光子选通永久性光谱烧孔的新体系，并应用混合的 meso-甲基四苯并卟啉系进一步增大了材料的有效非均匀线宽，为提高材料的存储密度提供了新的可能性。

图 8.7-11 给出  $ZnP_2TBP/DCB/PMMA$  在 20 K 的低温下，单光子烧孔和光子选通光谱烧孔结果的比较。在单光子烧孔的条件下，烧孔功率密度为  $P_1 = 8 \mu W/cm^2$ ，烧孔持续时间为 6 min 时，没有可检测的光谱孔产生（图 8.7-11a）当同时再增加  $P_2 = 64 mW/cm^2$  的选通光照射 6 min 时，则检测出  $\Delta T/T_i = 16\%$ ，孔宽为 0.1 nm 的光谱孔（图 8.7-11b）；若增

表 8.7-2 meso-甲基四苯并卟啉锌的基本光物理参数（CHCl<sub>3</sub> 溶液）

| Zn-P <sub>n</sub> TBP | S <sub>0</sub>      |                         |                     |                         | S <sub>1</sub>      |                         | T <sub>1</sub> (77 K) |                         |
|-----------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|
|                       | Q (0.0)             |                         | Soret 带             |                         | $\lambda_{\max}/nm$ | $E_s/kJ \cdot mol^{-1}$ | $\lambda_{\max}/nm$   | $E_T/kJ \cdot mol^{-1}$ |
|                       | $\lambda_{\max}/nm$ | $E_0/kJ \cdot mol^{-1}$ | $\lambda_{\max}/nm$ | $E_0/kJ \cdot mol^{-1}$ |                     |                         |                       |                         |
| Zn-P <sub>1</sub> TBP | 630.0               | 189.9                   | 432                 | 276.9                   | 634.0               | 188.6                   | 804                   | 148.8                   |
| Zn-P <sub>2</sub> TBP | 635.0               | 188.4                   | 435                 | 275.0                   | 638.0               | 187.5                   | 805                   | 148.6                   |
| Zn-P <sub>3</sub> TBP | 640.0               | 186.9                   | 446                 | 268.2                   | 649.0               | 184.3                   | 810                   | 147.7                   |
| Zn-P <sub>4</sub> TBP | 654.0               | 182.9                   | 464                 | 257.8                   | 659.7               | 181.3                   | 817                   | 146.4                   |

加烧孔功率密度，使  $P_1 = 32 \mu W/cm^2$ ，照射 6 min，只获得  $\Delta T/T_i = 2.8\%$ （图 8.7-11c）、孔宽为 0.2 nm 的浅孔，若同时再增加  $P_2 = 64 mW/cm^2$  的选通光，照射 6 min，可得到  $\Delta T/T_i = 23\%$ 、孔宽为 0.1 nm 的光谱孔（图 8.7-11d），显示出  $ZnP_2TBP/DCB/PMMA$  在 20 K 的光谱烧孔具有光子选通特性。这一结果同该系在 4.2 K 进行光子选通光谱烧孔的结果相类似，所不同的是光谱孔明显增宽。

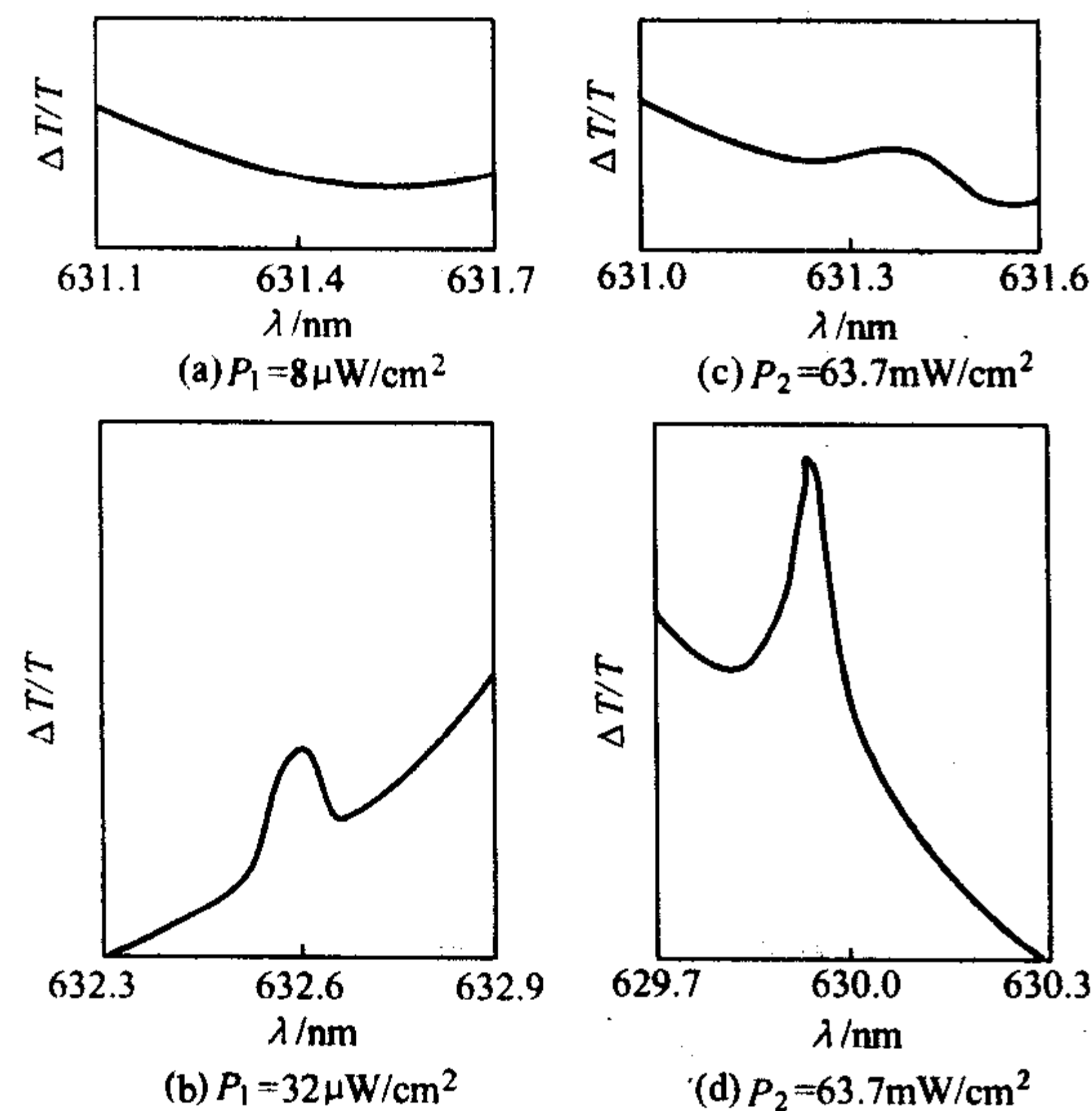


图 8.7-11  $ZnP_2TBP/DCB/PMMA$  体系的光子选通光谱烧孔特性

表 8.7-3 列举了四种给体分子同芳腈作为电子受体构成体系的光子选通光谱烧孔特性。

表 8.7-3 几种有机光子选通体系的光谱烧孔特性

| 给体分子    | $\lambda_1$<br>/nm | $P_1$<br>/ $\mu W$ | $P_2$<br>/mW | $(\Delta T/T_i)$<br>/% | FWHM<br>/nm | G    |
|---------|--------------------|--------------------|--------------|------------------------|-------------|------|
| TBPZn   | 623.10             | 4.0                | 21           | 22                     | 0.107       |      |
|         | 627.80             | 4.0                | 21           | 27                     | 0.045       |      |
|         | 628.20             | 4.0                | 0            | 0                      | 0           |      |
|         | 630.00             | 4.0                | 21           | 29                     | 0.040       |      |
|         | 635.30             | 4.0                | 21           | 8                      | 0.050       |      |
| TPTBPZn | 623.25             | 4.0                | 21           | 62                     | 0.056       | 9.4  |
|         | 627.85             | 4.0                | 0            | 0                      | 0           |      |
|         | 627.85             | 4.0                | 21           | 228                    | 0.057       |      |
|         | 630.05             | 4.0                | 21           | 124                    | 0.035       |      |
|         | 635.35             | 4.0                | 21           | 19                     | 0.038       |      |
|         | 630.15             | 21.0               | 0            | 11                     | —           |      |
|         | 630.45             | 21.0               | 16           | 103                    | 0.079       |      |
| Tzt     | 623.80             | 4.0                | 21           | 23                     | 0.030       | 11.8 |
|         | 627.80             | 4.0                | 21           | 121                    | 0.035       |      |
|         | 635.00             | 4.0                | 21           | 24                     | 0.030       |      |
|         | 630.05             | 4.0                | 21           | 133                    | 0.034       |      |
|         | 630.00             | 7.6                | 0            | 0                      | 0           |      |
|         | 630.20             | 19.0               | 0            | 10                     | —           |      |
|         | 629.80             | 19.0               | 16           | 118                    | 0.077       |      |
| TNTBPZn | 623.10             | 4.0                | 21           | 74                     | 0.064       | 11.0 |
|         | 627.80             | 4.0                | 21           | 100                    | 0.045       |      |
|         | 630.00             | 4.0                | 21           | 71                     | 0.041       |      |
|         | 635.20             | 4.0                | 21           | 46                     | 0.056       |      |
|         | 630.25             | 21.0               | 0            | 17                     | —           |      |
|         | 630.60             | 21.0               | 16           | 77                     | 0.071       |      |

注：烧孔时间均为 2 min，烧孔温度为 4.3 K。



2.2 有机聚合物

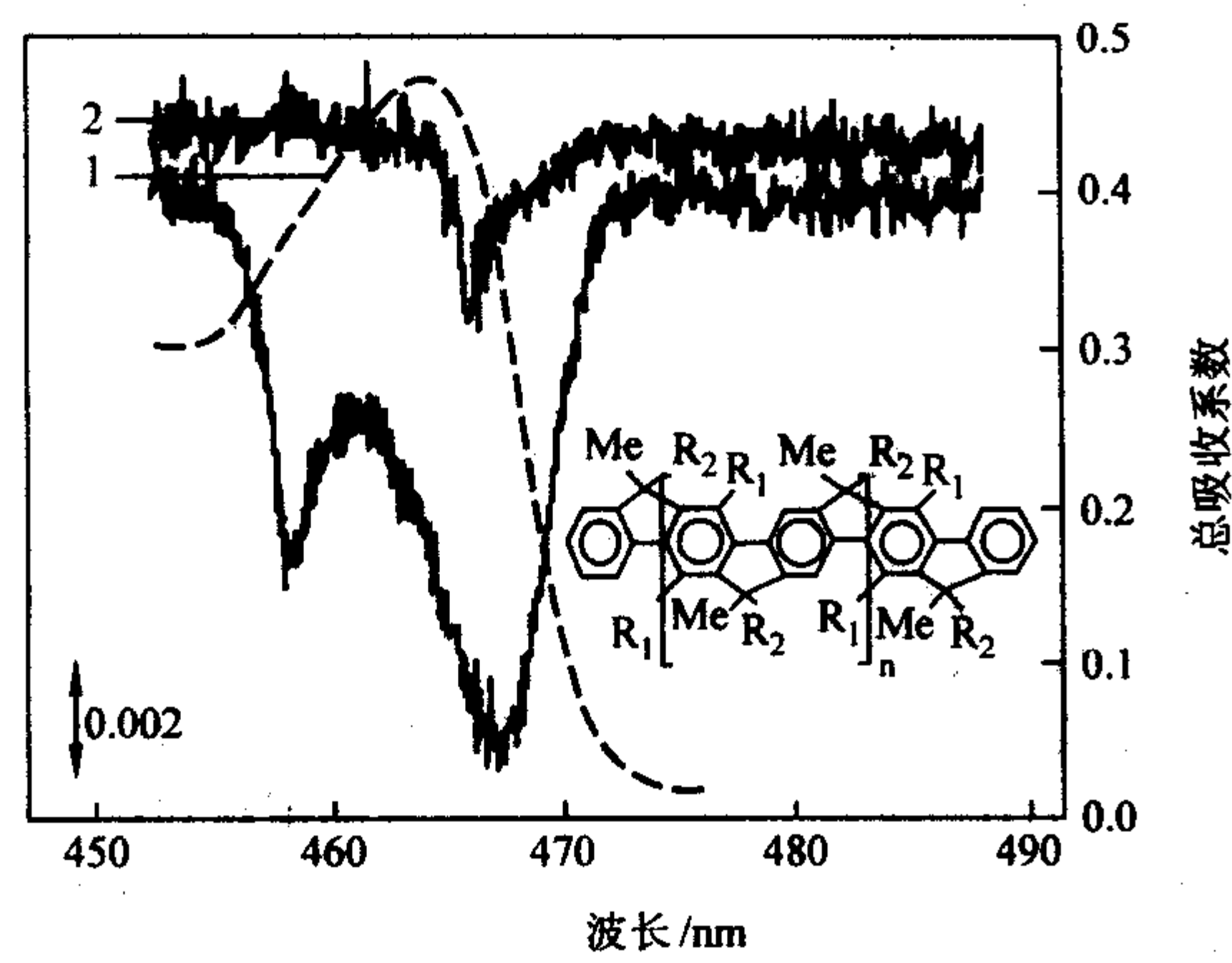


图 8.7-12 用两种烧孔波长 (1—458 nm, 2—466 nm) 在 4.2 K 温度下对 MeLPPP 的 MTHF 溶液 (浓度为  $c = 10^{-7}$ , 质量分数) 的吸收谱进行持续光谱烧孔的变化  
功率密度  $P = 10 \text{ mW/cm}^2$ , 烧孔时间  $t = 10 \text{ min}$

2005 年, Romanovskii 报道了一类共轭聚合物的光谱烧孔特性, 所选化合物为 methyl-substituted poly (paraphenylene) (MeLPPP)。用 458 nm、466 nm 或 473 nm 的激光进行烧孔, 图 8.7-12 给出了用波长为 458 nm 和 466 nm 的激光辐照后 MeLPPP 吸收光谱的变化。

目前光谱烧孔存储技术还处于实验室阶段。光子选通光谱烧孔存储技术要获得实际应用, 还必须提高工作温度, 增长存储时间。因此, 寻找能够在室温下实现烧孔并长期保存的光子选通光存储材料是研究的重点。

编写: 马文波 (中国科学院上海光学精密机械研究所)  
吴谊群 (中国科学院上海光学精密机械研究所)



## 第8章 双光子吸收光存储材料

现代社会是信息社会，飞速发展的信息技术产生了大量的信息，需要处理和存储的数据正以指数形式增长。在衍射效应的制约下，光存储点的尺寸大约只能降到光波波长的一半，限制了存储密度的进一步提高，传统的二维光存储几乎达到了这一极限。1989年，美国科学家 Rentzepis 提出了用双光子吸收的方法实现三维光存储，存储密度高达  $10^{12}$  bit/cm<sup>3</sup>。这种方法主要是在现有二维光盘的基础上将数据存储扩展到三维空间，保持了现有光盘系统的基本特点，易于操作。与单光子记录相比，双光子存储记录点较小，可提高面存储密度。利用双光子过程可实现多层光存储系统，其记录容量可以提高2~4个数量级。

双光子吸收就是在强激光场作用下，分子通过一个虚中间态同时吸收两个光子而到达激发态的过程，其跃迁概率与入射光强的平方成正比。与通常的单光子吸收相比，它主要具有两个突出特点：①由于到达激发态所需的光子能量为单光子吸收所需能量的一半，因此可用红外或近红外激光作为光源，提高在吸收材料中的穿透力，实现在材料的深层进行观察；②由于双光子吸收与入射光强的平方成正比，双光子吸收过程被紧紧地局域在焦点附近的很小区域（体积数量级为  $\lambda^3$ ），如此小的有效作用体积不仅使双光子过程具有极其优越的空间分辨率和空间选择性，而且随后发生的诸如荧光或光化学反应过程都被局域在这个极小的体积范围中，如图8.8-1所示。

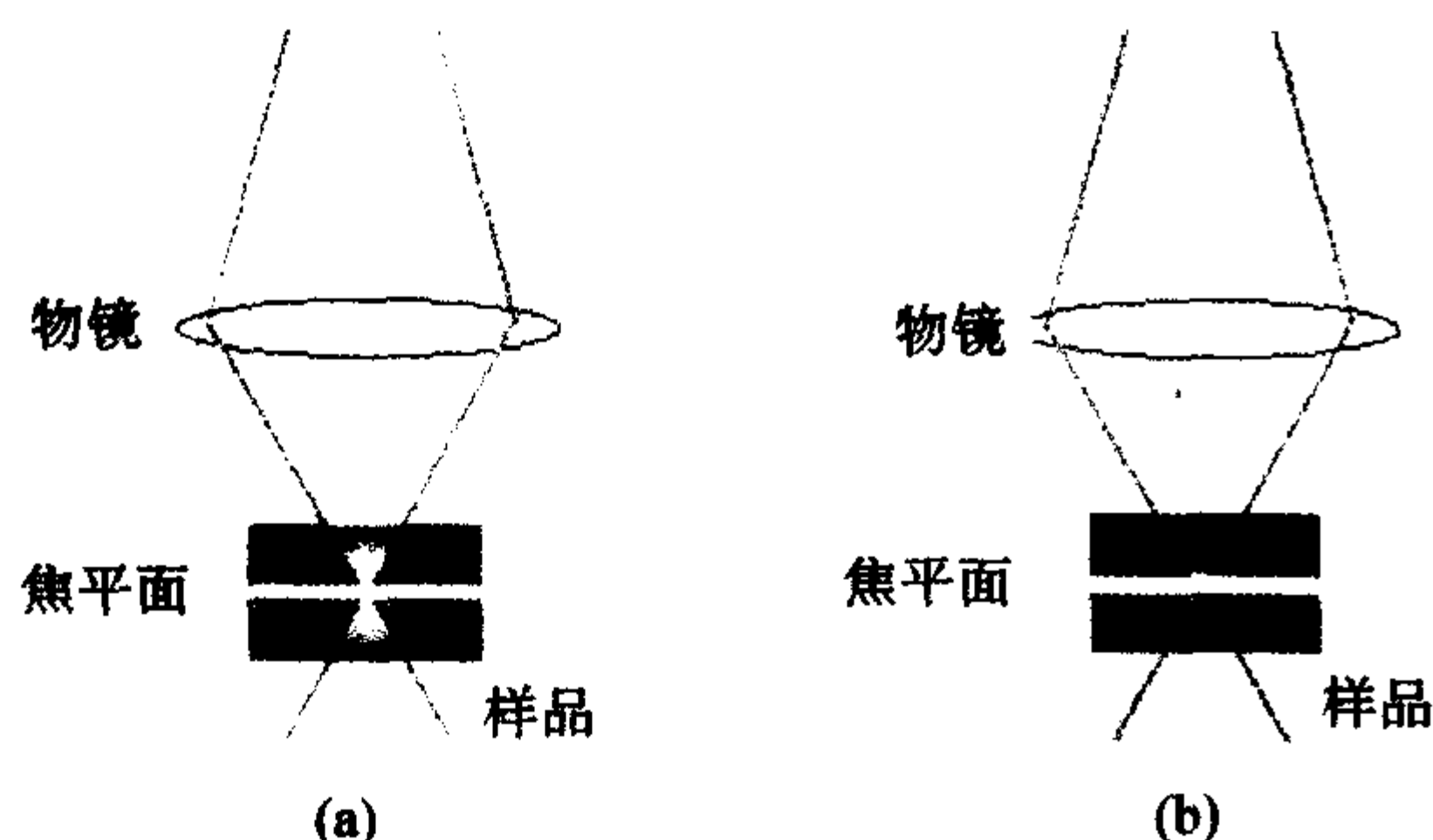


图 8.8-1 在单光子激发机制下，样品中光所经之处皆受到激发 (a)；在双光子激发机制下，仅在光束聚焦断面产生激发 (b)

双光子吸收光存储是利用记录材料在激光作用下，受激点的物理、化学性质发生变化，处于激发态的分子同其他染料分子结合而构成一个稳定的写入态。这个写入态在受到适当波长的读出光束的激发时会发出一个宽带荧光。此时可以通过检测荧光光谱或其他物理化学性质（如折射率和吸收光谱）的变化而实现信息的读出。

近年来研究表明，有机双光子吸收材料在三维数字光存储方面具有重要的应用前景，根据光存储作用机理，有机双光子吸收光存储材料分为：双光子激发光致变色材料、双光子激发光致聚合材料、双光子激发光致氧化材料、双光子激发光致荧光漂白材料及双光子激发光折变材料等，本章介绍几类有希望实用化的三维数字光存储双光子吸收有机材料。

### 1 双光子激发光致变色材料

迄今为止，已有多种光致变色分子材料用于双光子三维或多层记录研究。其中主要有 Spirobenzopyran（螺吡喃）、Naphacenepyrindones、Anthracene derivatives（蒽类衍生物）、Rhodamine B（罗丹明 B）等。这类材料有两种同分异构体 A

和 B，两者有不同的吸收光谱，记录光和读出光对应不同的吸收系数。记录时，在记录光的作用下通过双光子吸收将同分异构体 A 转化为同分异构体 B。B 对读出光有吸收作用而对记录光没有吸收作用。用这两种同分异构体的状态代表数字“0”和“1”，实现数字式数据存储。

目前在光致变色双光子存储中应用的模型化合物仍然是螺吡喃类。光致变色反应和能级示意图如图 8.8-2 所示。螺吡喃光活性分子吸收了两个光子（一个 1064 nm 的光子和一个 532 nm 的光子或两个 532 nm 的光子）的能量后，从  $S_0$  态跃迁到  $S_1$  态，在此实现光离化，并通过系间窜越到达三重激发态的最低能级  $S_1'$  态，完成信息的写入。读出时用 650 nm 的激光束去激发使分子重新回到  $S_0'$  态并放出荧光，这便是信息的读出。

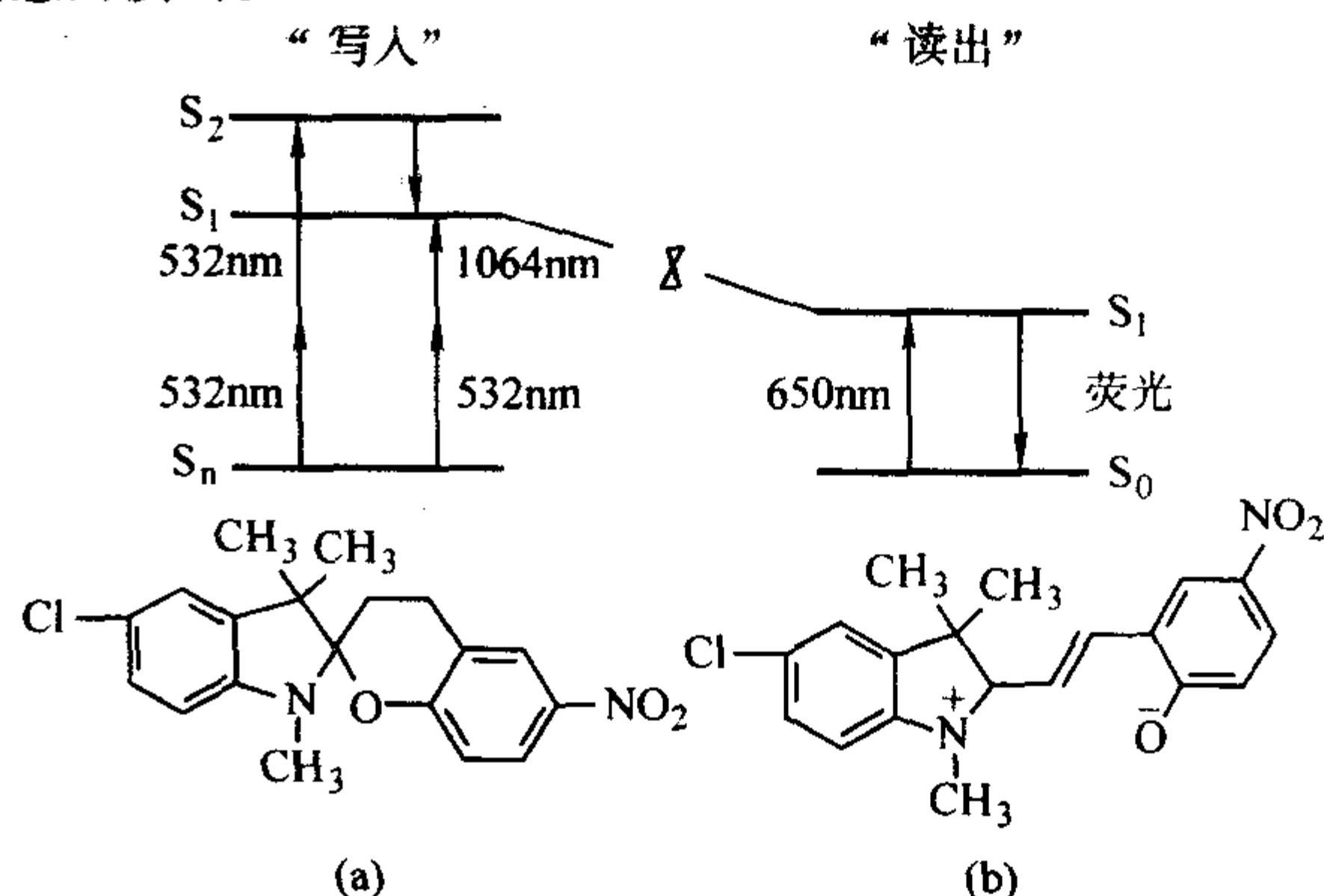


图 8.8-2 螺吡喃类光存储材料光致变色反应和能级示意图

二芳基乙烯衍生物也是一类可用于双光子光致变色三维存储的有机分子，图 8.8-3 给出了两种包含杂环的二芳基乙烯衍生物，这些化合物即使在 200℃ 时也没有表现出热致变色现象，并且它们的闭环形式能够在 80℃ 环境下稳定存在 3 个月以上。

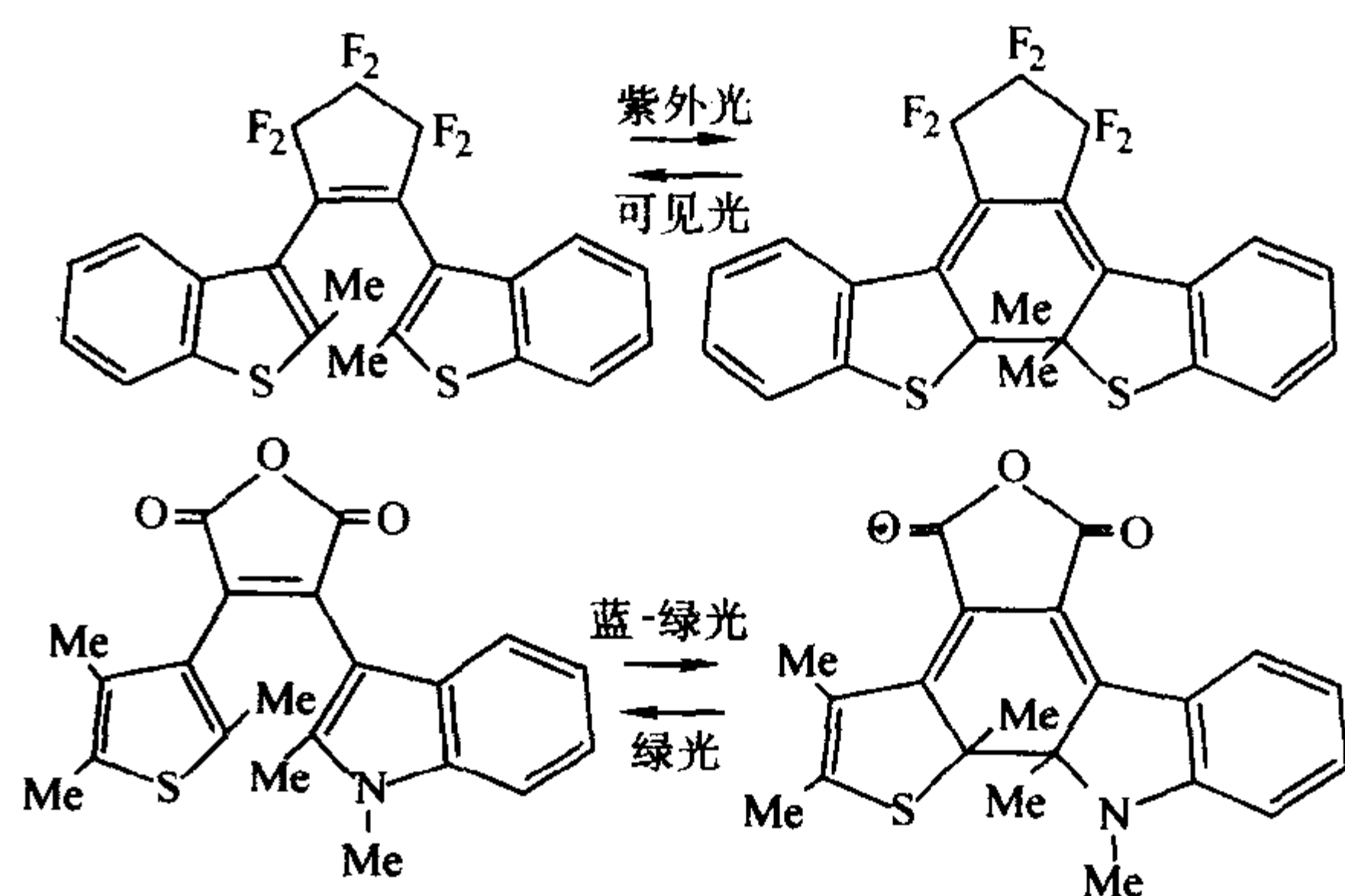


图 8.8-3 两种含杂环的二芳基乙烯衍生物光致变色反应

图 8.8-4 给出了用一种二芳基乙烯衍生物实现 26 层的存储图像，点间距和层间距分别为 25  $\mu\text{m}$  和 5  $\mu\text{m}$ 。

1997 年，Rentzepis 等在光致变色材料上记录 100 层获得成功。齐国生等人对蒽衍生物体系光致变色材料进行高密度多层记录和读出。实验结果表明，最小层间距有望达到 3  $\mu\text{m}$  以下，相当于在 100  $\mu\text{m}$  厚度的材料中记录 30 层以上，最小横向光点尺寸可以达到 1  $\mu\text{m}$  以下。写入阈值为 0.2  $\mu\text{J}$ ，距



实际应用水平还有一些差距。

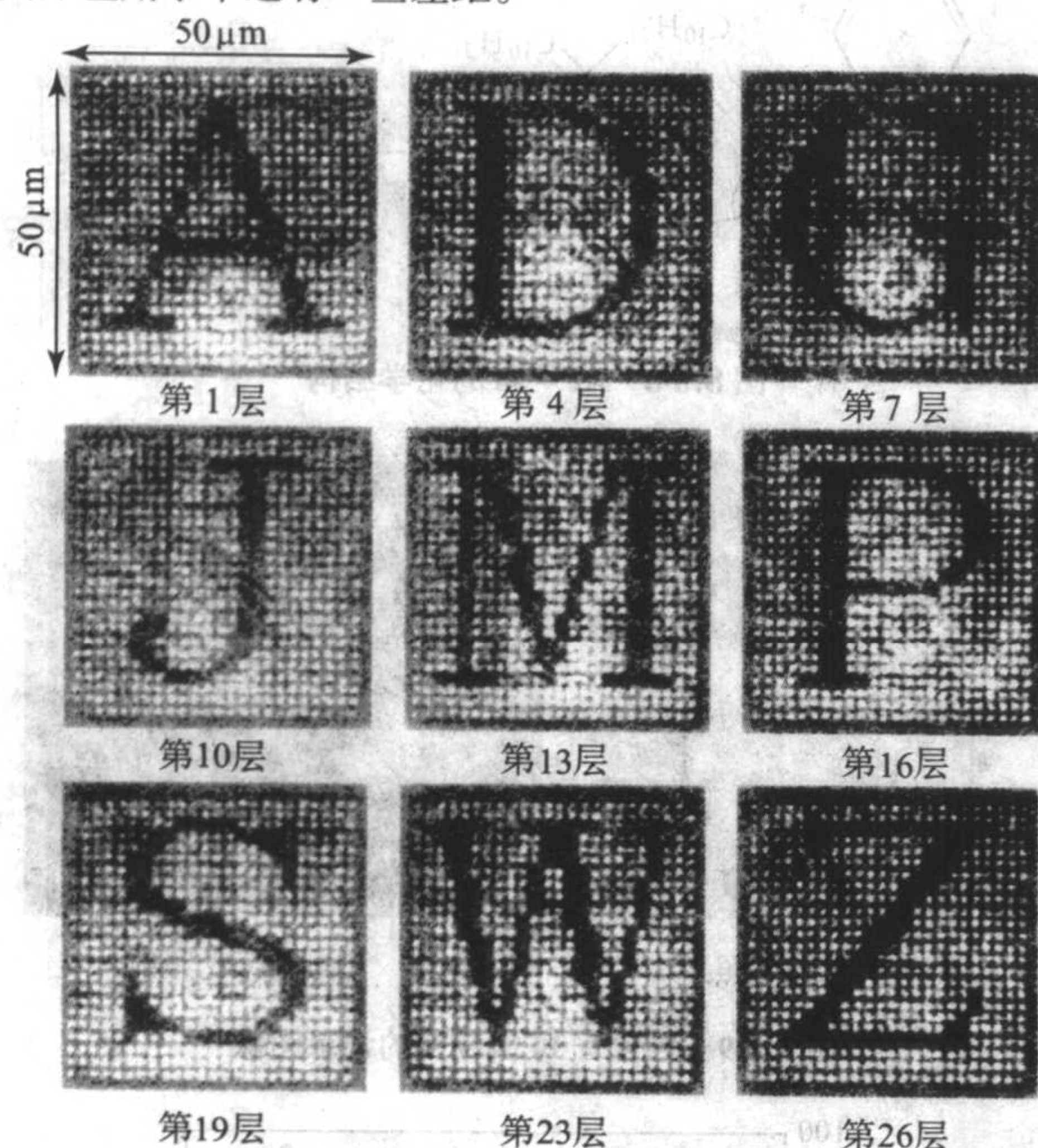


图 8.8.4 一种二芳基乙烯衍生物实现 26 层的存储图像

但是, 光色材料的最大缺点是对光和热的不稳定性, 这需要通过材料本身结构和基质材料的优化来改进。

## 2 双光子激发光致聚合材料

双光子吸收分子掺入到交联光聚物体系中, 在双光子吸收激发下发生光致聚合作用。聚合部分与未聚合部分产生物理性质(如折射率或荧光强度)上的差异, 这一差异可用来记录数据。这类体系一般包含有: 双光子吸收引发剂、聚合单体、稳定剂、助聚合单体和黏结剂, 在双光子吸收作用下, 引发剂吸收光给出电子产生活性而使得聚合单体发生聚合。

Martineau 等将双光子吸收分子(化学结构如图 8.8-5b 所示)掺入到交联光聚物体系中, 在双光子吸收激发下发生光致聚合作用。图 8.8-6 是以化学结构如图 8.8-5(b) 所示的化合物作为双光子吸收分子, 在平均功率为 1.26 mW、腰束半径为 1.8 μm、速度从 90 μm/s 增至 300 μm/s 的激光作用下发生光致聚合, 得到的聚合物线条及其相应的灰度图。

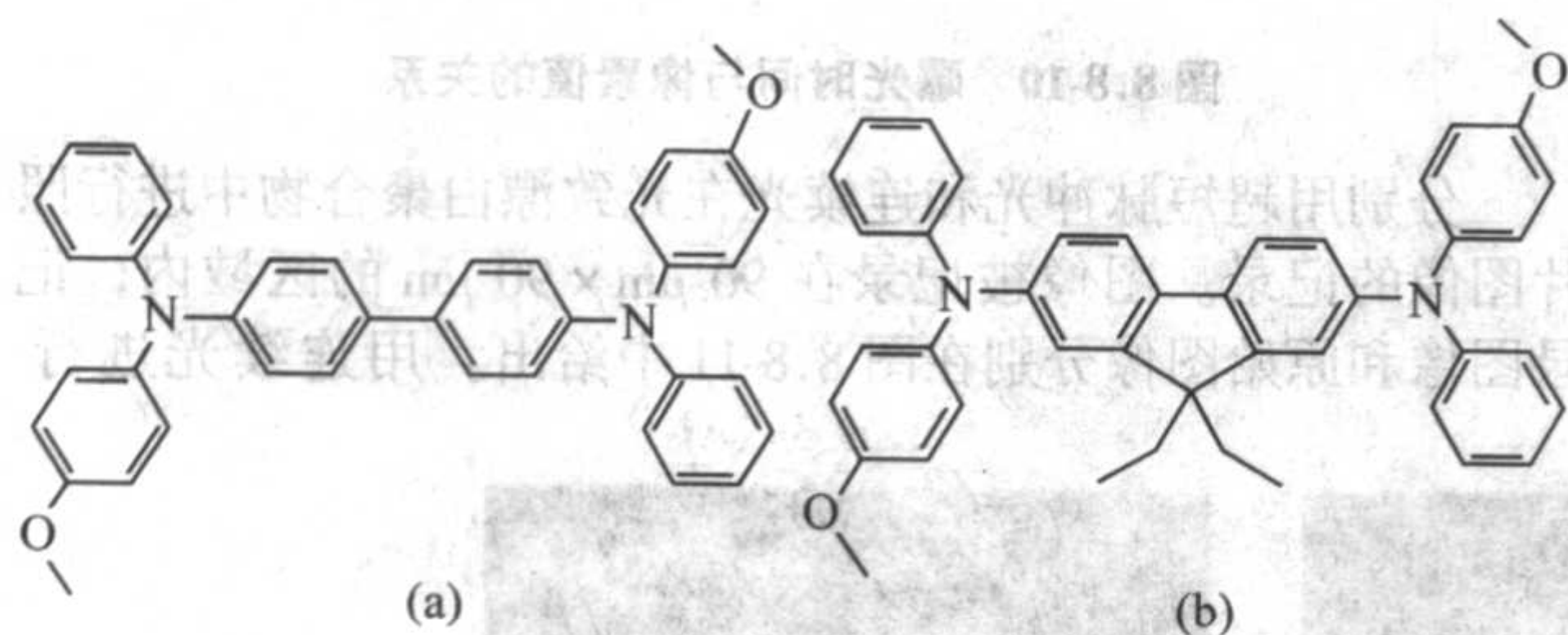


图 8.8.5 两种双光子吸收分子的化学结构

通过利用双光子引发聚合作用, 可以在一个厚的(>100 μm)的存储介质上实现高密度三维存储。与单光子过程相比, 可以实现多层写入而获得更高的信息密度, 这是因为: ①激发光可以深深的穿透到材料内部, 并只在焦点区域发生吸收; ②用长波长的激发光可以降低瑞利散射。利用这个方案, 已经证实存储密度可以达到  $10^{12}$  bit/cm<sup>3</sup>。但是, 由于目前所用引发剂的双光子吸收比较弱, 这种方法离实用

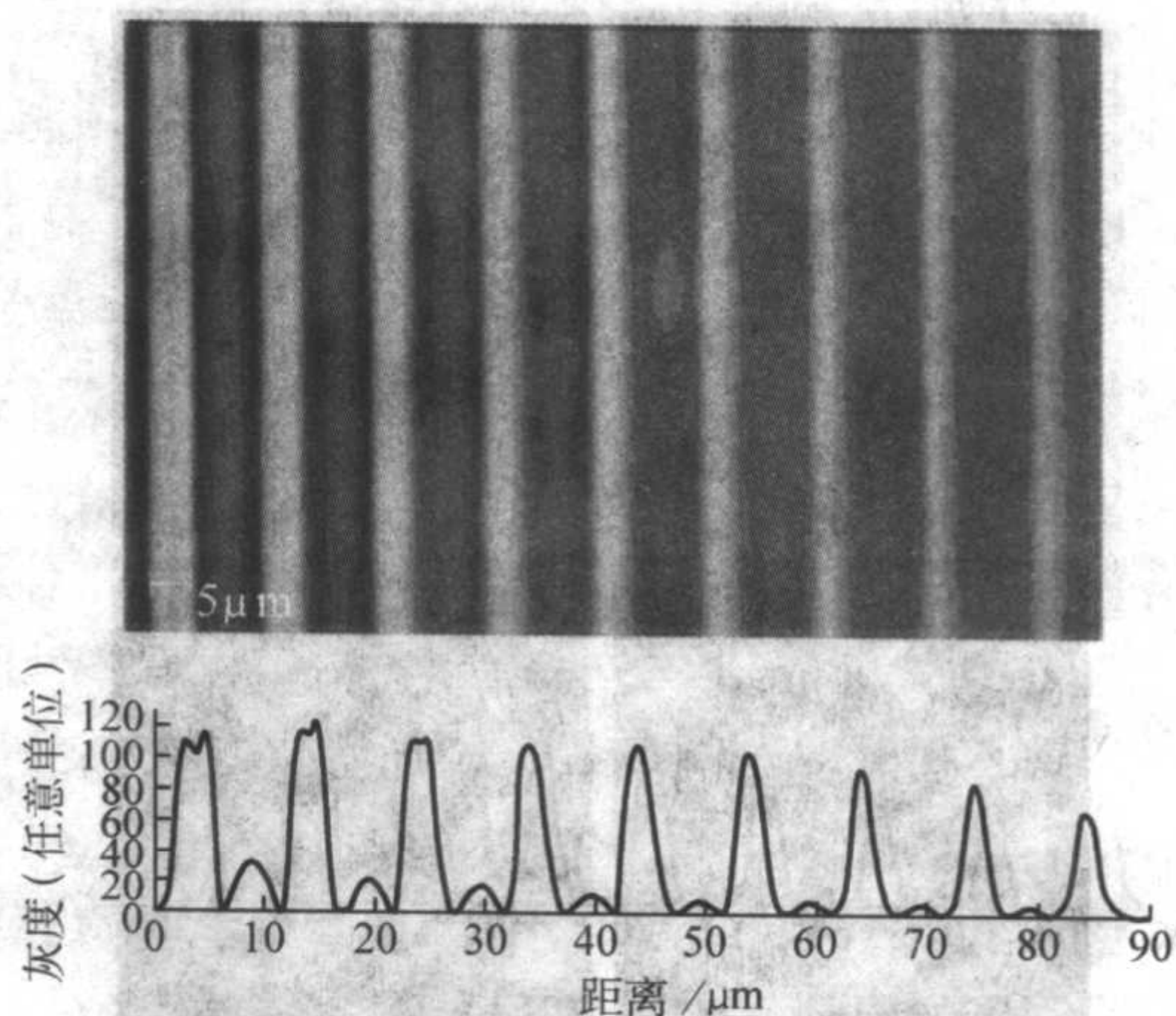


图 8.8.6 用引发剂 II 制作的聚合线(激光平均功率 1.26 mW, 腰束半径 1.8 μm, 扫描速度从 90 μm/s 增加到 300 μm/s)

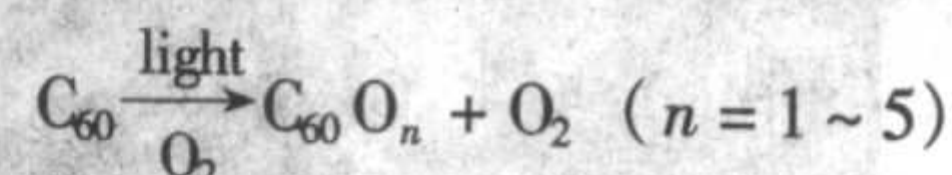
化还有一段距离。

Brian H. Cumpston 等人的最新研究表明, 具有 D-π-D、D-π-A-π-D 和 A-π-D-π-A (这里 π 指 π 共轭键, D 是给体, A 是受体) 结构的分子具有大的双光子吸收截面  $\delta$  (高达  $1.250 \times 10^{-50}$  cm<sup>4</sup>s/photon)。他们发现, 增加共轭长度及给体和受体强度能够提高  $\delta$ , 并且这种提高与对称分子间电荷转移的程度有关。当给体置换物使得分子中电子富余时, 双光子激发后, 这些发色团将一个电子转移到较弱的受体, 这个过程可用于激活多种化学反应。双光子吸收激发的光致聚合作用, 使分子的荧光强度在聚合前后不同, 达到 7.3:1, 通过检测荧光强度来读取信息。并且他们证实, 也可以通过聚合区域与非聚合区域的折射率差异来实现信息读出。

## 3 双光子激发光致氧化材料

自富勒烯能够大量制备以来, 它的许多有趣的性质, 如超导特性、光导特性、电致发光特性和光学非线性等引起了科学家们的极大关注。最近, 研究证实光氧化 C<sub>60</sub> 分子可以提高其荧光性质。由于可以通过光氧化来调制荧光的强度并且 C<sub>60</sub> 具有高的化学稳定性, 这使得 C<sub>60</sub> 可以作为光数据存储的一种记录介质。在这项技术中, C<sub>60</sub> 的氧化态作为写入态, 通过氧化产物 (C<sub>60</sub>O<sub>n</sub>) 的荧光来读出。将 C<sub>60</sub> 掺入到聚苯乙烯的薄膜中, 在读出光束的照射下, 相比于非氧化区域, 氧化区域显示出强的荧光。有强荧光信号的氧化区域作为“1”, 弱荧光信号的非氧化区域作为“0”, 通过荧光信号的检测实现信息的读出。图 8.8-7 给出了 C<sub>60</sub> 掺入到聚苯乙烯的薄膜中的三层存储图像。每个数据点的写入功率为 1 W/cm<sup>2</sup>, 写入时间为 30 s。每点间距大约为 10 μm, 层间距为 25 μm, 每个点的直径大约为 2 μm。

二十面体的 C<sub>60</sub> 分子笼具有高度对称的 π-电子密度分布, 对飞秒脉冲激光有高的双光子吸收。进一步研究表明, 在脉冲宽度为 100 fs, 重复频率为 82 MHz, 波长为 780~910 nm 的脉冲激光照射下, 经过双光子激发后, C<sub>60</sub> 表现出强的荧光性质。双光子激发诱导 C<sub>60</sub> 分子氧化动力过程描述如下



由于这种氧化过程是不可逆的, 所以此体系只能用于一次记录式光盘。但是其低的记录和读出功率 (<5 W/cm<sup>2</sup>) 和非破坏性读出使得此项技术进一步完善后, 可能在实际中得以应用。



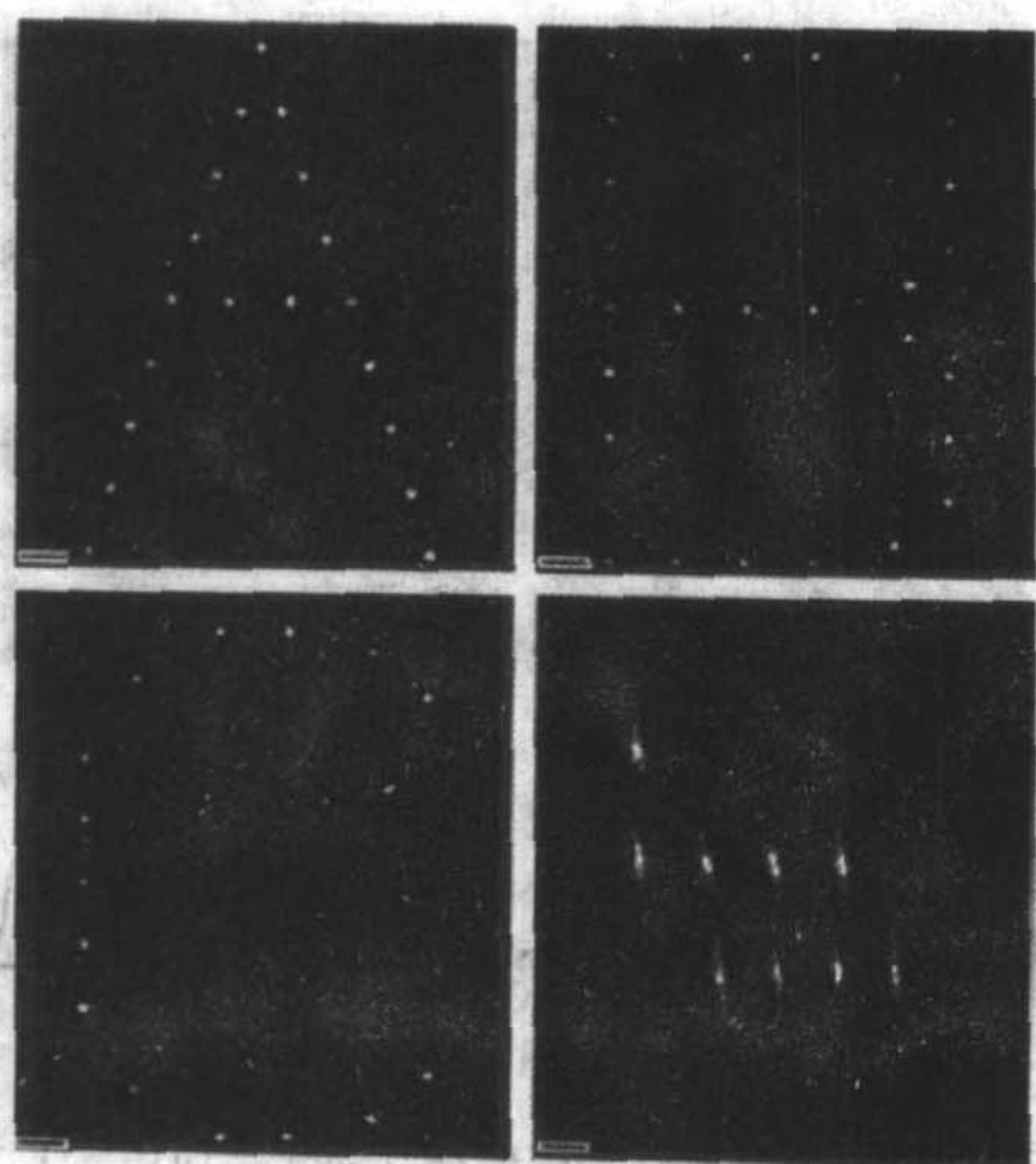


图 8.8-7  $C_{60}$  掺入到聚苯乙烯的薄膜中的三层存储图像  
A, B, C 分别在第一、二、三层

#### 4 双光子激发光致荧光漂白材料

掺杂荧光染料的聚合物, 在双光子吸收的激发下辐射荧光。在低强度的光激发下, 辐射的荧光强度与入射光强度的平方成正比。在高强度的光激发下, 激发点的染料会被漂白, 在相同波长的光激发下, 漂白点不再辐射荧光。因此, 漂白点与未漂白点可以用来记录数据。尽管这种存储方法是不可擦写的, 但这类系统可以使用廉价的 CW 激光光源而不是昂贵的超短脉冲光源进行读出。

M. Gu 等最近报道了在光致漂白聚合物中使用 CW 激光光束实现双光子激发进行记录和读出。记录波长采用 800 nm, 100 fs, 82 MHz (未锁模, 在激光腔内嵌入一个法布里-珀罗标准器使输出光为连续波)。采用连续波模式时, 记录与读出功率分别为 400 mW 和 80 mW。若用超短脉冲进行记录和读出, 其功率分别为 7 mW 和 0.7 mW。记录介质为荧光染料 AF-50 (化学结构如图 8.8-8 所示) 掺杂到 PMMA 中, 这种聚合物的吸收在 400 nm 处, 因此用 800 nm 激光可以实现双光子激发, 其记录机制采用双光子激发光致漂白的原理。聚合物折射率为 1.49, 在记录中采用固体浸没透镜 ( $40\times$ ,  $NA=1.3$ )。

为了检测曝光时间和光致漂白点灰度的关系, 10 级灰度的图像分别用超短脉冲光和连续光进行了记录 (图 8.8-9)。横向比特间距为  $0.6\mu\text{m}$ , 每一级所包含的像素基本上是相同值。图 8.8-10 给出了像素值与曝光时间的关系, 像素值的变化率随曝光时间的缩短而迅速增加, 特别是对于连续光照射。

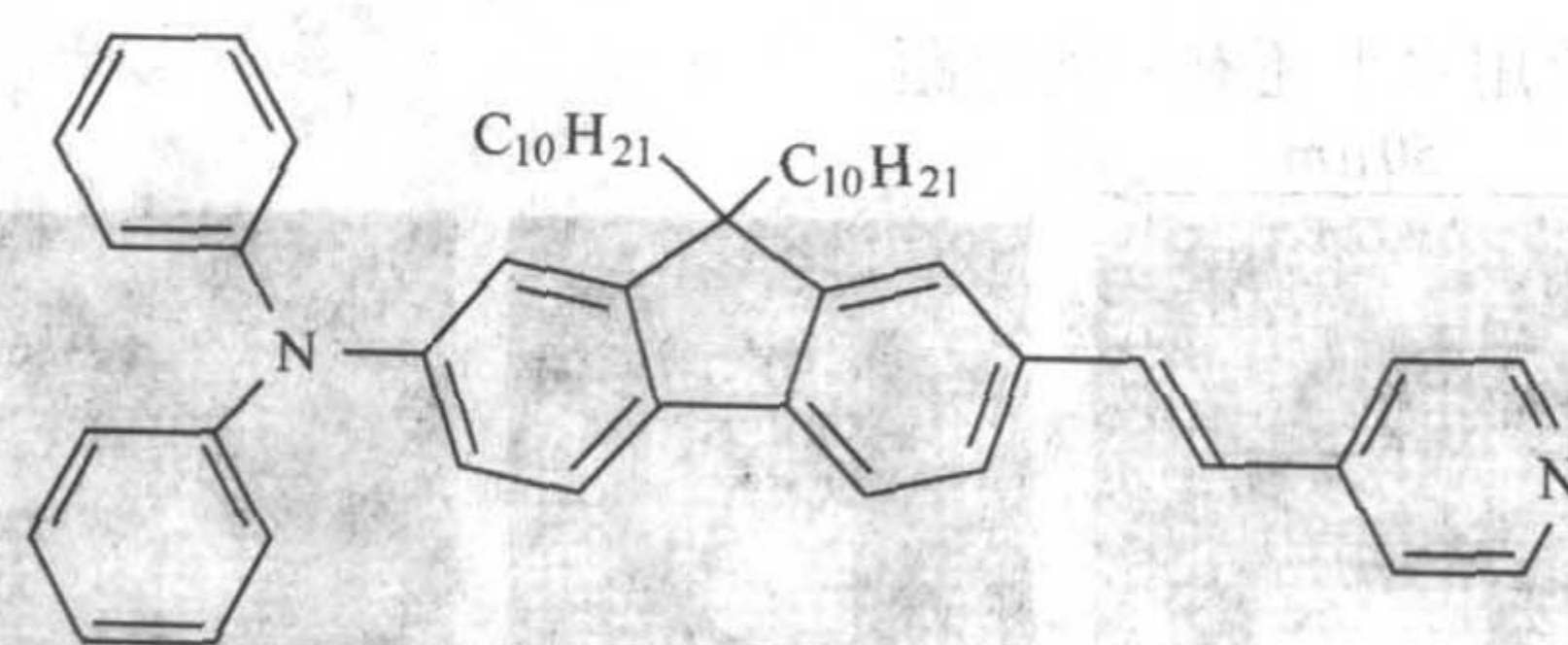


图 8.8-8 AF-50 的化学结构

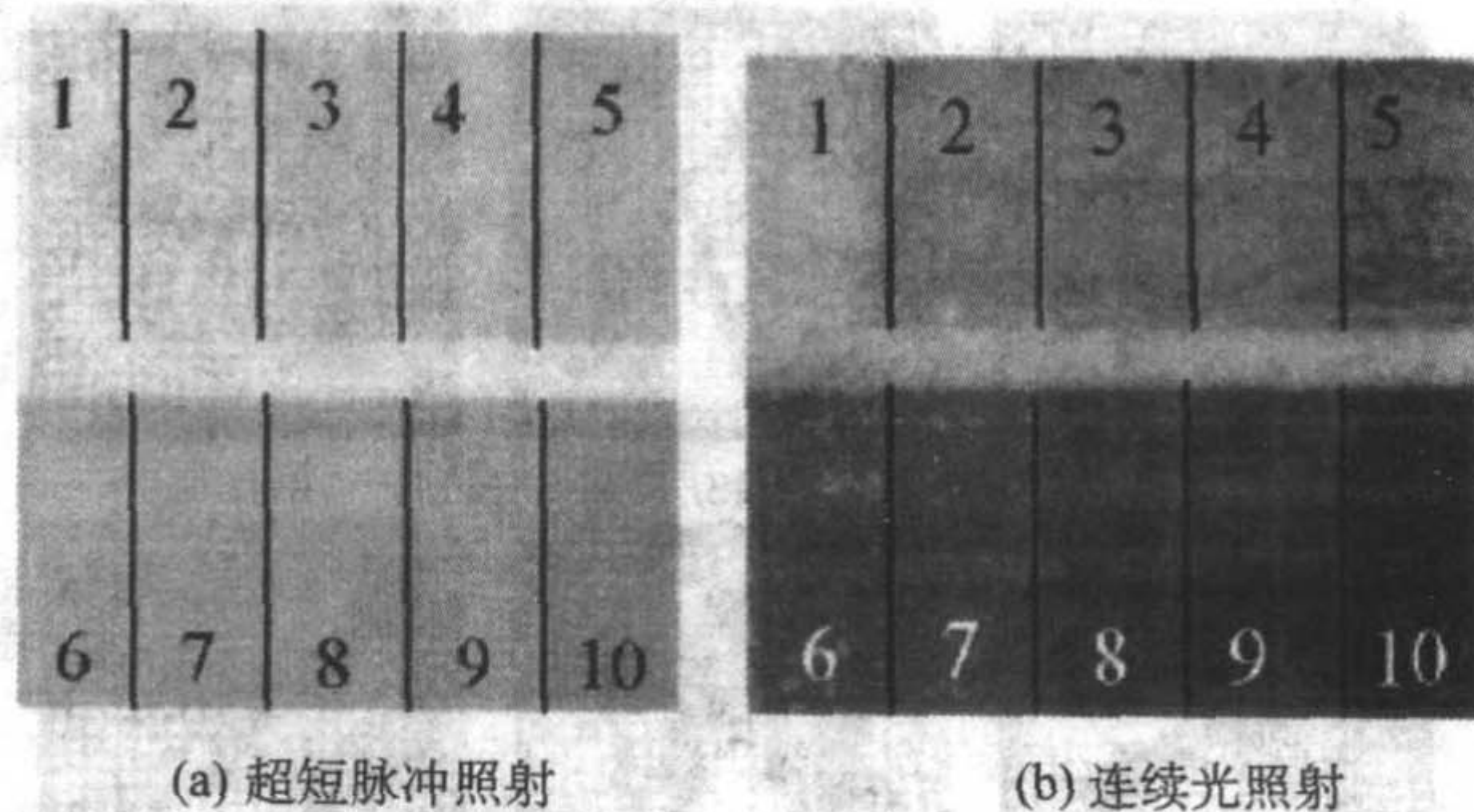


图 8.8-9 包含有 10 级灰度的记录图像

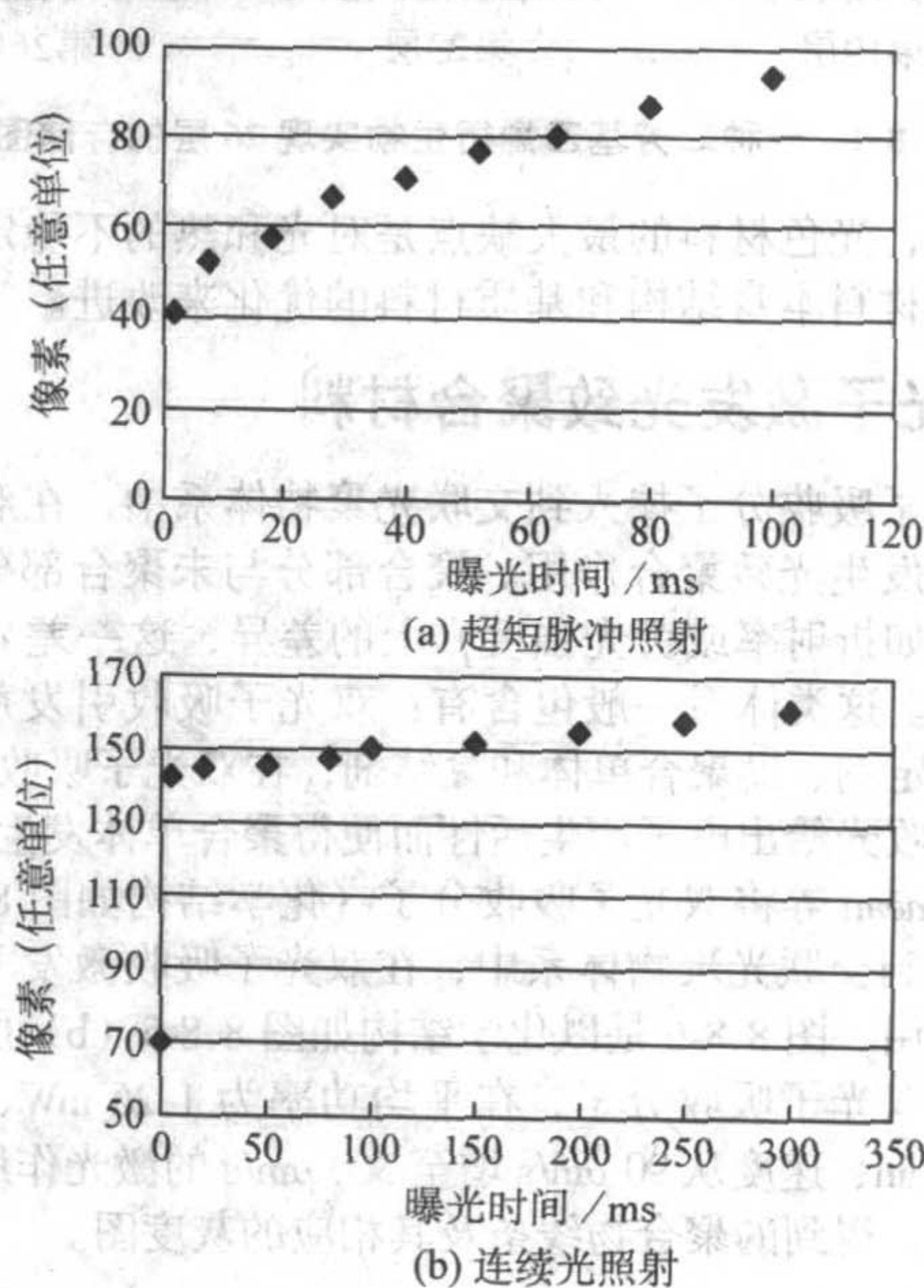


图 8.8-10 曝光时间与像素值的关系

分别用超短脉冲光和连续光在光致漂白聚合物中进行照片图像的记录。图像被记录在  $90\mu\text{m} \times 90\mu\text{m}$  的区域内, 记录图像和原始图像分别在图 8.8-11 中给出。用连续光进行



(a) 原始图像



(b) 用超短脉冲记录的图像



(c) 用连续光记录的图像

图 8.8-11 记录图像



的双光子多层记录的记录密度比用超短脉冲进行的记录略小。这是由于用连续波照射时,曝光时间较长使得光致漂白点较大。多层存储的记录密度可以通过提高灰度级别而很大的得到提高。例如,用16级灰度可以使存储密度提高4倍,并且提高4倍的数据存取速率。

由于使用连续光进行双光子激发在光致漂白聚合物中实现了记录和读出,这使得多层记录装置由于使用连续激光二极管而得到大大的简化和成本的降低,同时可以获得高的存储密度和大的数据存取速率。

## 5 双光子激发光折变材料

光折变效应源于材料折射率  $n$  的空间调制。当照射到非线性光学材料上的光发生变化时,物质内部电荷发生非均匀的重新分配,使得物质的折射率发生变化。

光折变晶体(如  $\text{LiNbO}_3$ )可用于可擦重写三维数字光存储,但是这类材料昂贵而且制备困难,所以人们改用光折变聚合物材料作为记录介质实现双光子三维存储。最新研究表明,将光折变聚合物掺入到液晶中能够有效地提高折射率的空间调制,这是因为在内部空间电荷场的诱导下,液晶偶极子发生重排而导致。他们系统地研究了在此体系中这种极化现象与荧光性质的关系:在写入光的照射下,焦点附近的液晶偶极子沿照射光的极化方向发生重排(图8.8-12),由此而引起的荧光则随读出光束的极化状态发生变化。他们以聚丙烯酸甲酯(PMMA)、液晶材料4-戊基-4-氰基双苯(E49)、光敏材料TNF和增塑剂乙基咔唑(ECZ)组成的聚合物为记录介质,在900 nm的脉冲激光的照射下,得到的三维存储密度为  $204.8 \text{ Gbit/cm}^3$ (图8.8-13)。

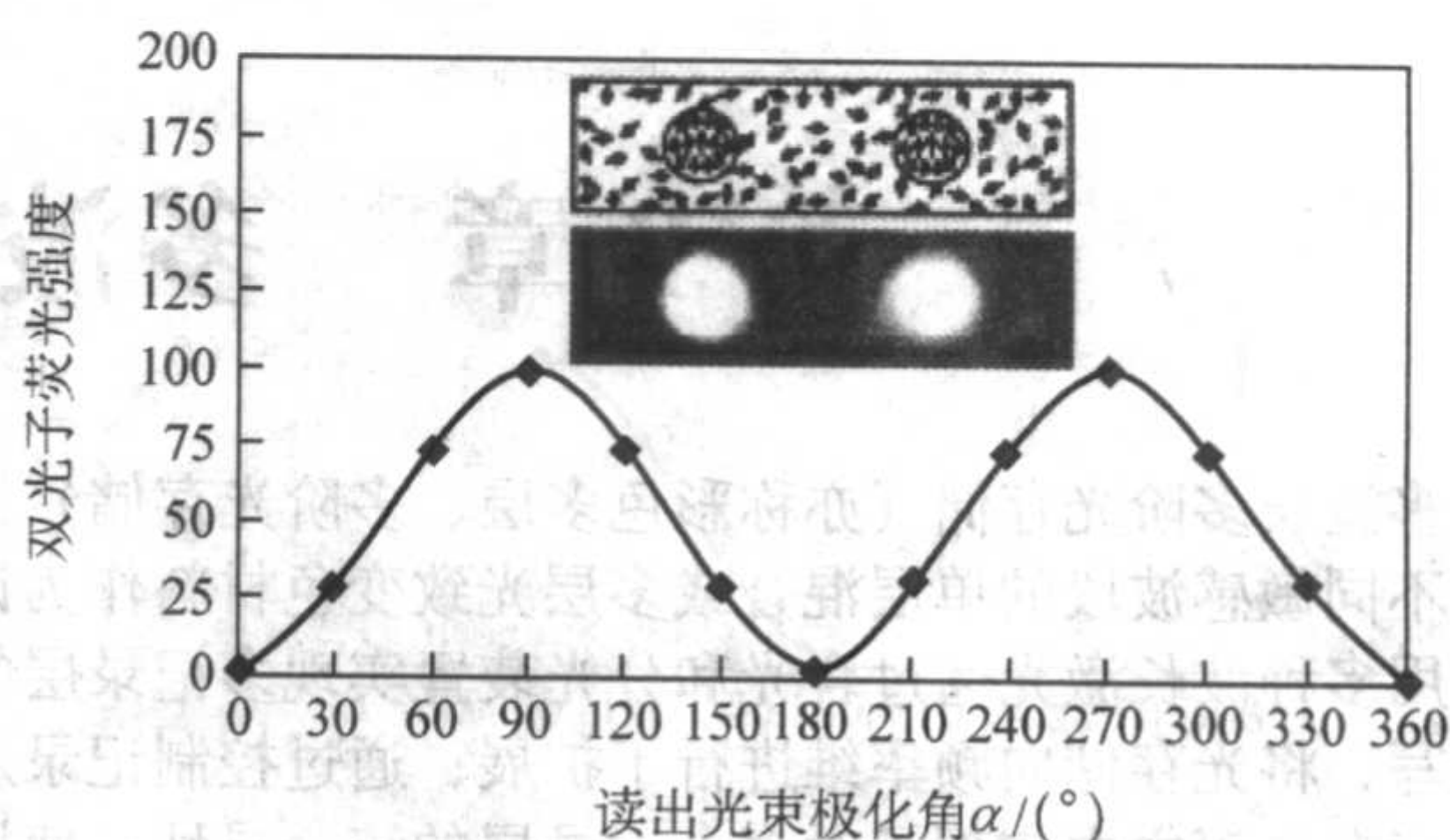


图8.8-12 双光子荧光强度与读出光束极化角  $\alpha$  的关系

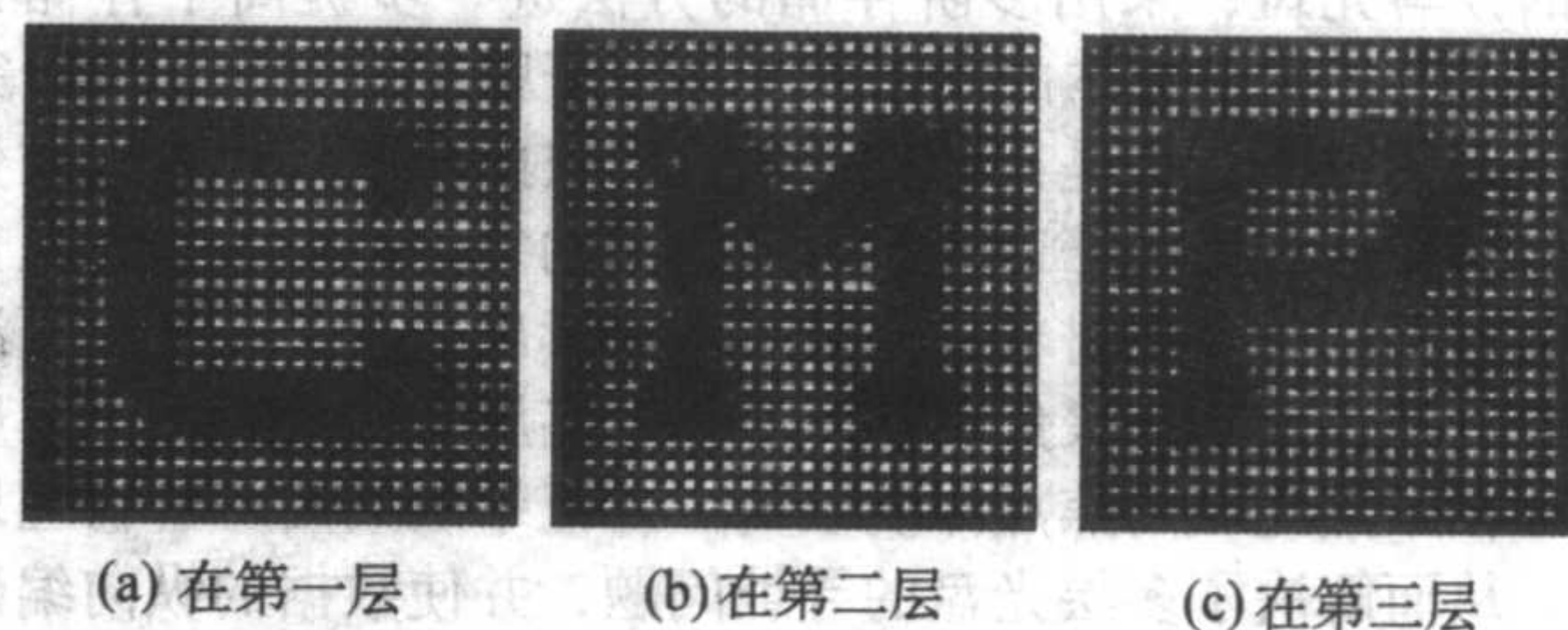


图8.8-13 在PDLCs样品不同深度上记录的三层图像  
点间距  $1.6 \mu\text{m}$ , 层间距  $2 \mu\text{m}$

综上所述,基于双光子吸收激发的光致变色材料、光致聚合材料、光致氧化材料、光致漂白材料和光折变材料在数字三维光存储技术中具有重要的应用前景,将是当前超大容量、超高速光存储领域的一个重要发展方向。但要使双光子三维光存储材料走向实用化,还需要做大量的研究工作。

编写: 马文波(中国科学院上海光学精密机械研究所)  
吴谊群(中国科学院上海光学精密机械研究所)

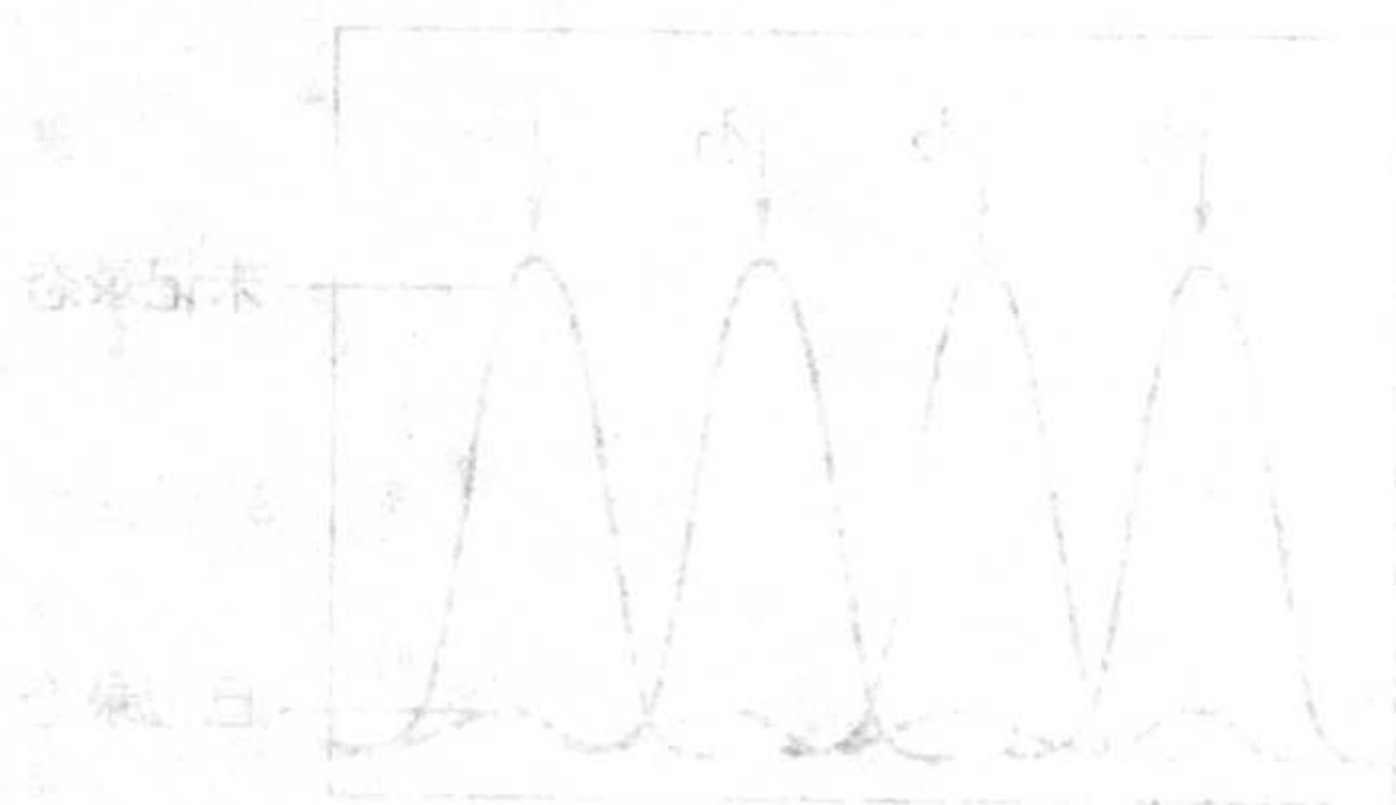


图8.8-14 双光子荧光强度与读出光束极化角  $\alpha$  的关系



## 第9章 多波长多阶光存储材料

多波长多阶光存储（亦称彩色多层、多阶光存储）技术采用不同敏感波段的单层混合或多层光致变色材料作为记录层；用多种波长激光通过合光和分光装置实现多记录层的并行读写，将光存储向频率维进行了扩展；通过控制记录层的总厚度在焦深之内实现了对多个记录层的统一寻址；使用超分辨掩膜的方法，对长波段光斑进行拦截，形成小于衍射极限的读写光斑；采用多阶存储的方法进一步提高了存储密度。这为实现低成本的高密度光存储开辟了一条崭新的研究思路，其主要特点是：①采用吸收带彼此分离的多层光致变色材料作为记录层，以避免层间串扰的发生；②采用分光合光装置实现对多层材料的并行写入和读出；③各波长读写激光通过消色差物镜聚焦在同一焦点，多层光致变色材料厚度总和在聚焦光斑的焦点深度以内。各记录层共用一个物理地址，从而解决了多层光盘的寻址问题，并使数据的纵向编码成为可能；④采用超分辨率掩膜技术实现对长波长光斑的拦截，实现超分辨存储；⑤利用材料的分阶特性实现在一个记录点的多阶存储，进一步提高了存储密度；⑥盘片的制造可以采用旋涂工艺，并与现有标准光盘有很大的兼容性。

这两种存储方式对存储材料提出了不同的要求：用于彩色多层光存储的材料除应具备较高的分辨率、灵敏度、信噪比、可擦写和长寿命等特点外，还必须要求记录材料具有特定的吸收波长范围，即要求各种染料的吸收光谱彼此无重叠或重叠很小（10%），以减少彼此间的串扰，并通过信号处理（数学方法）来消除或降低串扰。否则将无法利用光的频率特性，或因为存在不同材料吸收的交叉而无法实现多波长存储。用于多阶存储的材料除能与相应激光器波长匹配外，还需具备较高的分辨率、灵敏度、稳定性及在光电作用下呈阶跃变化特性。

多波长存储是一类扩展记录维度的方法，或称多频率存储（multifrequency storage），即将存储维度扩展到频率维。如图 8.9-1 所示，其主要思想是利用记录材料对不同波长的激光具有不同的反应特性（折射率、反射率或偏振态不同等），利用多种波长的激光在同一记录点上同时记录信息。

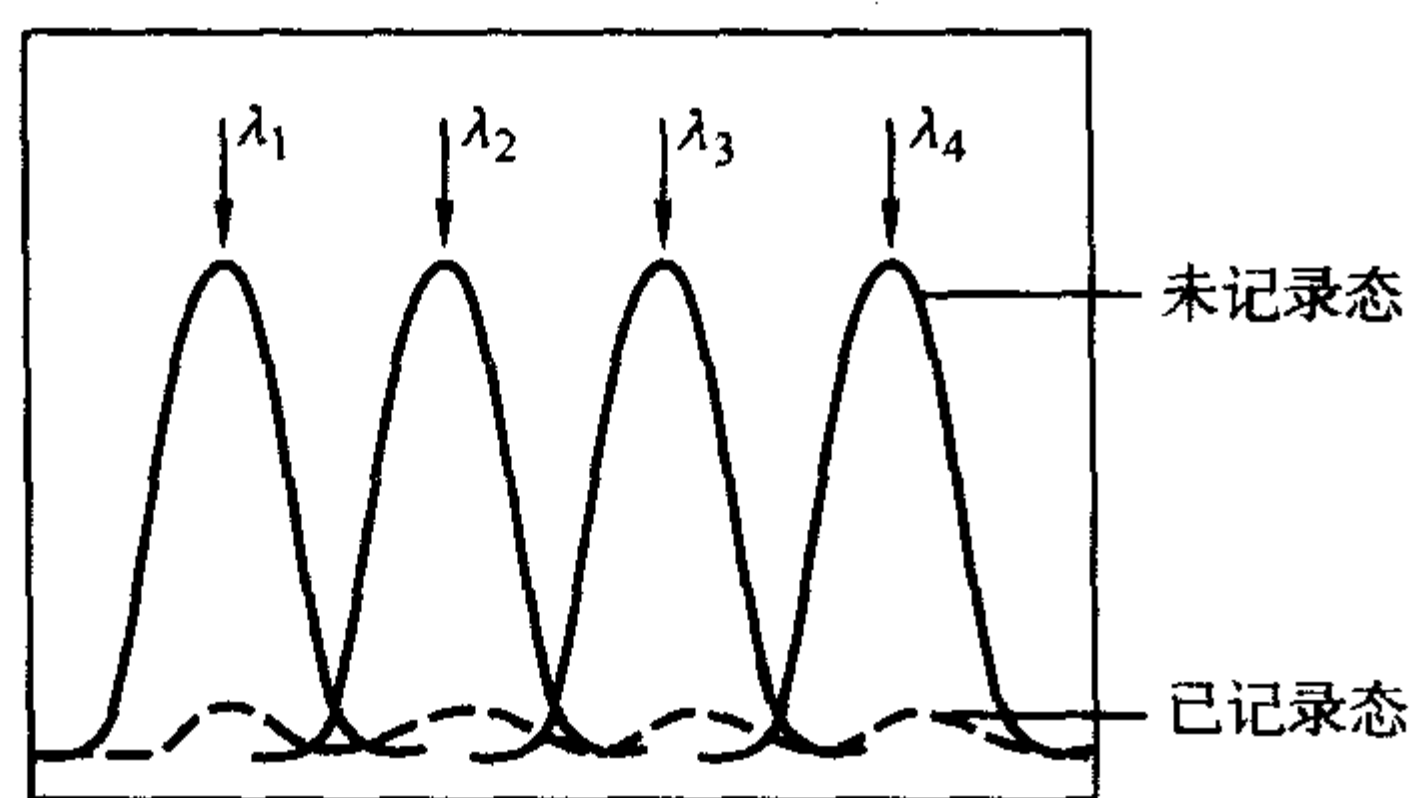


图 8.9-1 多波长存储示意图

多阶存储是另外一种可以提高存储容量和数据传输率的重要途径，如图 8.9-2 所示。在一般的存储系统中，每一个记录单元只记录两种可能状态之一，因此只能记录 1 bit 的信息。而在多阶存储中，每个记录单元上可能记录的状态数多于 2；为计算机处理方便，状态数一般取为 2 的幂。如果可能的状态数为  $M$ ，则每个记录单元上可记录  $\log_2 M$  bit 的信息。与同等记录密度的二值记录相比，可以提高容量  $\log_2 M$  倍；同时，数据读取速率也提高了  $\log_2 M$  倍。这也是多阶存储技术的一个突出特点。

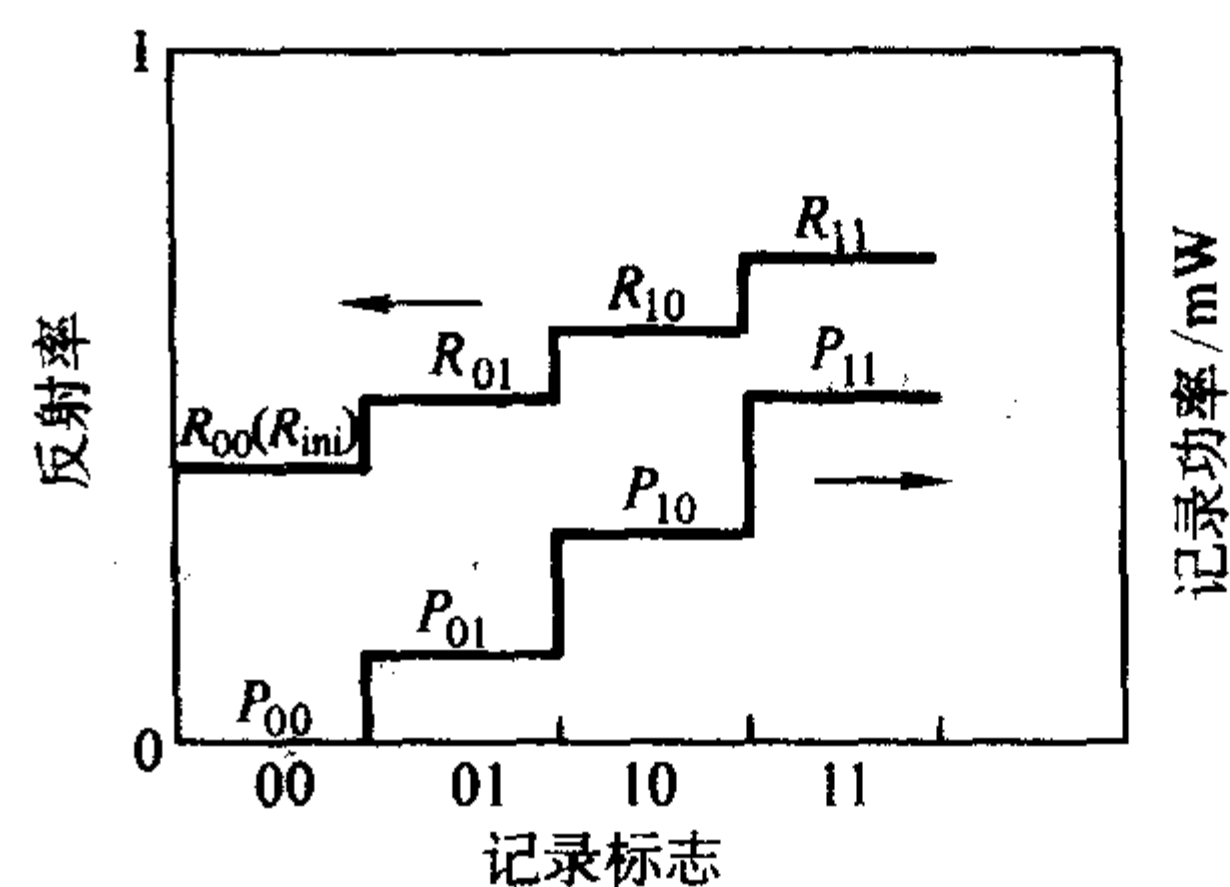


图 8.9-2 四阶存储原理示意图

多阶存储的基本原理可以用 Calimetrix 公司提出的坑深调制（PDM, pit depth modulation）多阶技术说明。在这种多阶方案中，信息坑的深度可以以  $t_{\min}$  为单位长度在  $M$  个等级中变化，利用不同深度的信息坑代表不同的阶。根据衍射理论的计算结果，在不同深度的信息坑上，反射光的强度也各不相同；由此可以读出已记录在盘片上的信息。平均每个记录单元上记录了  $\log_2 M$  bit 的信息。Calimetrix 公司成功地制作了具有 8 种不同深度（即 8 阶）的盘片；与同等密度的二值记录盘片相比，根据计算，可以获得  $\log_2 8 = 3$  倍的容量。在 PDM 多阶技术的基础上，为了提高读出信号的分辨率和抗干扰能力，Matsushita 公司提出了偏振读出的方法。但其检测系统过于复杂，难以实现小型化和实用化；制造盘片的工艺基本采用了 MEMS 路线，应用于大批量生产难度较大。另外，Sharp 公司还提出了一种 PEDM（pit edge and depth modulation）多阶技术。综合利用了读出信号 RF 和切向推挽信号 TPP（tangential push-pull），可以构成 3 阶记录。

目前，Calimetrix 公司还在研究另一种 ML 多阶技术，应用于相变类和一次写类光盘中。ML 技术利用了单一波长下记录材料的可分阶性，通过改变光存储系统中的调制方法，更有效地利用了记录介质提供的信噪比（SNR），可以在固定带宽的存储信道中传输更多的信息；同时，ML 技术还采用了更有效的 ECC 系统，降低了信息冗余度。而且，ML 技术无需改变驱动器的光学头（OPU）和机械结构，只需在电路中添加一颗 ML 芯片和进行少量的修改。Calimetrix 公司已经成功地实现了 8 阶 ML 技术，并正在研究 12 阶的 ML 技术。如果将 8 阶 ML 技术应用于 CD 系统中，则可得到高达 2GB 的存储容量；应用于 DVD 系统中则可以得到 7GB 的存储容量。如果将 ML 技术与蓝光 DVD（激光器波长为 405 nm，物镜数值孔径为 0.65）技术结合在一起，可以得到 20 GB 的存储容量；如果将 ML 技术应用于高数值孔径的蓝光系统中（激光器波长为 405 nm，物镜数值孔径为 0.85），则可以得到高达 34 GB 的存储容量。

另外，如果在 DVD 系统中应用 12 阶 ML（称为 HDML）技术，则可以获得 10 GB 的存储容量；目前，Calimetrix 公司正与 Philips 公司合作研究将 HDML 技术应用于蓝光 DVD 或 Blue-ray 系统中，则可以分别获得 25 GB 和 50 GB 的存储容量。在只读光盘方面，Sony 公司提出了一种利用信息坑边缘相对于固定时钟的变化来存储多阶信息的方法，称为 SCIPER（single carrier independent pit edge recording），最早于 1995 年发表于文献。在现有的光盘系统中，信息坑的起始和结束边缘与时钟边缘要求是严格对齐的；其差别称为“抖动”（jitter）。抖动值过大，将影响系统时钟的恢复，增大解码错



误率。而在 SCIPER 多阶技术中,有另外的途径提供精确的时钟和时钟边缘,信息坑的边缘相对于时钟是变化的;可以说,正是利用了“晃”来记录信息。

在 SCIPER 多阶技术中,信息坑的起始和结束边沿相对于时钟边沿都可以按一定的步长变化。在固定的采样时刻,对不同的起始边沿采样得到 RF 信号也是不同的,由此可以判断当前信息坑起始边沿所记录的阶。对信息坑的结束边沿也采用类似处理。因此,如果信息坑的起始和结束边沿的可能位置数均为 8,那么一个信息坑的边沿变化可能出现 64 种状态,即一个信息坑上即可以存储 6 bit 的信息。

Sony 公司在利用 SCIPER 多阶技术提高线密度的同时,还研究了径向部分响应技术(RPR: Radial direction Partial Response)。RPR 通过对相邻道之间的记录数据进行预编码消除道间串扰,可以将道间距减小为原来的 1/2,从而提高了径向记录密度。这两种技术结合在一起,称为 SCIPER-RPR 技术,可以显著地提高只读光盘的面密度。实现 SCIPER-RPR 技术的难点在于需要精度极高的母盘刻录系统, Sony 公司和 Sharp 公司利用达到纳米精度级别的 XY 工作台,配合使用电子束母盘刻录技术,于 2002 年实现了 25 GB/in<sup>2</sup> 的记录密度;2003 年则提高到 40 GB/in<sup>2</sup>。

除了以上介绍的 PEDM、ML 和 SCIPER 多阶技术外,世界上还有其他公司提出了一些各有特点的多阶技术方法。如 Philips 公司于 2001 年提出的 LML (limited multi-level) 多阶存储技术, Sony 公司提出的 GBR (groove baseband recording) 多阶技术,以及乌克兰科学院 Kravets 等人提出的多层多阶方案,台湾交通大学谢汉平等人提出的利用光强调制和多层结构实现多阶存储的方案, Mitsubishi 公司提出的针对磁光(MO)盘的多层多阶方案等。以上介绍了缩小记录光斑、多维存储和多阶存储等多种光存储记录方法。

这些方法从记录材料、读写原理、读写机构等方面均有较大的不同。这些记录方法是光存储技术提高存储密度和存储速度的根本改进措施,根据材料的特性,可以将多波长多阶存储材料分为光子型存储材料(例如二芳基乙烯、螺吡喃等)、胆甾醇型液晶存储材料和光热型存储材料等。

## 1 二芳基乙烯光致变色材料

光致变色多波长多阶存储的基本原理是:选择多种吸收谱无交叉或者交叉较小的光致变色材料作为记录介质,以这些材料吸收峰所对应波长的激光作为写入光和读出光,多光束并行写入和读出数据,达到多波长记录的效果同时通过控

制写入光的功率、写入脉宽和写入策略等,配合适当的非线性补偿方法,使得各种波长读出光的反射率在有效范围内分阶,达到多阶记录的效果。在光存储设备中同时采用多波长和多阶方法,可以有效地提高存储容量和读写速度。在光存储设备中采用多阶记录的方法要求作为记录介质的光致变色材料的反应程度可控,反应曲线具有一定的线性区(或近似线性区)。图 8.9-3 是光致变色多阶记录读出反射率信号的示意图。在图 8.9-3 中,所有记录斑点的长度相同,但反射率不同;体现在读出信号中即为信号幅值的阶梯性变化,从通信系统的角度看属于脉幅调制(PAM)。实际上还可以利用记录斑点的长度变化的来记录数据,从通信系统的角度看属于脉宽调制(PWM)。在光存储设备中采用多波长记录的方法要求作为记录介质的光致变色材料的吸收谱之间无交叉或者交叉较小,图 8.9-4 是光致变色多波长记录中多种材料吸收谱的示意图。

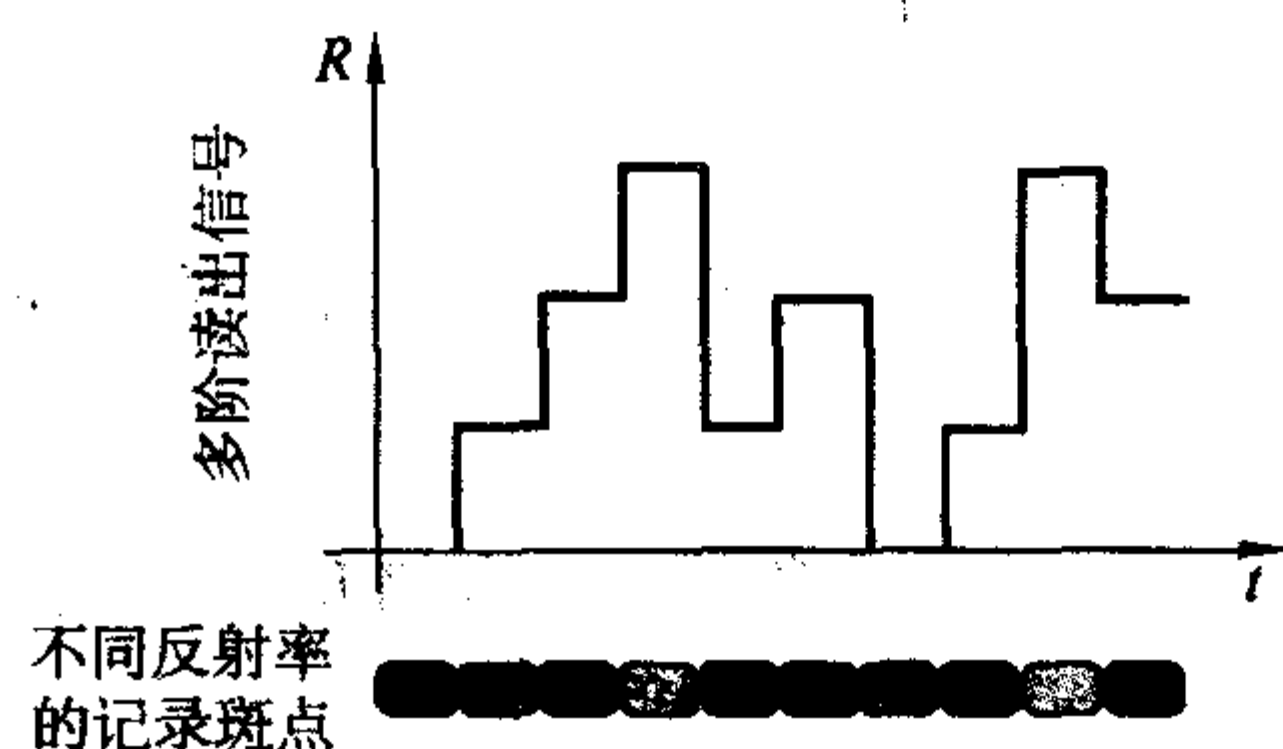


图 8.9-3 光致变色材料多阶记录的记录斑点和读出信号

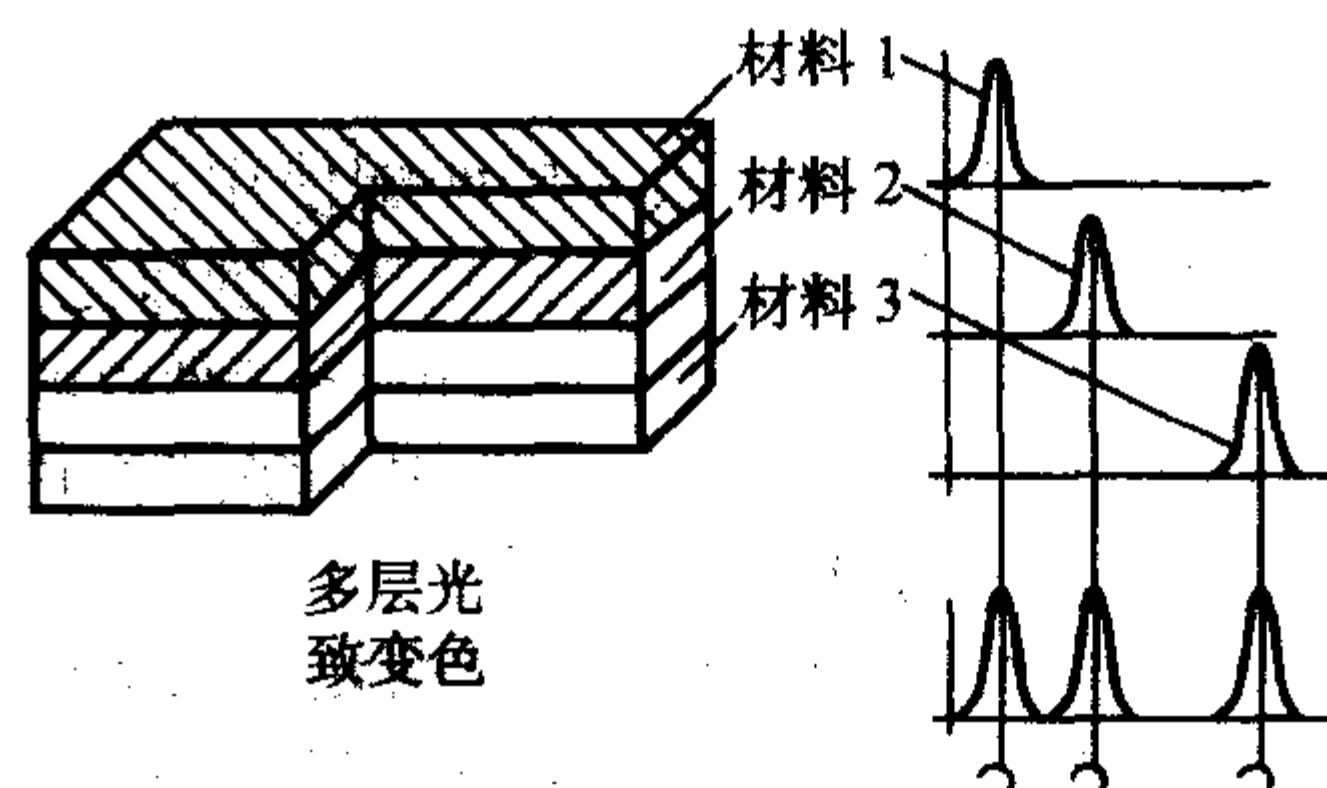


图 8.9-4 多波长记录中和光致多波长记录中多种材料吸收谱的示意图

有机光致变色二芳烯类存储材料的通式如图 8.9-5 所示。

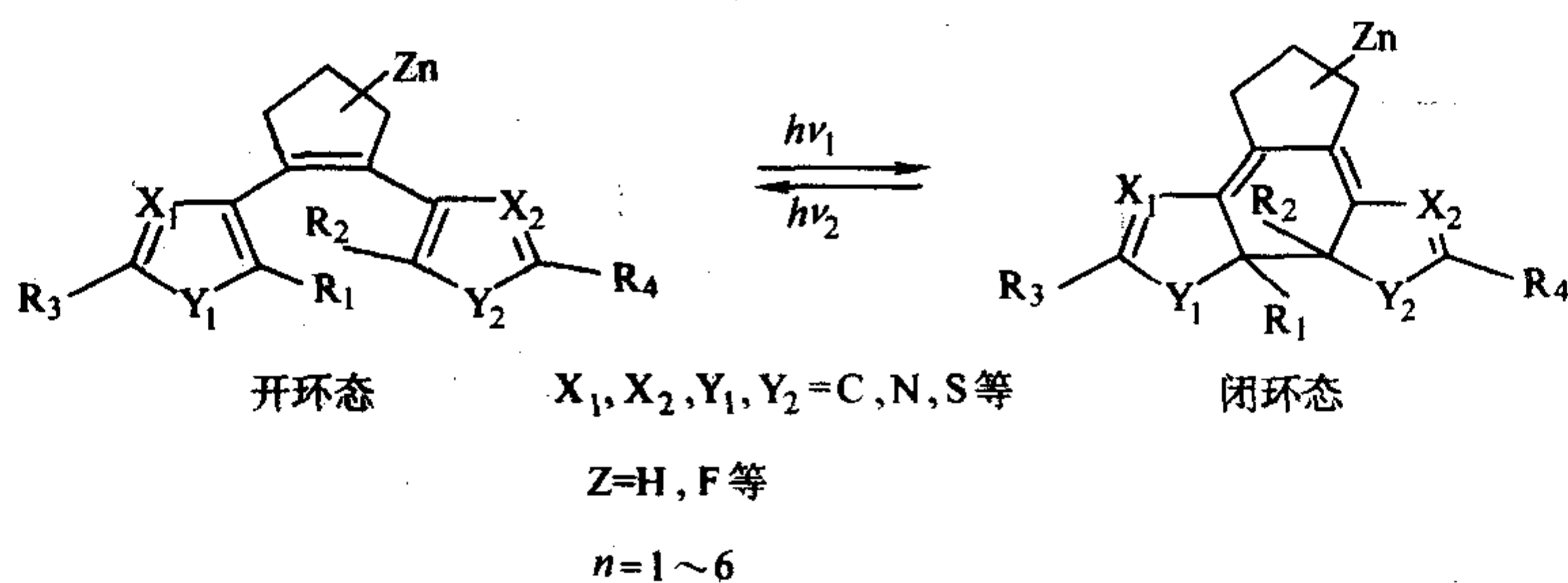


图 8.9-5 二芳烯类有机光致变色化合物通式

这种光致变色化合物最大的特征就是光的可逆性,也就是在电磁辐射( $h\nu_1$ )的照射下,开环态转变为具有不同吸收光谱的闭环态,而闭环态在电磁辐射( $h\nu_2$ )的照射下,又转变为开环态。利用两态吸收或发射波长的差异可以实现信息记录和读取,由于这两态之间的转换是光子吸收过程,相应的存储方式为光子型存储。相比于螺吡喃、俘精酸酐等光致变色材料,二芳烯不但具有更好的双态稳定性、抗疲劳

性、量子产率高等特点,而且闭环态的感光区域(吸收光谱)、摩尔消光系数( $\epsilon$ )和量子产率( $\phi$ )等可以根据取代基的不同而可调,因此更加具有潜力应用于光存储。

如果将光致变色材料用于二值存储,往往采用饱和反应的方式:首先在记录前,用  $h\nu_1$  的激光(擦除光)照射,将存储介质由状态开环态转变到闭环态。记录时,采用波长为  $h\nu_2$  的激光(写入光)以相对较大的功率和相对较长的时间



进行照射,使得被照射区域内的材料由闭环态完全转换为开环态,从而记录了二进制编码的“1”;未被照射的区域内的材料仍为闭环态,对应于二进制编码的“0”。二值记录是目前光存储设备中广泛应用的一种记录方式。在上述记录过程中,如果写入激光  $h\nu_2$  的功率和时间不足以使得照射区域内的所有材料均由状态 B 转换为开环态(非饱和反应),则照射结束后,反应区域中的材料一部分转换为状态 A,另一部分保留为状态 B。这样就出现了与上述二值存储中仅有的“1”和“0”两个状态不同的中间状态。如果合理控制激光  $h\nu_2$  的写入功率、写入时间和写入策略,则可能出现多个比较稳定的中间状态,从而实现多阶存储。

用于光存储的光致变色材料具有以下一些特点:

- 1) 存储密度高,从理论上可实现分子尺度的记录,平面存储密度可达  $1\ 015\ \text{bits}/\text{cm}^2$ ;
- 2) 灵敏度高、速度快,从原理上可达 ns 量级;
- 3) 可以用旋转涂布法制作光盘,制作成本低;
- 4) 信噪比大;
- 5) 抗磁性能好;
- 6) 光学性能可通过改变分子结构来调整,利于有机合成;
- 7) 毒性小。

同时,光致变色化合物用做光存储介质时应满足下列条件:

- 1) 有良好的抗疲劳性能,即反复写、擦的稳定性;
- 2) 热稳定性好,能长期保存;
- 3) 灵敏度高,能快速实现写入、擦除操作(从写擦总体效果来说);
- 4) 敏感波长能与半导体激光器匹配使用;
- 5) 溶解性能好,以便于用旋转涂布法制作记录层。

由于光致变色材料的吸收谱存在明显的吸收峰,对入射光具有选择性吸收的特点,因此适合用于多波长存储,如图 8.9-6 所示。同时,由于光致变色反应为光子反应,调整写入激光的写入功率和写入时间可以控制光子反应的程度,因此适合用于多阶存储。现有光致变色材料合成技术的发展,可以控制用来存储的光致变色材料具有与激光器波长对应的吸收峰;还可以控制吸收峰宽度在合理的可接受范围内,从而从根本上降低了材料对其他波长激光的吸收,减轻了多波长记录的串扰。另外,材料制备工艺的进步,提高了整个记录平面上各区域上光致变色材料的均匀性,降低了多阶记录的噪声。这些都有利于提高光致变色多波长多阶存储的性能。

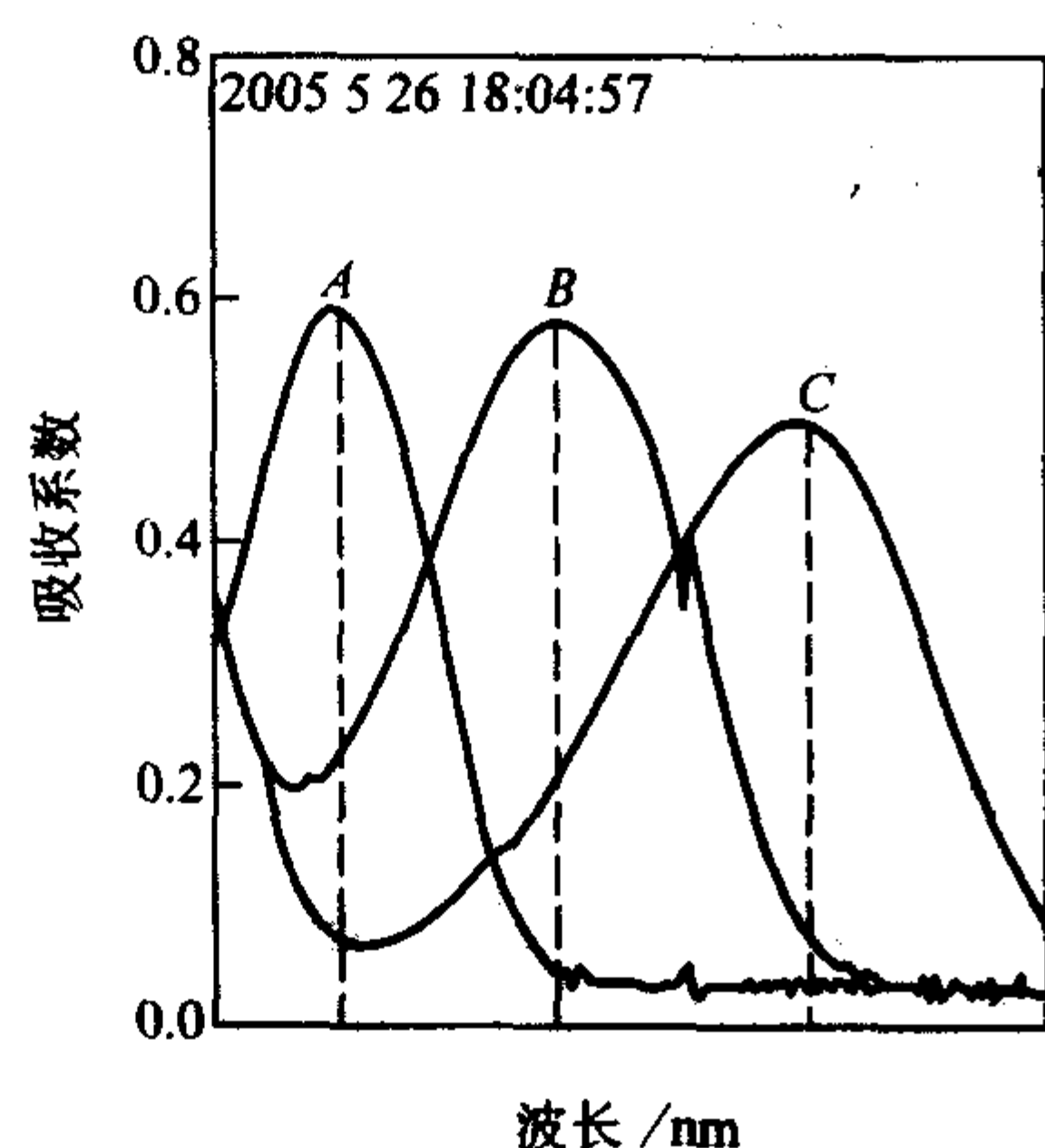


图 8.9-6 二芳烯类光致变色材料的多波长存储示意图

采用光致变色多波长多阶存储的优点在于:

- 1) 光致变色多波长多阶存储可以有效地增加光盘的存

储容量。与普通单层记录材料并且采用二值记录的光盘相比较,根据前述的多波长多阶存储原理,如果在多波长多阶系统的记录介质中包含  $N$  种不同的光致变色材料,每种光致变色材料又采用  $M$  阶记录方式,则存储容量可以提高  $N \log_2 M$  倍。

2) 光致变色多波长多阶存储可以有效地提高数据读写速度。在多波长多阶存储中,对  $N$  个记录层的读写是同时进行的;并且,对  $M$  阶存储一次可以读写  $\log_2 M$  比特的数据。因此,在光盘转速相同的情况下,多波长多阶光盘的读写速度也是单层二值光盘读写速度的  $N \log_2 M$  倍。也就是说,光致变色多波长多阶存储可以同时等比例地提高光存储设备的存储容量和读写速度。

3) 光致变色多波长多阶存储的记录层由多种光致变色材料混合旋涂而成,记录层的厚度小于聚焦物镜的焦深,因此可以通过动态聚焦系统始终保持记录层位于焦点处。与双光子等多层存储方式相比较,无需在多层之间进行聚焦切换,解决了地址跟踪问题,提高了数据存取的方便性和可靠性。

4) 在光致变色多波长多阶存储中,可以采用新型的编码方式,充分利用多波长记录带来的富余信息。新的编码可以提高编码速率,减少冗余数据,进一步提高光存储设备的存储容量。

5) 大批量生产光致变色多波长多阶光盘可充分利用现有生产设备,采用已经商品化的标准大小的盘基,用旋涂的方法制造盘片,工艺简便。

6) 光致变色多波长多阶光盘系统与现有光盘系统有较好的兼容性:一方面,多波长多阶光盘系统中采用的写入和读出激光波长与现有商品化的光存储设备相同或相似,可以向下兼容现有的光存储设备。另一方面,可以依照现有的光盘驱动器改造和研制多波长多阶光盘驱动器

清华大学有机光电子与分子工程教育部重点实验室和清华大学光盘国家工程研究中心合作,在有机光致变色的二芳烯材料上实现了三波长光存储的读写。将吸收波长分别与激光器匹配的二芳烯材料和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)混溶旋涂在镀有铝反射层的玻璃基片上。若进行三波长信息存储,则光盘的记录层由三种不同的光致变色材料组成,对这些记录层的读写分别由 532 nm、650 nm 和 780 nm 三种波长的激光器(LD)和三种波长的探测器(PD)完成。532 nm、650 nm 和 780 nm 三路激光的读写过程完全相同,以 650 nm 激光读写过程为例加以说明。半导体激光器输出波长为 650 nm 的激光,当用较高功率写入信号时,二芳基乙烯光致变色存储介质吸收高能量的 650 nm 激光后,发生光致变色反应从一种稳态转变为到另一种稳态,该记录点由状态 0 变为状态 1。由于三种二芳基乙烯记录材料的吸收峰彼此分离,且吸收带重叠部分很小,所以当 650 nm 的激光聚焦到光盘的 3 个记录层时,只有对 650 nm 激光敏感的记录层才吸收该激光的能量,而其余记录层对该激光几乎完全透明,不吸收该波长激光的能量。读出时,采用低功率的 650 nm 激光,当聚焦光斑扫描到状态 0 的未记录区域时,将吸收大部分读出激光;若扫描到状态 1 的记录点区域,则基本不吸收读出激光。通过探测材料对 650 nm 激光的吸收率(由反射层的反射信号获得),即可得到 0 或 1 的读出信号。

三波长的读写曲线分别如图 8.9-7 和图 8.9-8 所示。在二芳烯光致变色非晶态薄膜中成功地实现三波长光存储的读写实验,不仅用实验证明了多波长存储原理方法的正确可靠,而且还标志着超高密度光存储技术的重大突破。可以肯定地说,这一成果的取得在光信息存储领域尚属首次,相关技术已申请了专利保护。



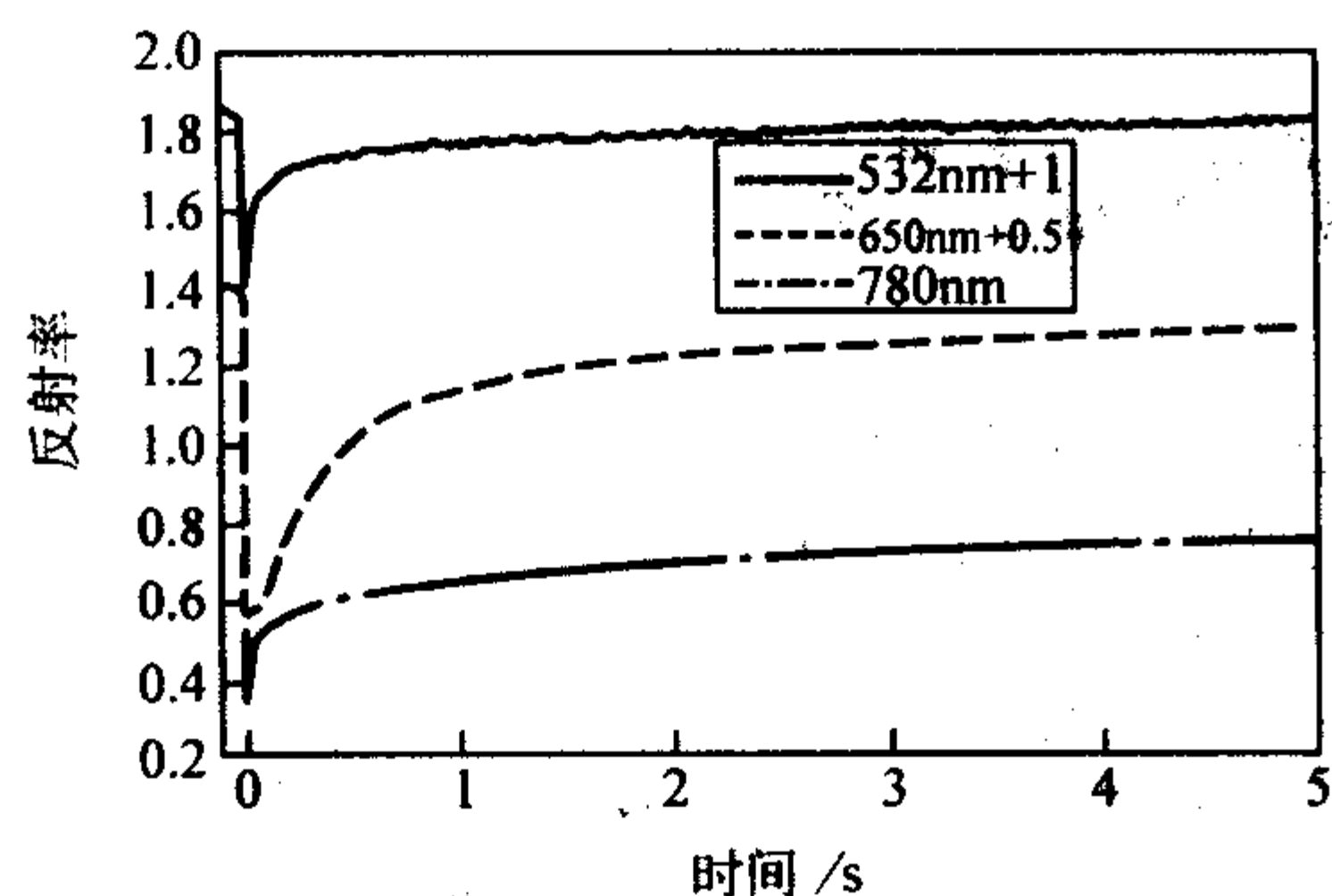


图 8.9-7 532 nm、650 nm 和 780 nm 三波长激光写入曲线

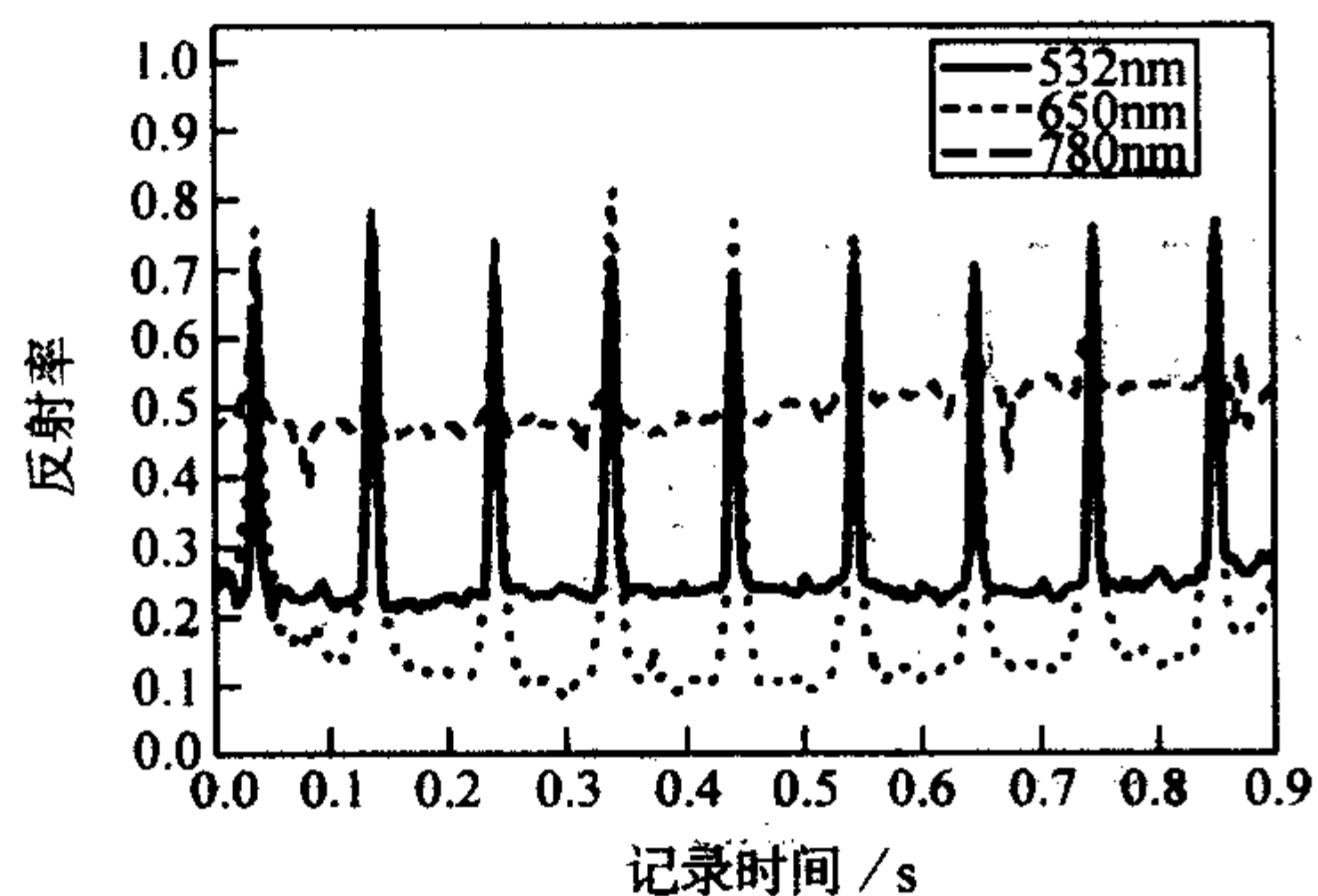


图 8.9-8 532 nm、650 nm 和 780 nm 三波长激光读出曲线

清华大学有机光电子与分子工程教育部重点实验室和清华大学光盘国家工程研究中心合作，在以有机光致变色的二芳烯材料的非晶态薄膜上实现了八阶光存储的读写。由于二芳烯类光致变色材料具有较高的分辨率、灵敏度、双态稳定性以及在光的作用下呈现阶跃变化的特性。通过调节写入激光的功率，还可以控制记录点处材料发生状态转换的比例，从而实现多阶写入，所以适合作为多阶光存储材料。图 8.9-9 为在二芳烯的非晶态薄膜上实现的 8 阶存储示意图。

## 2 螺吡喃光致变色材料

日本松下公司 M. Suzuki 等人进行了写一次型 10 重多波长记录研究。该研究小组采用了 SP1822、BSP1822、MSP1822、SP150 和 CSP0122 共 5 种吸收带不同的螺吡喃，每一种独立实现两个方向的偏振记录。这些材料吸收峰在 450~700 nm 之间，每种螺吡喃的吸收峰都是宽度不到 50 nm 的尖窄峰，而且间隔均匀。五层子记录层以旋涂技术构成一

个总记录层，每个子记录层之间有两个隔离层。所用光源是脉冲式染料激光器，对应各记录层所用波长分别是 485 nm、530 nm、580 nm、618 nm 和 650 nm。该方法可以实现 10 重多波长记录，但读出信号串扰严重，无法实用。

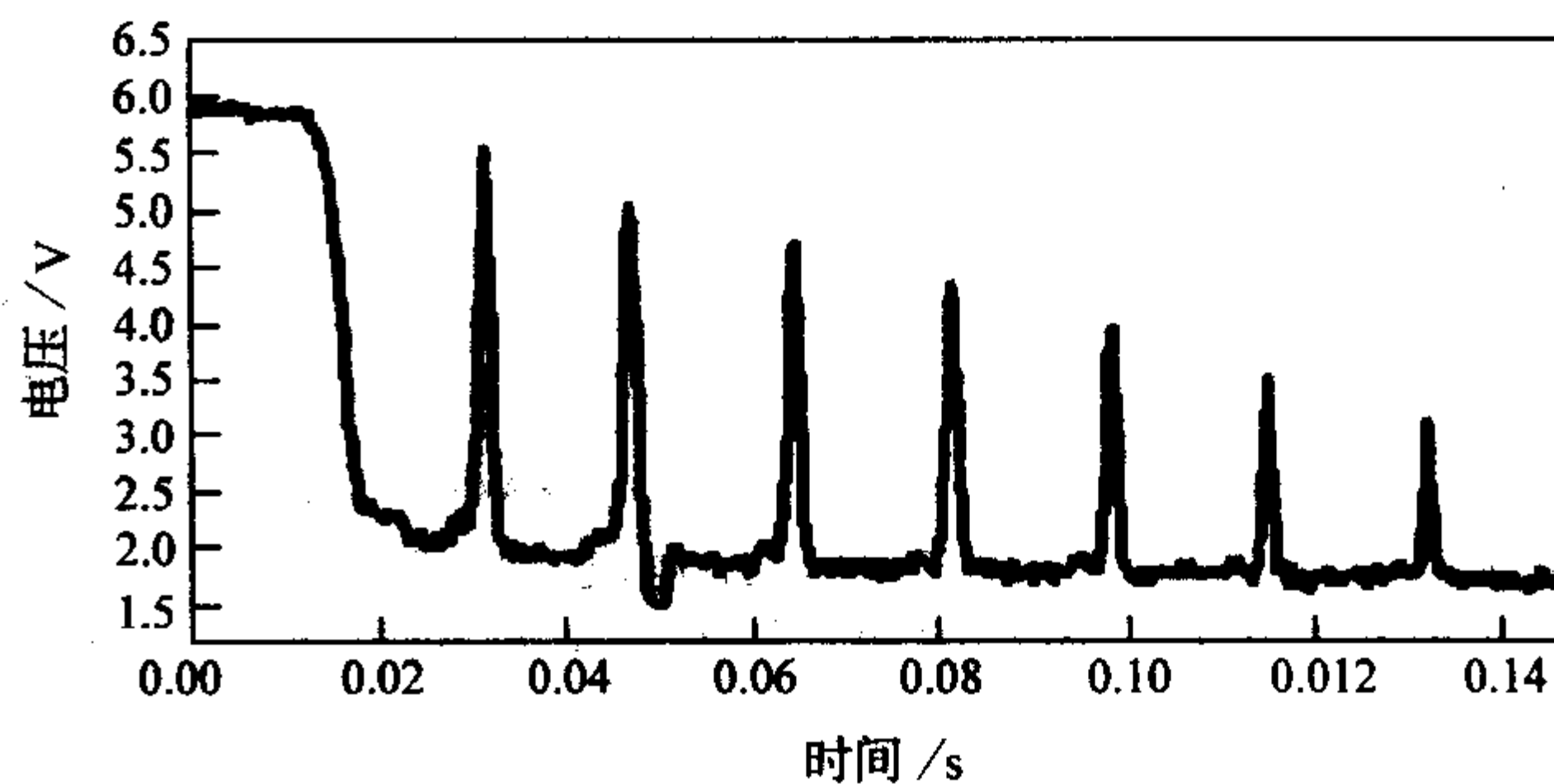


图 8.9-9 在二芳烯非晶态膜片上的 8 阶存储 (650 nm)

## 3 胆甾醇型液晶材料

美国 Arizona 大学光学中心的 W. Schlichting 等研究人员用胆甾醇型液晶 (cholesteric liquid crystal, CLC) 作为存储材料进行多波长多层存储。CLC 具有选择性反射的独有性质，即只反射符合其偏振态和特征波长的光，其他光则几乎无损失的透过。因此，将多层吸收不同偏振态和特征波长的 CLC 材料层叠在一起，即可以实现多波长存储。该存储方法的优点是各记录层间没有串扰，非破坏性读出，且记录层数可以很多；不足之处是记录时必须逐层进行，且效率较低。

## 4 其他材料

美国 New Jersey 州立大学的 J. R. Wullert II 等人提出了利用多层膜实现多波长多层存储的方法。他们采用宽波段光作为光源，每一个记录层由若干层高折射率材料和低折射率材料交替排列而成，根据厚度的不同可以使每层只对特定波段的光有较高的反射率，对其他波长的光则不反射。信息记录时需要逐层制作记录层，根据每一层所记录的数据不同，若某位为“0”则去除对应微区域的记录材料，为“1”则保留，最终完成数据记录，并将各记录层整合在一起。读出时采用宽带光源照射光盘，反射后的光由光栅分束后进入探测器阵列，得到读出信息。

另外，还有采用 DNA 聚合物作为记录材料实现多波长记录的方案，采用了荧光读出的方法。以及采用金属薄膜作为记录材料的多波长记录方案。

编写：刘学东（清华大学）

张复实（清华大学）



# 第 10 章 磁性存储材料

## 1 磁记录过程简介

磁记录过程就是将随时间变化的电信号  $i(t)$  通过记录磁头缝隙处的散磁场  $H(x, y, t)$  转换为记录介质中剩余磁化强度的空间分布  $M_r(x, y)$ 。多数的磁记录装置中，磁头固定而记录介质作相对匀速运动。但录像采用旋转磁头，磁头和记录介质都运动。根据应用的不同，磁记录可分为模拟式磁记录和数字式磁记录两大类。

### 1.1 模拟式磁记录

当被记录的信号的频率和幅值可连续变化时，例如录音机和模拟式磁带机的场合，采用模拟式记录。直接记录就是一例。此时，记录放大器输入磁头线圈中的电流的频率与输入信号的频率相同；而振幅有一定的正比关系。也就是说，输入信号包含三个参数：振幅、极性和时间。当这一信号记录在磁带上时，要求磁带各处的剩余磁化强度的大小和极性与各个时刻的电信号的振幅和极性相对应。

若输入信号为

$$i = I_0 \sin \omega t \quad (8.10-1)$$

设磁头芯及磁介质都是线性磁化的，则磁头场  $H_r$  与信号电流  $i$  成正比，磁带的剩余磁通  $\Phi_r$  与记录磁场成正比，于是

$$\Phi_r = KI_0 \sin \omega t \quad (8.10-2)$$

为了得到磁带上的剩余磁通  $\Phi_r$  随位置的变化，必须将磁带移动的时间  $t$  转换为移动的距离  $x$ ；将记录讯号的频率  $f$  转换为磁通变化的波长  $\lambda$ 。

$$\text{因为} \quad f = \frac{v}{\lambda} \quad t = \frac{x}{v} \quad (8.10-3)$$

$$\text{所以} \quad ft = \frac{x}{\lambda} \quad \text{或} \quad \omega t = 2\pi ft = \frac{2\pi x}{\lambda} \quad (8.10-4)$$

$$\text{代入式 (8.10-2)} \quad \Phi_r = KI_0 \sin \frac{2\pi x}{\lambda} \quad (8.10-5)$$

模拟式记录要求记录介质的剩余磁化强度的分布完全模拟输入信号。用上述直接记录方法，显然是很难做到这一点的。因为记录磁头的磁场分布和记录介质的磁化曲线都具有明显的非线性；同时记录介质的磁化强度又是磁场的多值函数。实验发现，若采用交流偏磁法，可以获得很高的信噪比和很小的非线性失真。在记录时，与记录信号同时输入一高频交变场：其频率为记录信号最高频率的 10 倍；振幅也为 5~10 倍，且随着时间的延长衰减为零，这种方法已获得了很广泛的应用。

### 1.2 数字式磁记录

通常将准备记录的信息，先变换为二进制形式。这就是说只要两种不同的磁化状态就可以记录数字信息。这可以是交流清洗后的磁化状态和沿某一方向磁化的状态；或者更通用的是两个磁化方向相反的状态。为了能够明显地区别两种状态，希望它们处于最大的剩磁状态。所以数字磁记录亦成为“饱和磁记录”。

图 8.10-1 给出数字式记录系统的原理性示意图。它是由逻辑线路、计时线、写入放大器，写入磁头及磁带组成的。磁带相对于磁头作匀速运动，速度为  $v$ 。如果逻辑和计时电路接通放大器，并使写电流产生的磁场由磁极  $a$  到磁

极  $b$  为正方向，则当缝隙处的散磁场超过磁带的矫顽力  $H_c$  时，通过磁头缝隙的磁带被局部磁化。为讨论方便，规定指向右方的磁化为正方向磁化。那么图中所示的区域“1”沿正方向磁化。当磁带移动到“C”点时，逻辑和计时电路使写放大器的电流反向，结果使磁化强度反向（指向左方），如图中的区域“2”。在“C”点磁化强度的总变化为  $\Delta M = 2M$ 。磁化强度的突变产生散磁场。信息的读出就是靠这种散磁场。

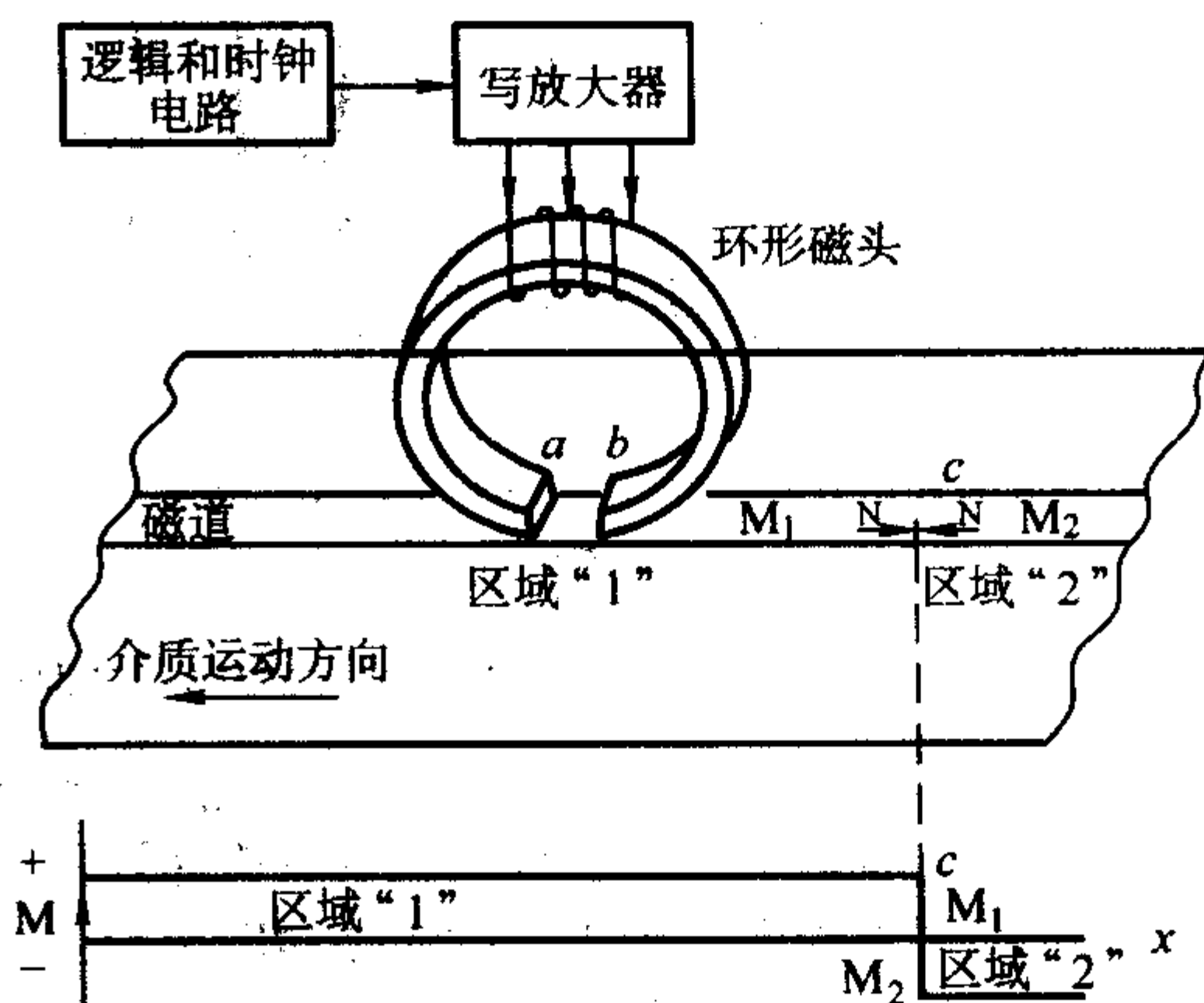


图 8.10-1 数字磁记录系统写入部分示意图

## 2 磁记录材料综述

目前使用的磁记录介质有磁带、硬磁盘、磁卡片及磁鼓。从介质的结构看，又可分为磁粉涂层型介质和连续薄膜型介质两大类。随着种种磁记录装置的记录密度的迅速提高，对记录介质的要求也越来越高，从前面对记录过程和再生过程的分析可以看出，对制作记录介质的磁性材料（磁粉及磁性薄膜）主要有以下要求：

- 1) 剩余磁感应强度  $B_r$  高；
- 2) 矫顽力  $H_c$  适当的高；
- 3) 磁滞回线（ $B-H$  曲线）接近矩形， $H_c$  附近的磁导率  $dB/dH$  尽量高；
- 4) 磁层均匀，厚度适当。记录密度越高，磁层越薄；
- 5) 磁性粒子的大小均匀，呈单畴状态；
- 6) 磁致伸缩小，不产生明显的加压退磁效应；
- 7) 基本磁特性（ $B_r$ 、 $H_c$  等）的温度系数小，不产生明显的加热退磁效应；

8) 在磁粉的场合，要求粒子易分散、在磁场作用下容易取向排列，不形成磁路闭合的粒子集团。

图 8.10-2 给出记录密度和磁记录材料的发展。记录方式可分为纵向磁记录和垂直磁记录两大类。图中，SNO 为短针状氧化物磁粉；SNM 为短针状金属磁粉；HPO 为六角片状钡铁氧体磁粉。以下将对磁记录材料的反磁化机理，主要磁粉和记录用的磁膜的制备方法作一扼要的介绍和讨论。



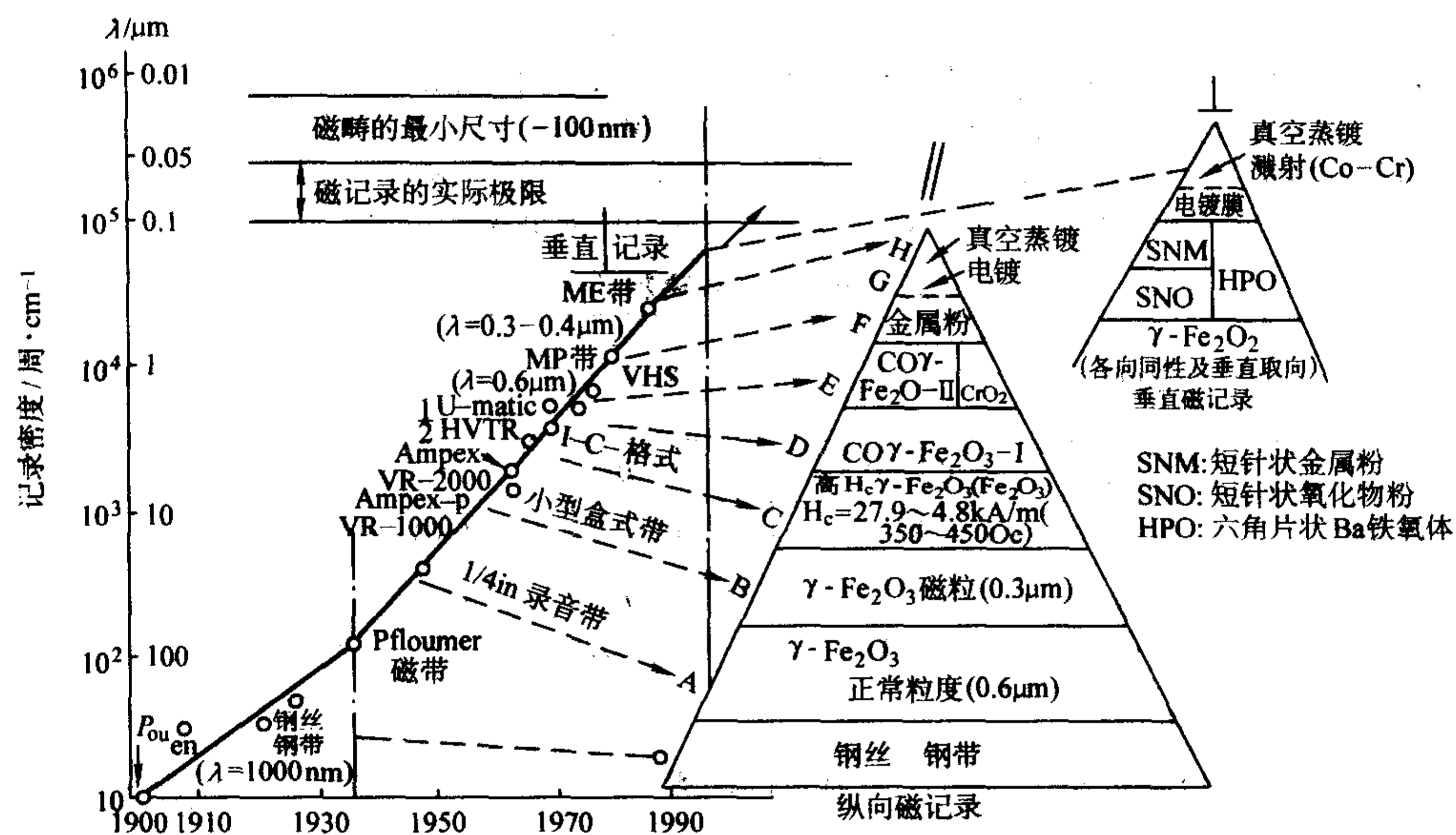


图 8.10-2 记录密度和磁记录材料的发展

### 3 水平磁记录磁粉材料

#### 3.1 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉

由于具有很好的化学、物理稳定性， $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉目前使用最多。在录音磁带、计算机磁带、软磁盘及硬磁盘的制备方面占有重要地位。制备针状  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的方法有好几种，先将铁盐用 NaOH 沉淀为  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ，由于氧化状况的不同，可以生成不同的产物。最常用的制备方法包括以下五个步骤：

- 1) 制备细小的针状  $\alpha\text{-FeOOH}$  晶种；
- 2) 在上述晶种上生长所需尺寸的针状  $\alpha\text{-FeOOH}$ ；
- 3)  $\alpha\text{-FeOOH}$  脱水，生成  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ；
- 4) 将  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  还原为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ；
- 5) 将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  氧化为  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

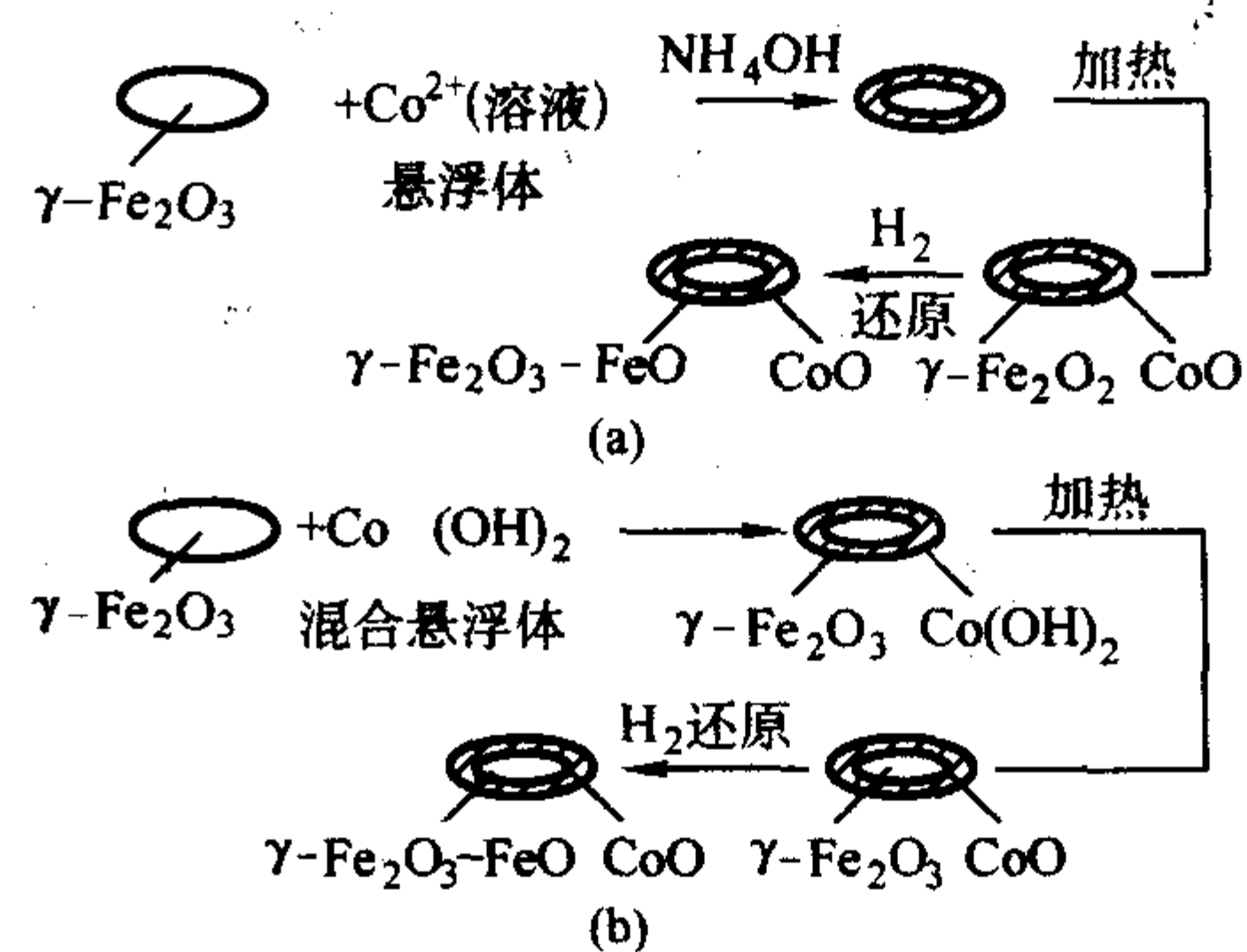
相应的化学方程式如下：

- 1)  $4\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 8\text{NaOH} \rightarrow 4\alpha\text{-FeOOH} + 4\text{H}_2\text{SO}_4 + 30\text{H}_2\text{O}$
- 2)  $2\alpha\text{-FeOOH} \rightarrow 2\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 3)  $3\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 4)  $2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow 3\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

#### 3.2 包钴的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉

实验发现， $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉掺入 Co 后，矫顽力明显增大，但是由于加热退磁及应力退磁效应显著，未得到实际应用。但是包钴的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉的研究却发展很快，并已用于生产。

1971 年 P. Haller 用在  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子上包敷一层氧化钴的方法，制备了矫顽力  $H_c$  高达 143.2 kA/m (1800 Oe) 的磁粉 (Co 的包敷量为 9.6%)，制备方法如图 8.10-3 所示。1974 年 TDK 公布了制备包 Co- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉的方法大体如下：先将针状  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉在水中很好的分散；加入  $\text{CO}_2$  及  $\text{Fe}_2$  粒子 (以  $\text{CoSO}_4$ 、 $\text{FeSO}_4$  的形式加入) 搅拌均匀后加入 NaOH 溶液，在 90℃ 反应一定时间，确认反应终止以后，水洗、过滤、干燥及粉碎。请参见 F. Hayama 等人的实验结果。表 8.10-1 列出了包钴的条件。

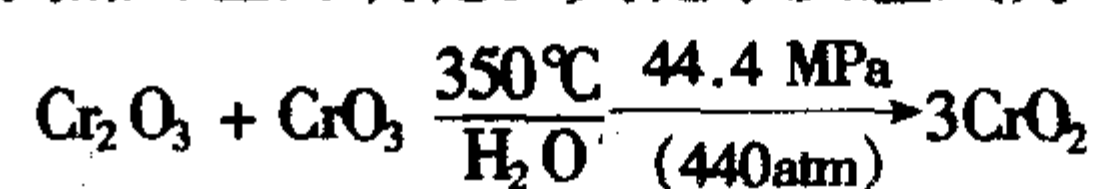
图 8.10-3 包 Co- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉的制备方法表 8.10-1 制备包 Co- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的条件

| 方法 | 起始原料                           | 包裹离子                                   | 处理温度/℃ | 处理时间/h |
|----|--------------------------------|--|--------|--------|
| A  | $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{Co}^{2+}$                       | 90     | 10     |
| B  | $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{2+} (=0.5)$ | 45     | 10     |

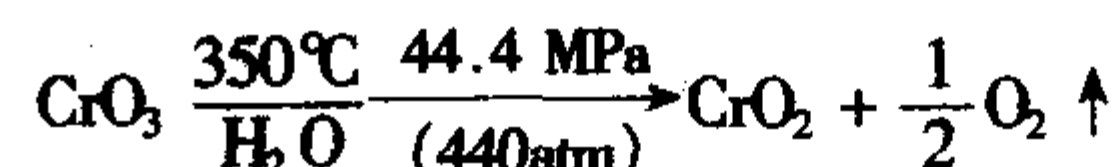
#### 3.3 $\text{CrO}_2$ 磁粉

$\text{CrO}_2$  磁粉是 1976 年美国杜邦 (Du Pont) 公司首先研制成功的。它具有很好的录放特性。但由于  $\text{CrO}_2$  磁粉颗粒很硬，磨损磁头严重和制备方面存在困难 (高温、高压) 以及包 Co- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  磁带的实用化， $\text{CrO}_2$  磁带的产量不是很大。

$\text{CrO}_2$  磁粉的制备方法是，将  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  在过量  $\text{CrO}_3$  存在的情况下进行水热处理而氧化。其化学反应式为



及



过量  $\text{CrO}_3$  的分解既产生压力又放出氧气，使已产生的  $\text{CrO}_2$  晶体在高温水热处理中不与  $\text{H}_2\text{O}$  起反应。

$\text{CrO}_2$  磁粉的矫顽力来源于形状各向异性 (针状晶体)，所以，矫顽力与其粒子的形状及大小关系很密切。为了改善粒子间的磁相互作用，常添加各种化合物，以利提高  $H_c$ 。



### 3.4 金属磁粉

纯铁的饱和磁化强度差不多是氧化铁的4倍。因此人们致力于将铁粉用于磁记录的研究。Fe、Fe-Co等金属合金磁粉既具有很高的饱和磁化强度，又具有很高的矫顽力，是很理想的记录材料。但是，由于Fe微磁粉很容易氧化，稳定

性不佳。经过多年的研究已解决这一困难，现在已经有商品磁带出售，主要用于小型8mm录像机。制备铁粉的方法很多。最通用的方法是将针状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉在 $\text{H}_2$ 中还原并注意保持其形状不变。用这种方法可以制得铁粉的直径为10~80nm；矫顽力 $H_c = 31.8 \sim 79.6 \text{ kA/m}$  (400~1000 Oe)。表8.10-2列出各种磁粉的性能比较。

表 8.10-2 常用磁粉的性能

| 磁 粉                                     |    | $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{CoFeO}_x$        | $\text{CrO}_2$         | 米粒状<br>$\text{Co-FeO}_x$ | Ba 铁氧体                   | 金属磁粉                     |
|---|----|--------------------------------|-------------------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 特 性                                     | 长轴 | 0.2~0.5                        | 0.2~0.5                 | 0.2~0.5                | 0.1~0.3                  | 0.05~0.5                 | 0.2~0.5                  |
|   | 短轴 | 0.03~0.07                      | 0.03~0.07               | 0.03~0.06              | 0.03~0.06                | 0.01~0.05                | 0.02~0.06                |
| 矫顽力 $H_c/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$   |    | 23.9~31.8<br>(300~400)         | 31.8~79.6<br>(400~1000) | 35.8~63.7<br>(450~800) | 47.7~95.4<br>(600~1200)  | 47.7~159.2<br>(600~2000) | 47.7~206.9<br>(600~2600) |
| $\sigma_s/\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ |    | 70~75                          | 70~75                   | 70~80                  | 70~75                    | 45~55                    | 120~140                  |
| 矩形比 $B_r/B_m$                           |    | 0.80~0.86                      | 0.80~0.86               | 0.86~0.90              | 0.65~0.85                | 0.50~0.70                | 0.70~0.86                |
| 比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$    |    | 15~30                          | 15~40                   | 20~40                  | 10~30                    | 20~40                    | 30~50                    |
| 晶体结构                                    |    | 立方                             | 立方                      | 正方                     | 立方                       | 六角                       | 立方                       |

## 4 水平磁记录连续薄膜及介质

### 4.1 高密度化对记录介质的要求

面密度决定记录装置的存储容量、性能及价格。为了提高道密度，需要改进磁头的定位精度，采用薄膜磁头等；而位密度与磁头的缝宽 $g$ ，浮动高度 $d$ 以及磁层的厚度 $t_m$ 和磁特性有密切关系。图8.10-4给出了三个几何参数( $g$ ,  $d$ ,  $t_m$ )与记录密度的关系。

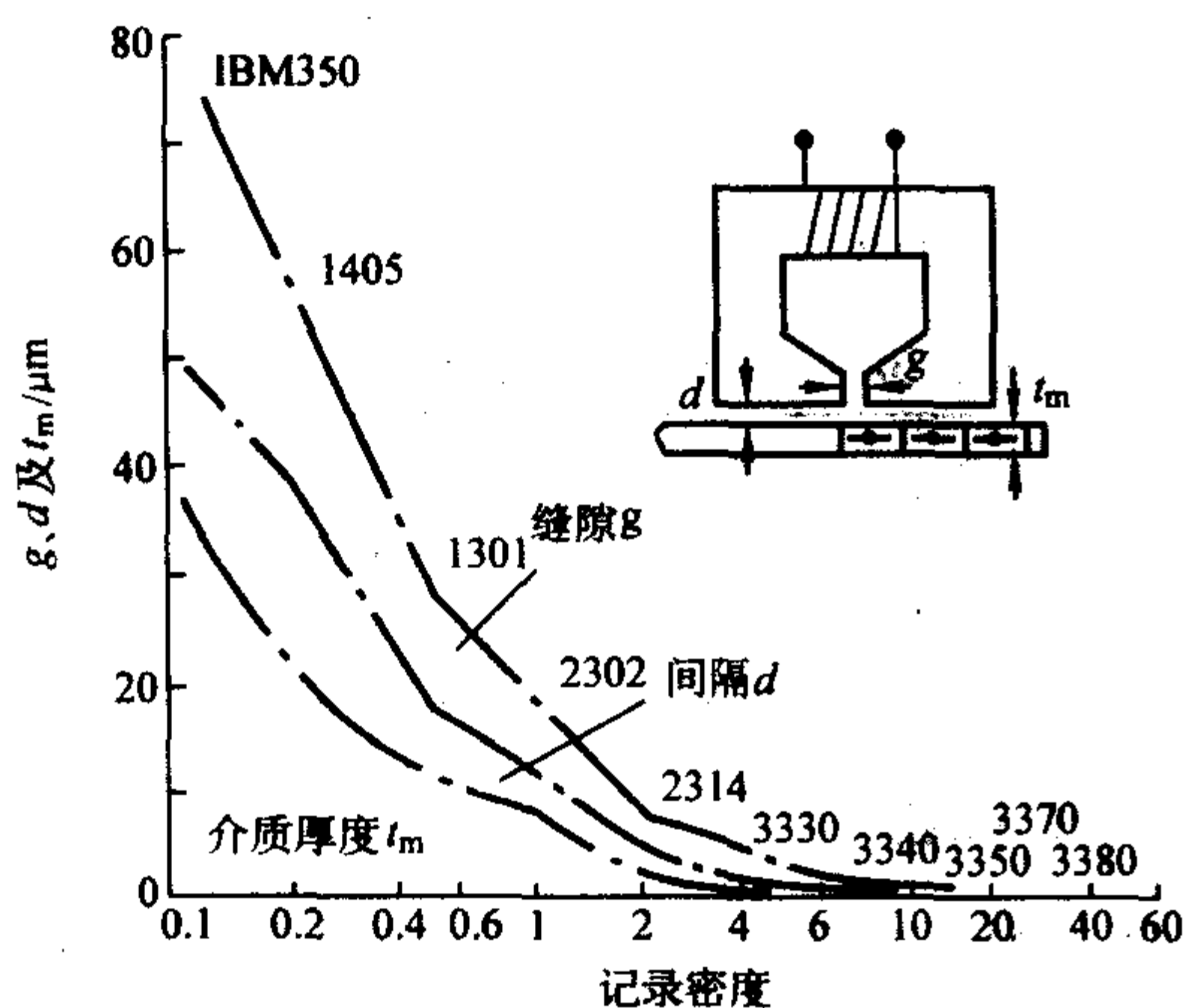


图 8.10-4 三个几何参数 ( $g$ ,  $d$ ,  $t_m$ ) 与记录密度的关系

在数字式磁记录的场合，理论计算给出以下关系式。

$$\text{磁化分布 } M_x(x) = \frac{2}{\pi} M_r \arctan\left(\frac{x}{a/\pi}\right) \quad (8.10-6)$$

$$\text{重放电压 } e(x) = a_h W N_b M_r \frac{2\mu_r}{\pi\mu_0(\mu_r+1)} \times \frac{t_m}{g} \left[ \arctan\left(\frac{x+g/2}{d+a/\pi}\right) - \arctan\left(\frac{x-g/2}{d+a/\pi}\right) \right] \quad (8.10-7)$$

$$\text{电压幅值 } E_m = e(0) = a_h W N_b M_r \frac{2\mu_r}{\pi\mu_0(\mu_r+1)} \times \frac{t_m}{d+a/\pi} \quad (8.10-8)$$

$$\text{脉冲半宽度 } PW_{50} = 2 \sqrt{(d+a/\pi)^2 + (g/2)^2} \quad (8.10-9)$$

$$\text{记录分辨率 } D_{50} \approx \frac{1155}{PW_{50}(\mu\text{m})} BP(\text{mm}) \quad (8.10-10)$$

$$\text{过渡区参数 } a \approx 0.6 \frac{t_m B_r}{H_c} \quad (8.10-11)$$

由上述关系式不难看出，获得高密度记录的必要条件是减小 $PW_{50}$ ，而同时使信噪比 $S/N$ 保持在一定水平。所以对高密度记录介质的主要要求是：

- 1) 减薄磁层厚度 $t_m$ ；
- 2) 增大矫顽力 $H_c$ ；适当的 $B_r$ ；
- 3) 提高磁特性和其他性能的均匀性及稳定性。

目前大量使用的磁记录介质是磁粉涂层型介质。通过矫顽力 $H_c$ 的提高、磁粉堆积密度的增大以及磁层厚度的减小，可改进介质的高密度记录特性。铁磁金属和合金微粒磁带的应用就是一例。从目前大量使用的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 介质中除去黏合剂、分散剂和氧，研制具有高 $H_c$ 、高 $B_r$ 的连续薄膜型介质是发展高密度记录介质的重要方向。

### 4.2 高密度水平磁记录连续薄膜介质的制备

高密度水平磁记录连续薄膜介质的制备有物理方法如溅射、蒸镀和化学方法如电镀，化学镀等。下面对它们加以介绍。

#### 4.2.1 用电镀法制备 Co 系合金薄膜介质

电镀磁性薄膜的原理在于：将金属离子（通常是 Co，Ni 和 Fe）用外加电势从溶液中还原并沉积于导电性的阴极上。由于各种铁磁金属的还原势彼此很接近，还原时又产生高极化，所以用电沉积法制备铁磁合金薄膜很方便。实验表明，不管用什么样的制备方法，为了获得高矫顽力的薄膜，必须选取含钴量高的化学组成，并添加少量非磁性元素，使其同铁磁性金属共沉积。这是提高薄膜的磁各向异性和细化晶粒并使其呈单畴磁化状态所要求的。

电镀合金薄膜已在磁鼓和磁盘上得到应用。近年来致力于高密度磁盘的研究，着重改进可靠性，譬如耐磨性、抗腐蚀性、误码特性等，Co-Ni-P 薄膜的制备方法见参考文献。

#### 4.2.2 化学镀膜法制备的 Co 系合金薄膜介质

用化学镀膜法制备磁性薄膜的研究大约开始于1962年前后，用这种方法容易制备 Co 和 Ni 的薄膜。近年来作为一种高密度记录介质引起了人们的重视。它与电镀法的不同在



于：“金属离子沉积过程中所需要的势能，不是外加电源供给，而是由镀液中的还原剂供给，新沉积的金属接着起催化作用，使沉积过程继续下去，这就是所谓的自发催化反应。还原剂可以是次亚磷酸盐或硼氢化物等。使用次亚磷酸盐的镀液，稳定性好，沉积速度快，形成薄膜的性能好，所以被广泛采用。化学镀法由于不考虑电流、电压的分布，在任何复杂形状的基体上均能得到厚度和磁性均匀的薄膜，在塑料、陶瓷等非导电性的基板上也可以直接沉积，形成薄膜。工艺比较简单，便于在工业生产中使用。

#### 4.2.3 真空蒸镀 Co-Ni 合金薄膜磁带

合金薄膜磁带的真空蒸镀制备（图 8.10-5）是将铁磁性母合金在真空中蒸发，并沉积于聚脂薄膜上。影响磁带性能的主要因素有：带基表面的光洁度；真空沉积时带基的温度；蒸发时的入射角；通过挡板来调节蒸发速率及沉积速率；沉积时的气氛以及铁磁母合金的成分等。

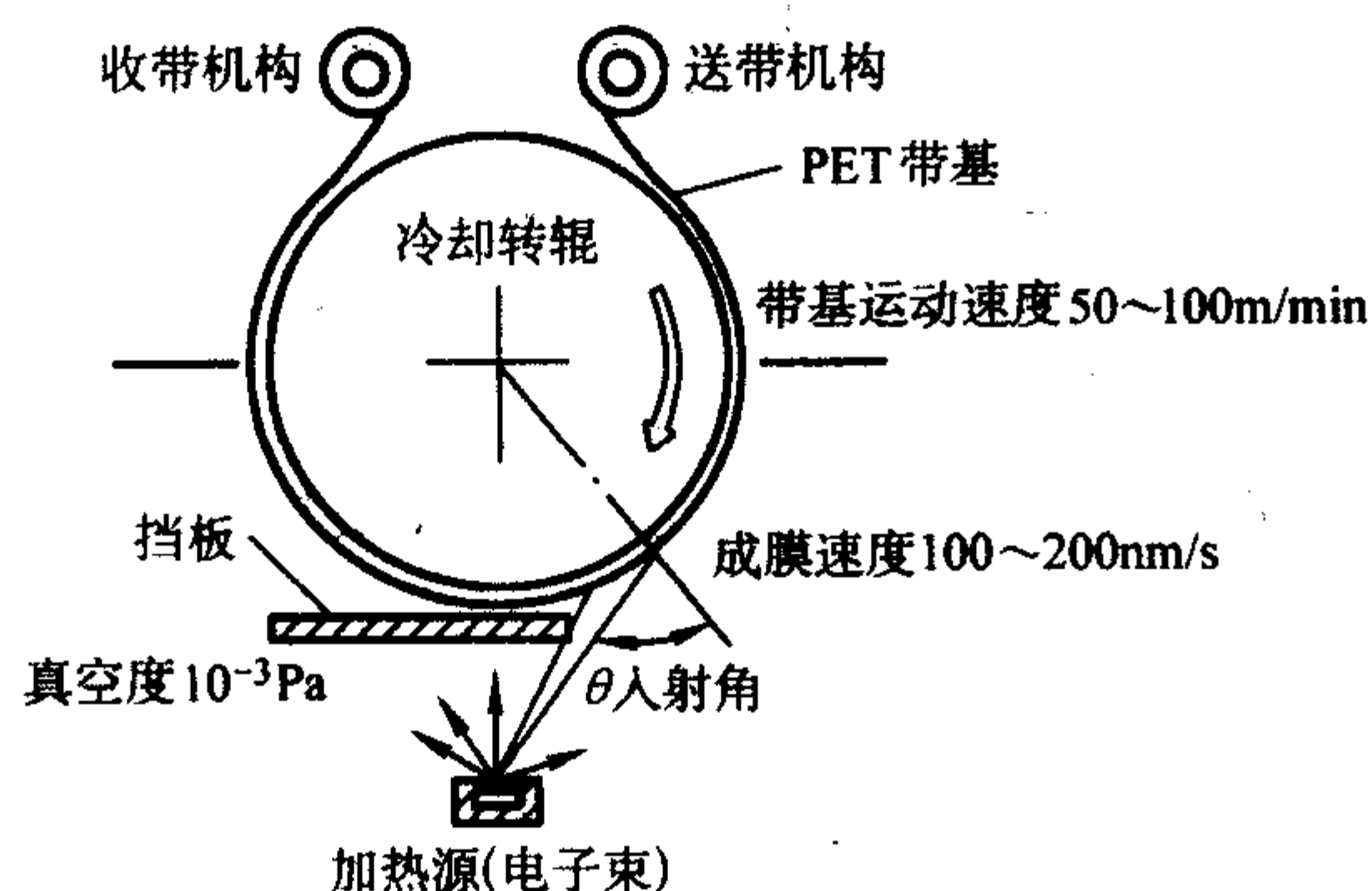


图 8.10-5 真空蒸镀示意图

图 8.10-6 及图 8.10-7 给出铁、镍及钴三种薄膜磁带的矫顽力与入射角  $\theta$  的关系以及  $\theta = 40^\circ$  时的磁滞回线。蒸发过程中的氧分压，对合金薄膜的性能影响很大。以钴膜为例，随氧流量的增大，矫顽力  $H_c$  增大，磁各向异性常数  $K_u$  及  $M_s$  减小。据推测，氧流量会影响薄膜的晶粒生长，还可能改变薄膜的某些特性，如交换各向异性等。其机理尚不清楚。

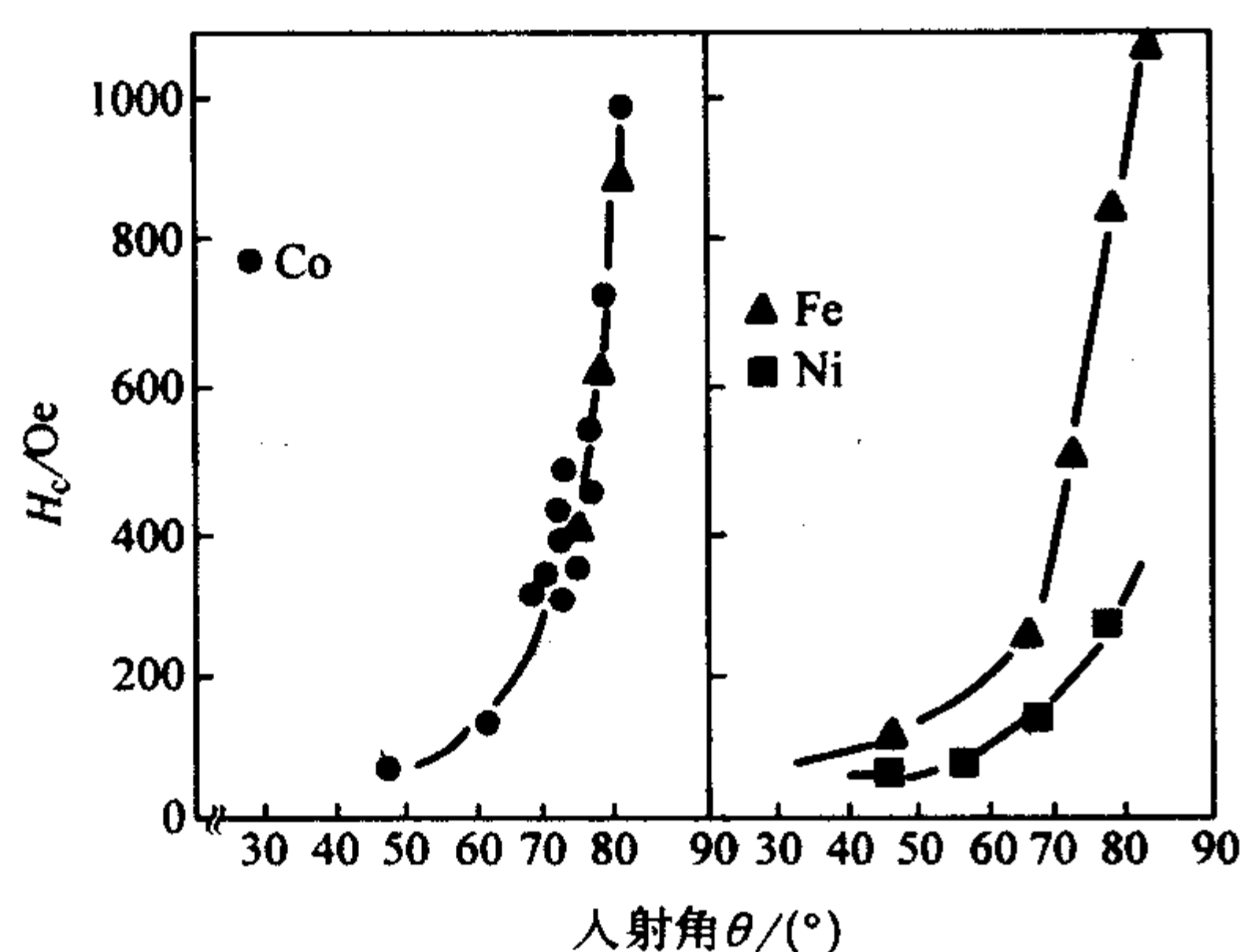


图 8.10-6 矫顽力与入射角的关系  
10e = 80 A/m

#### 4.2.4 溅射法制备 Co 等合金薄膜

采用磁控溅射装置制备 Co 系合金记录介质，为了获得晶体磁各向异性大的微结构，需要 Co 合金晶粒沿特定方位生长，为此需要 Cr 打底层。Cr 为体心立方结构，其点阵常数  $a = 0.289 \text{ nm}$ ，晶胞中 (110) 面的一个为  $a$ ，另一个边长为  $[\bar{1}10] = \sqrt{2}a = 0.408 \text{ nm}$ 。Co 合金以 CoNi 合金为例，为

密排六方结构，其易磁化面 (10 $\bar{1}0$ ) 的  $c$  轴边长  $c = 0.407 \text{ nm}$ ，因此与 Cr 的易磁化面 (110) 的边长具有相当好的匹配性。这样，密排六方 CoNi 晶粒的 (10 $\bar{1}0$ ) 晶面躺在体心立方 Cr 的 (110) 晶面上进行外延生长，由于面内取向容易，从而可以改善矩形比。实际上，还开发了 CoCrTa/Cr 及 CoCrPt/Cr 等其他的 Co 合金/Cr 型的磁盘。

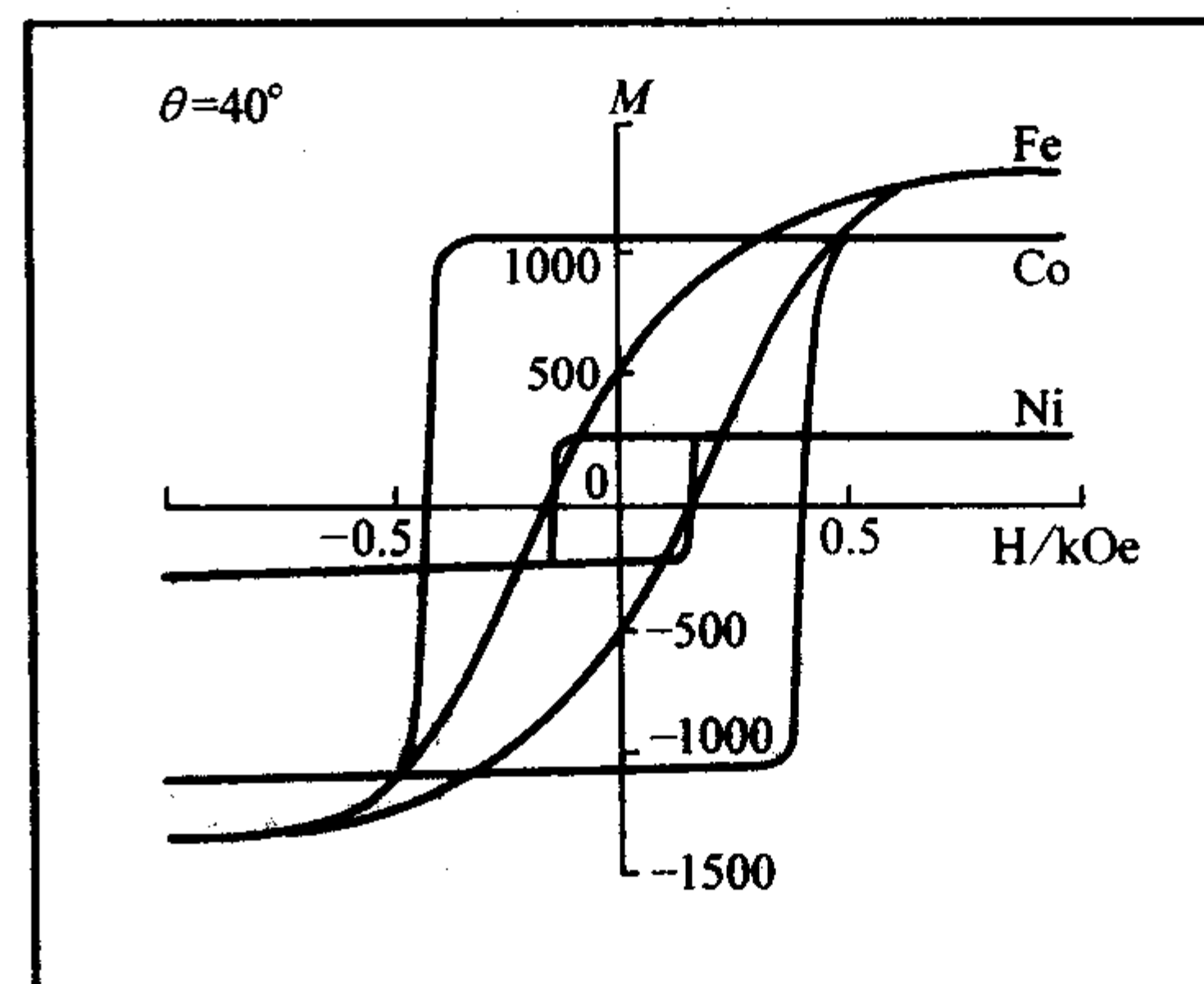


图 8.10-7 Fe、Co、Ni 的磁滞回线  
10e = 80 A/m

### 4.3 超高密度水平磁存储薄膜介质

硬盘驱动器代表了磁记录技术的最高水平，1956 年 IBM 公司生产出世界上第一代硬盘 (IBM 350)，面记录密度大约为  $0.79 \text{ kbit/cm}^2$  ( $2 \text{ kbit/in}^2$ )。经过 50 年的发展，目前的面记录密度为  $42.52 \text{ Gbit/cm}^2$  ( $108 \text{ Gbit/in}^2$ )，面记录密度增长了五千万倍。

在过去的 20 年里，磁记录经历了指数式的发展，主要归因于新材料和新磁学现象的发现。磁头及磁记录介质的主要发展阶段包括：第一阶段始于 20 世纪 80 年代薄膜感应磁头的应用，并用真空溅射法制备高矫顽力和高饱和磁化强度的薄膜连续型介质；第二阶段从 20 世纪 90 年代开始，采用磁阻 (MR) 读出磁头，特别是 1996 年巨磁阻效应 (GMR) 磁头的投入使用，它要求弱耦合低噪声的记录介质。

#### 4.3.1 超高密度水平记录对介质的要求

对超高密度磁记录介质的要求是：晶粒尺寸要小，并且具有很窄的分布  $\sigma$ 。

然而，随着晶粒尺寸的减少，记录介质中的磁化由于热振动而变得不稳定，从而可能发生数据丢失，这种现象归因于“超顺磁性效应”。

晶粒间弱的交换耦合作用使得水平记录可近似地认为是独立粒子的集合体，在外场作用下，磁化反转的能量壁垒为

$$E_B(H, V) = k_u V \left(1 - \frac{H}{H_0}\right)^n \quad (8.10-12)$$

式中， $k_u$  是磁各向异性能量密度； $H_0$  是本征开关场

对于磁各向异性二维随机分布的水平记录介质系统， $n = 1.5$ 。

在一定温度下，能量壁垒  $E_B$  和热激活能量量级可比时，系统不再稳定，已有的磁化将发生反转。热激活开关特性可用时间常数表示

$$\tau = \frac{1}{f_0} \exp\left(\frac{E_B}{k_B T}\right) \quad (8.10-13)$$

式中， $k_B$  是玻耳兹曼常数； $T$  是绝对温度；可能的频率  $f_0$  为  $10^9 \sim 10^{12} \text{ Hz}$ ，规定了热激活的时间范围。

在实际的记录介质中，能量壁垒随各向异性和晶粒尺寸



的变化而有不同的分布, 对于宽的能量壁垒分布, 磁化衰减是时间的对数关系, 近似表示成

$$M(t) = M(t_0) + S^* \lg\left(\frac{t}{t_0}\right) \quad (8.10-14)$$

其中  $S^*$  是磁黏滞系数,

介质的能量壁垒的分布通过测量矫顽力和磁化场脉冲宽度  $t_p$  来确定, 并用下式分析

$$\frac{H_c}{H_0} = 1 - \left[ \frac{k_B T}{k_u V} \ln\left(\frac{f_0 t_p}{\ln 2}\right) \right]^{1/n} \quad (8.10-15)$$

由理论分析和实验验证得出: 在  $T$  约为 340 K 的热稳定条件为

$$k_u V > 55 k_B T$$

这个判断设定了最小晶粒尺寸和热激活限制的面记录密度。

因此, 为了提高记录密度, 必须使用高各项异性材料制作记录介质, 它可使晶粒尺寸减小, 但仍能保证所需的热稳定性。表 8.10-3 示出未来磁记录介质的本征磁性。

表 8.10-3 未来磁记录介质的本征磁性

| 材料                                 | $K_u$<br>/J·cm <sup>-3</sup> | $M_s$ /emu<br>·cm <sup>-3</sup> | $H_k$<br>/kA·m <sup>-1</sup> | $T_c$<br>/K | $D_c$<br>/μm | $D_p$<br>/nm |
|------------------------------------|------------------------------|---------------------------------|------------------------------|-------------|--------------|--------------|
| BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> | 0.33                         | 380                             | 约 1 360                      | 730         | 0.7          | 8.8          |
| SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> | 0.35                         | 410                             | 约 1 360                      | —           | 0.6          | 8.6          |
| CoPtCr                             | 0.20                         | 298                             | 109                          | —           | 0.89         | 10.4         |
| FePd                               | 1.8                          | 1 100                           | 2 640                        | 760         | 0.20         | 5.0          |
| FePt                               | 6.6 ~ 10                     | 1 140                           | 9 280                        | 750         | 0.34         | 3.3 ~ 2.8    |
| CoPt                               | 4.9                          | 800                             | 9 840                        | 840         | 0.61         | 3.6          |
| MnAl                               | 1.7                          | 560                             | 5 520                        | 650         | 0.71         | 5.1          |
| Fe <sub>14</sub> Nd <sub>2</sub> B | 4.6                          | 1 270                           | 5 840                        | 585         | 0.23         | 3.7          |
| SmCo <sub>5</sub>                  | 11 ~ 20                      | 910                             | 19 200 ~<br>32 000           | 1 000       | 0.71 ~ 0.96  | 2.7 ~ 2.2    |

注: 1. 各向异性场  $H_k = 2K_u/M_s$ ; 畴壁能  $\gamma_w = 4(AK_u)^{1/2}$ 。

2. 单畴粒子尺寸  $D_c = 1.4\gamma_w/M_s^2$ 。

3. 交换作用常数  $A = 10^{-1}$  J/cm。

4. 最小的稳定尺寸 ( $\tau = 10$  年)  $D_p = (60 \text{ kJ/T} \cdot K_u)^{1/3}$ 。

#### 4.3.2 超高密度薄膜记录介质的微结构特点

超高密度磁记录介质应是:

1) 磁性晶粒尺寸细小, 并且分布在一个较小的范围内, 使得记录密度增加后, 每个信息位的晶粒数保持不变。

2) 磁性晶粒间应是弱耦合或退耦合的。

为了满足上述要求, 高密度薄膜记录介质具有十分复杂的多层膜结构。早期的薄膜记录介质是磁性层沉积在衬底上的单层膜。高密度薄膜记录介质的衬底由三层膜组成, 而且还使用了籽层。籽层的目的是生成细小的晶粒, 而且控制晶粒的尺寸分布。

而衬底层的使用不仅依然保证磁性薄膜的晶粒尺寸有细小分布性, 还要起着保持良好的外延特性。使介质中磁性晶粒的易磁化方向在要求的方向上。衬底层可以用纯 Cr 或 Cr 的二元和三元合金, 如: CrMo, CrV, CrTi 和 CrTiB 等, 这些元素的添加可以改善衬底晶格常数以改善磁性层和衬底层的外延匹配特性。

目前使用的高密度介质多为含 Cr 的磁性二元或三元合金薄膜, Cr 往往会在晶粒边界处发生偏析。Cr 在晶粒边界的偏析, 使在相邻的晶粒边界形成非磁性的 Cr 的壳层, 它使磁性晶粒间彼此分隔, 减弱了晶粒间的交换耦合, 使介质的信噪比得到改善。

#### 4.3.3 反铁磁耦合 (AFC) 介质

前面讲到, 要想具有高的记录密度, 必须在提高记录密度时保证每个信息位晶粒的数目。但是, 当颗粒体积  $V = \pi D^2 t/4$  减小到每个颗粒的磁能  $K_u V$  与热能有可比性的时候, 记录就变得不稳定了。这也是我们常说的“超顺磁效应”。在这种情况下, AFC 介质成为提高记录密度的好办法。

AFC 介质由两个磁性层组成, 这两个磁性层通过非磁性的 Ru 层反铁磁耦合, 其厚度一般为 0.6 nm。

图 8.10-8 显示了 AFC 介质的基本构架, 它是由一薄层极化层  $c$  将两块铁磁介质  $FM_1$  和  $FM_2$  反铁磁耦合起来的。极化层的厚度为  $c$ ,  $FM_1$  厚度为  $t_1$ , 剩余磁化强度  $M_{s1}$ , 各向异性常数  $K_1$ ;  $FM_2$  的厚度为  $t_2$ , 剩余磁化强度为  $M_{s2}$ , 各向异性常数为  $K_2$ 。

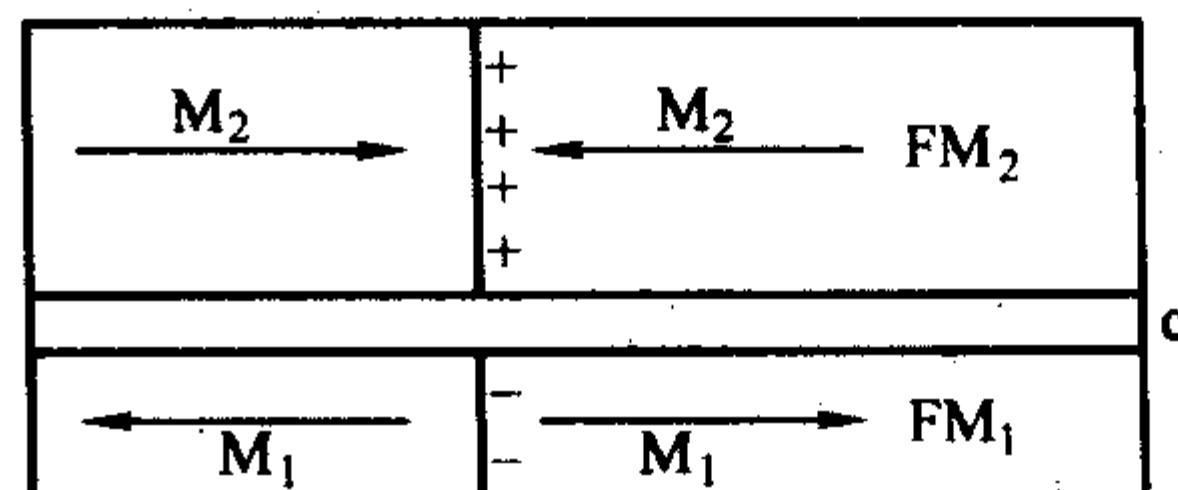


图 8.10-8 AFC 介质里, 过渡区的磁荷示意图

在剩磁状态, 两个磁性层是反向磁化的, 其有效磁厚值  $M_r t_{eff}$  由两个磁性层的差所决定。AFC 介质具有一个有效的  $M_r t_{eff}$ , 若中间层较薄, 则有

$$M_r t_{eff} \approx M_{s2} t_2 - M_{s1} t_1 \quad (8.10-16)$$

通常,  $FM_1$  和  $FM_2$  为同一种材料, 只是厚度不同, 故有

$$M_r t_{eff} = M_r t_2 - M_r t_1 \quad (8.10-17)$$

图 8.10-9 给出了厚度为  $t_0 = t_2 - t_1$  的单层膜的  $PW_{50}$  与 AFC 介质的比较。这表说明 AFC 介质具有与单层介质相似的小  $PW_{50}$ 。

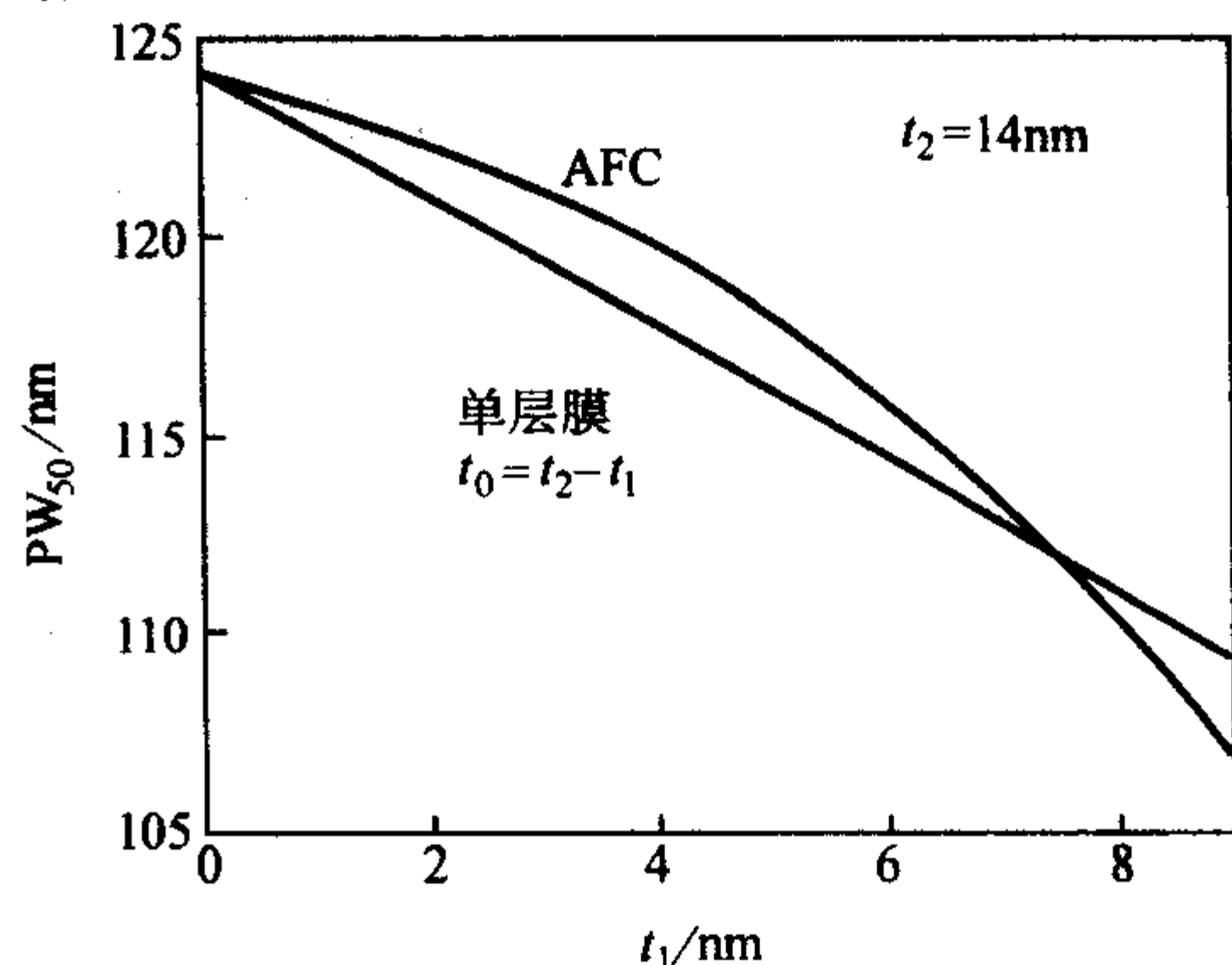


图 8.10-9 厚度为  $t_0 = t_2 - t_1$  的单层膜介质与 AFC 介质  $PW_{50}$  的比较

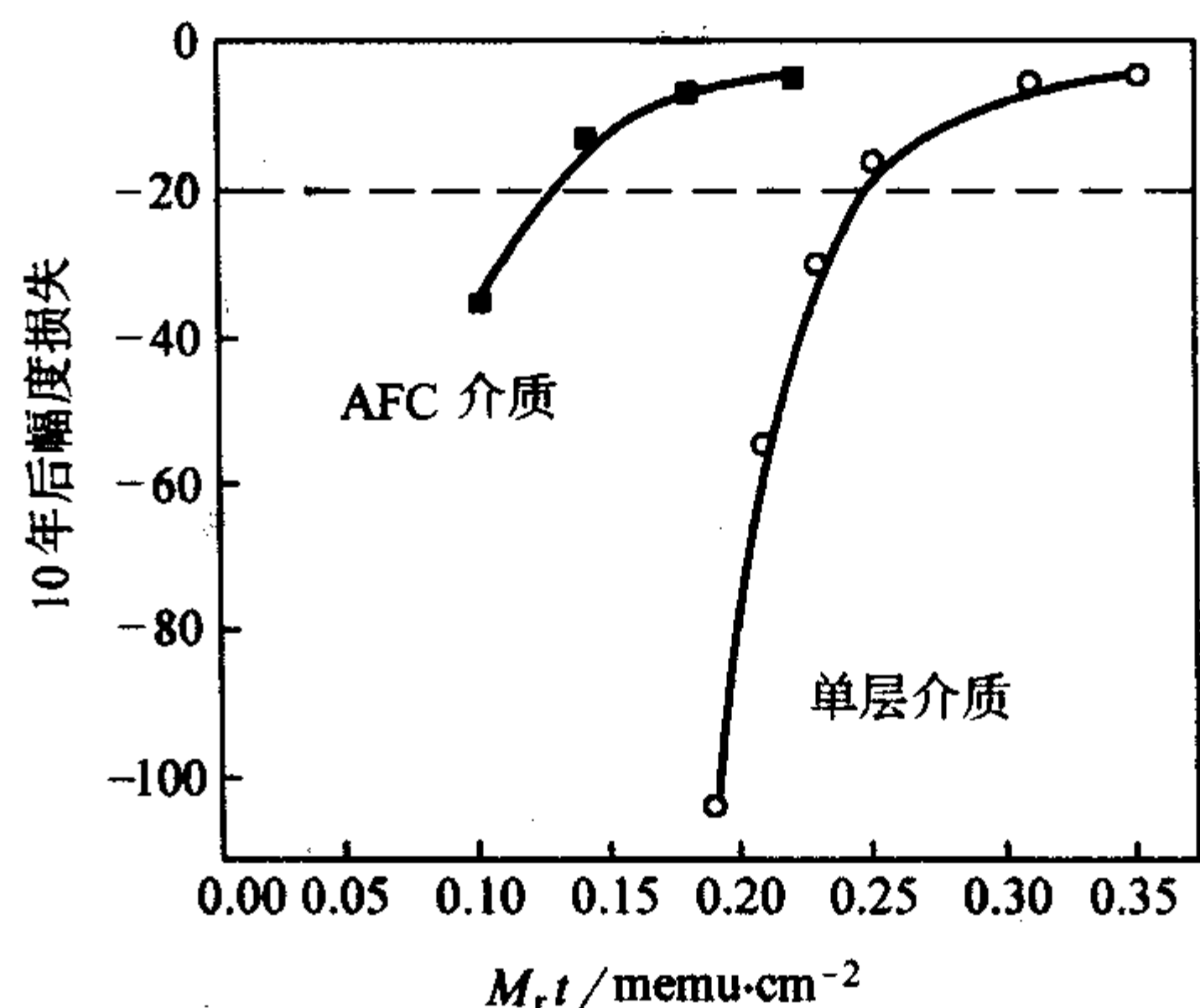


图 8.10-10 AFC 介质和单层介质 10 年后幅度损失的比较



图 8.10-10 给出了 AFC 介质和单层介质热退化的比较。单层介质和 AFC 介质具有如下关系

$$M_1 t = M_2 t_{\text{eff}}$$

并且它们的晶粒尺寸的大小是相似的。可以看到, 小的有效  $M_1 t_{\text{eff}}$  值介质的输出幅度比单层介质高很多, 而热损耗要小得多。

综上所述, AFC 介质在保证超高记录密度的同时, 提高了热稳定性。

$\text{FM}_1$  和  $\text{FM}_2$  之间的反铁磁层间交换场  $H_{\text{ex}}$  是 AFC 介质中最重要的因素。由于反铁磁耦合,  $\text{FM}_1$  和  $\text{FM}_2$  的剩余磁化有很好的反关联。

目前构成 AFC 介质的两个磁性层通常为 CoCrPtB, 一般在两层 CoCrPtB 间会有一层 Ru, 形成一个三明治结构。如图 8.10-11 所示。

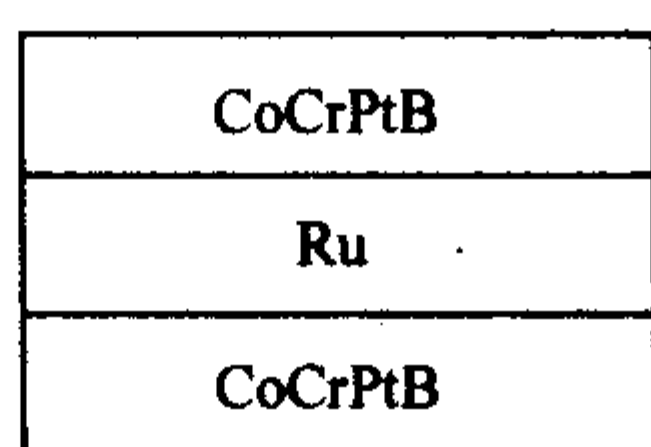


图 8.10-11 AFC 介质的结构

在这个三明治结构中, 下面的那个初始磁性层的尺寸  $L_1$  大约为 2 nm 到 6 nm, 顶层  $L_2$  大约为 12 nm 到 17 nm, 中间 Ru 层的尺寸为 0.4 ~ 0.8 nm。我们用  $[X(t_{12})/t_{\text{Ru}}/Y(t_{11})]$  来表示这个三明治的尺寸。X、Y 分别指上下两层 CoCrPtB 合金,  $t_{12}$ 、 $t_{11}$  分别是这两层的厚度。 $t_{\text{Ru}}$  是 Ru 层的厚度。同时, Co 的含量也是重要的参数, 因此, 在这里, 我们选取了四个不同 Co 含量的 CoCrPtB 合金, 分别记为 A、B、C、D。

反铁磁层 X、Y 间的交换场  $H_{\text{ex}}$  是 AFC 介质中最重要的物理参量。 $H_{\text{ex}}$  来源于有效的表面交换能密度  $J_s$ 。虽然  $H_{\text{ex}}$  来源于原子尺度 (甚至超出了微磁学的研究范围), 但是我们依然可以很容易得到小柱形颗粒场合的  $H_{\text{ex}}$

$$H_{\text{ex}} = \frac{J_s}{\delta M_1} m^+ \quad (8.10-18)$$

式中,  $M_1$  和  $\delta$  分别是考虑层的磁化强度和厚度;  $m^+$  是另一相邻层的磁化强度单位矢量, 对反铁磁耦合;  $J_s < 0$ 。

图 8.10-12 给出了在  $[B(13.9)/t_{\text{Ru}}/D(5)]$  中  $H_{\text{ex}}$  与 Ru 层厚度的依赖关系。 $H_{\text{ex}}$  对  $t_{\text{Ru}}$  很敏感, 在  $t_{\text{Ru}}$  为 0.7 nm 的时候有个峰值 437 690 A/m (5500 Oe)。

图 8.10-13 给出了在  $[B(17)/0.6/B(5)]$  中  $H_{\text{ex}}$  和  $J$  与温度的依赖关系。当温度由 400 K 减少到 260 K 时,  $H_{\text{ex}}$  是一直增加的。到了 260 K 以下,  $H_{\text{ex}}$  随温度的减小而减小。

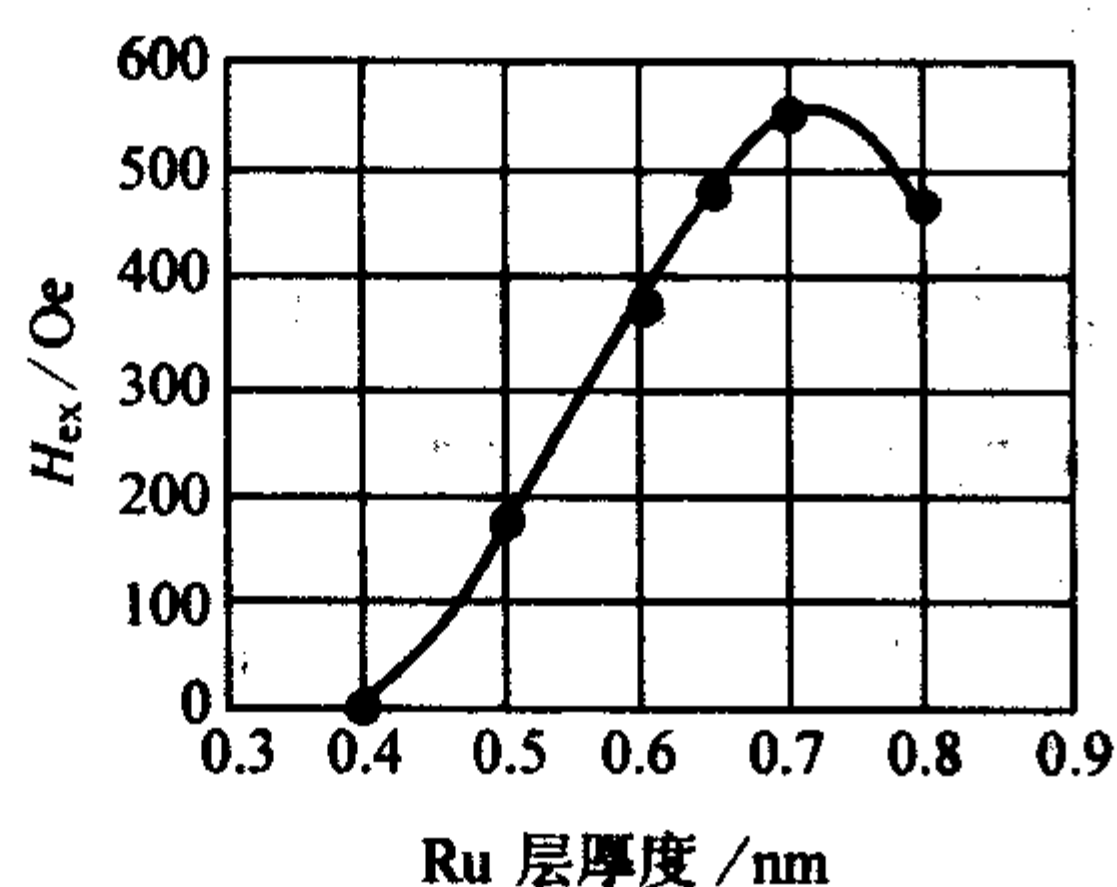


图 8.10-12  $[B(13.9)/t_{\text{Ru}}/D(5)]$  中  $H_{\text{ex}}$  与 Ru 层厚度的依赖关系  
10 Oe = 80 A/m

图 8.10-13 给出了在  $[B(17)/0.6/B(5)]$  中  $H_{\text{ex}}$  和  $J$  与温度的依赖关系。

交换耦合强度  $J$  在任何温度下都可以用下面的方程计算出来

$$J = H_{\text{ex}} t_{11} M_{s11}$$

式中,  $M_{s11}$  是  $L_1$  的磁化强度。每个温度下的  $t_{11} M_{s11}$  都可以测量出来。在 260 K 以上的温度时,  $J$  的变化由 Edwards 预言的如下关系确定

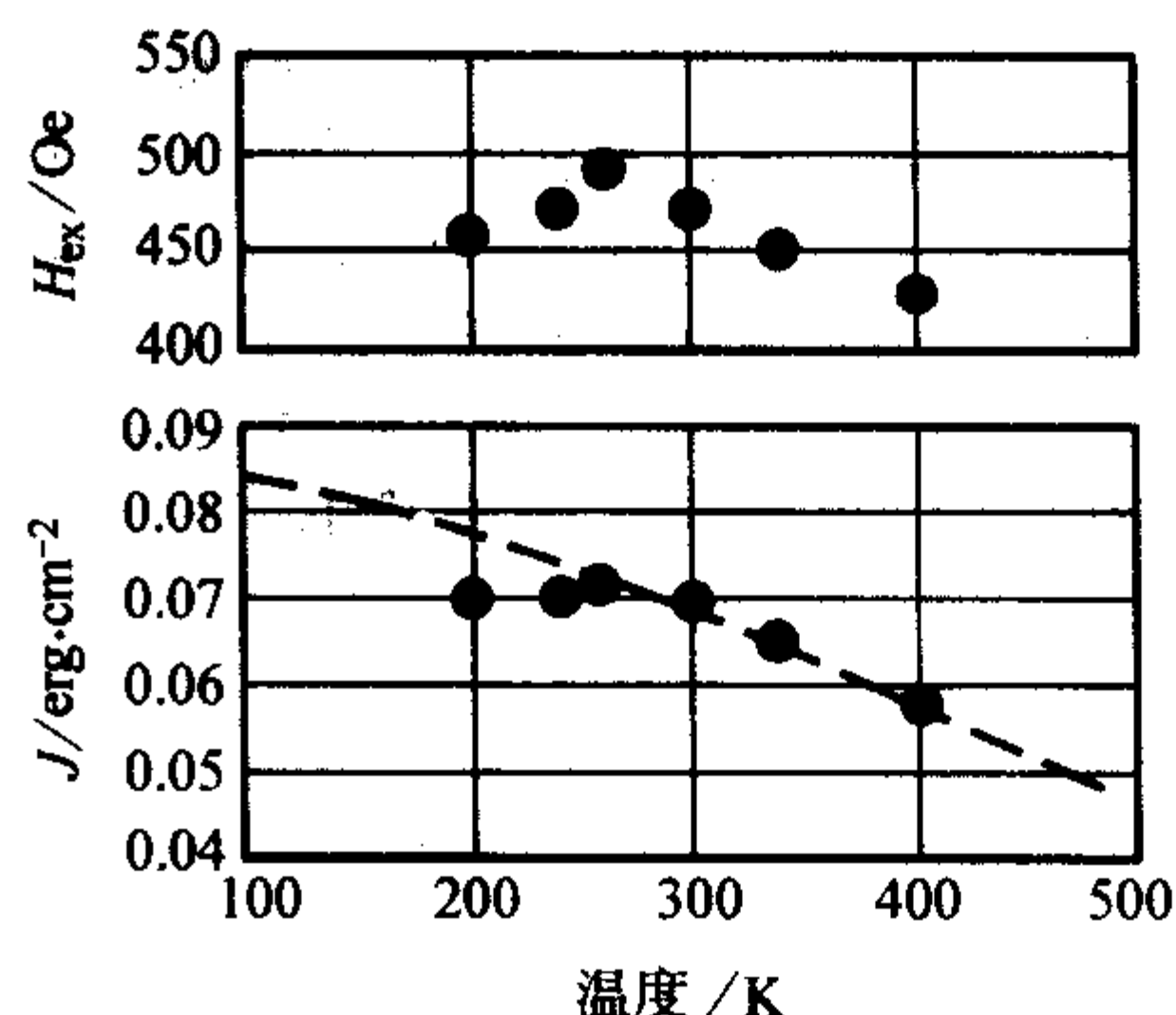


图 8.10-13  $[B(17)/0.6/B(5)]$  中  $H_{\text{ex}}$  和  $J$  与温度的依赖关系

$$10 \text{ Oe} = 80 \text{ A/m}; 1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$$

$$J(T) = J(0) \frac{T/T_0}{\sinh(T/T_0)} \quad (8.10-19)$$

在这里,  $J(0) = 0.086 \text{ erg/cm}^2$ , 特征温度  $T_0$  为 250 K。

温度小于 260 K 出现变化的原因目前尚不清楚, 很可能与  $L_1$  的大矫顽力的出现有关。

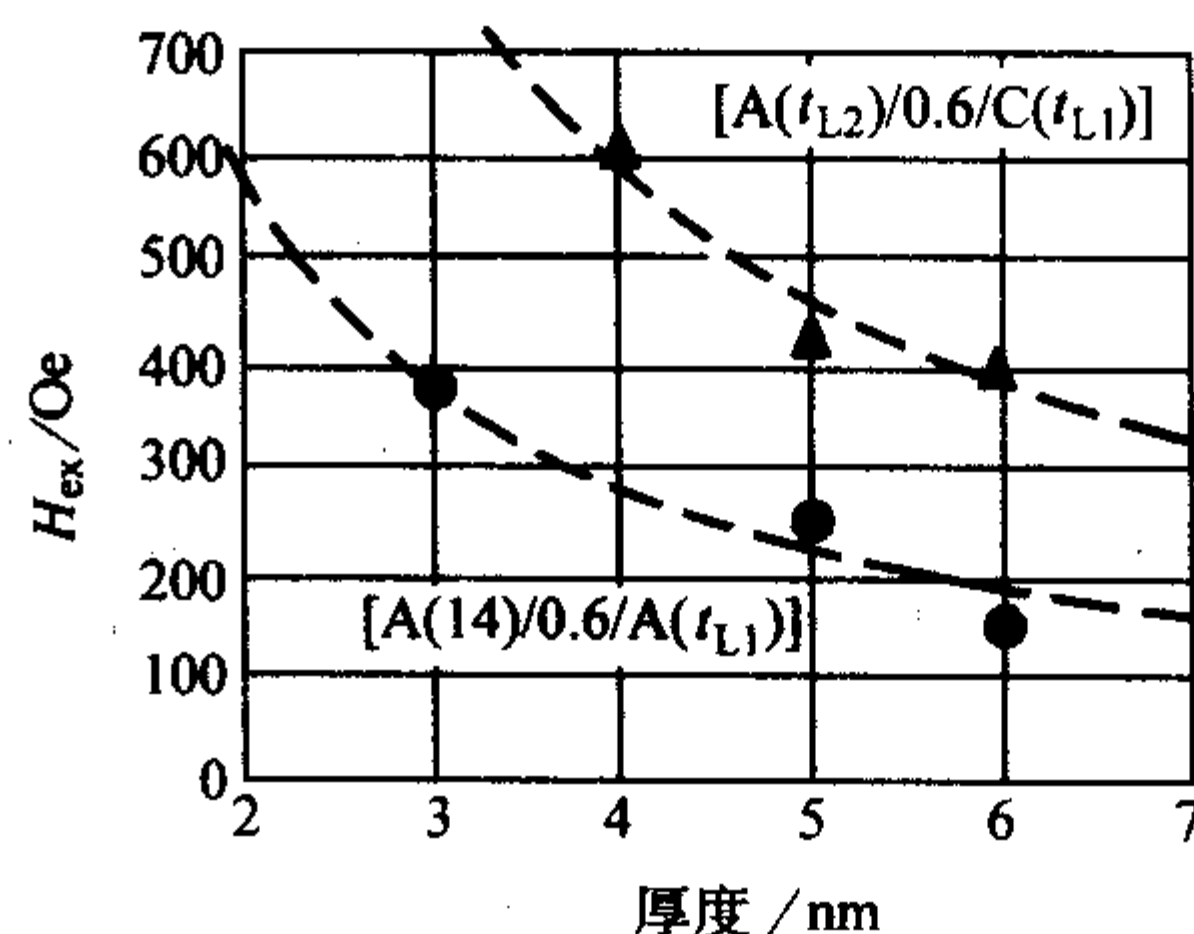


图 8.10-14 300 K 时的  $H_{\text{ex}}$  与  $t_{L1}$  的关系  
10 Oe = 80 A/m

图 8.10-14 给出了 300 K 时  $H_{\text{ex}}$  与  $t_{L1}$  的关系。我们选取了厚度为  $t_{L1}$  的两个系列样品 A ( $[A(14)/0.6/A(t_{L1})]$ ) 和 C ( $[A(t_{L2})/0.6/C(t_{L1})]$ )。对后者, 当  $t_{L1}$  为 4 nm, 5 nm, 6 nm 的时候,  $t_{L2}$  分别为 12.6 nm, 13.3 nm, 13.9 nm。在这两种情况中,  $H_{\text{ex}}$  随  $L_1$  厚度的减小而增加。而且组分 C 的  $H_{\text{ex}}$  比 A 的更高, 这是因为 C 的饱和磁化强度要低的缘故。这些结果满足方程

$$H_{\text{ex}} = J/t_{L1} M_{s11} \quad (8.10-20)$$

这里  $J \approx 0.05 \text{ erg/cm}^2$

实验表明,  $|H_{\text{ex}}| > H_d$  的 AFC 材料 ( $H_d$  是  $\text{FM}_1$  的矫顽力) 最适合作为磁记录介质。尽管 AFC 介质还有和介质物理相关的悬而未决的问题, 它实现了低场写入和热稳定性, 使用 AFC 介质技术, 读写磁头和硬盘系统的其他系统组成可以不进行改变。



## 5 垂直磁记录及存储材料

### 5.1 高密度（短波长）记录中出现的问题

磁化模式分两种，如图 8.10-15 所示。在纵向磁化模式中，为了提高记录密度要求采用厚度很薄、矫顽力较高的记录介质。所以，近年来连续型的薄膜介质作为高密度记录介质得到了迅速的发展。理论分析及实验研究证明，记录过程的退磁场不仅减少记录介质中的剩余磁化强度，而且使其方向发生变化，产生垂直分量。高密度（短波长）记录中，退磁场的影响更为显著，使记录介质上的磁化分布明显的偏离纵向磁化模式。这是由于环形磁头的磁场具有向量分布及介质中产生退磁场的结果。在短波长记录中会出现磁通在介质内闭合的现象，即所谓的圆形磁化模式（circular magnetization-mode）。结果使再生电压大幅度减小。

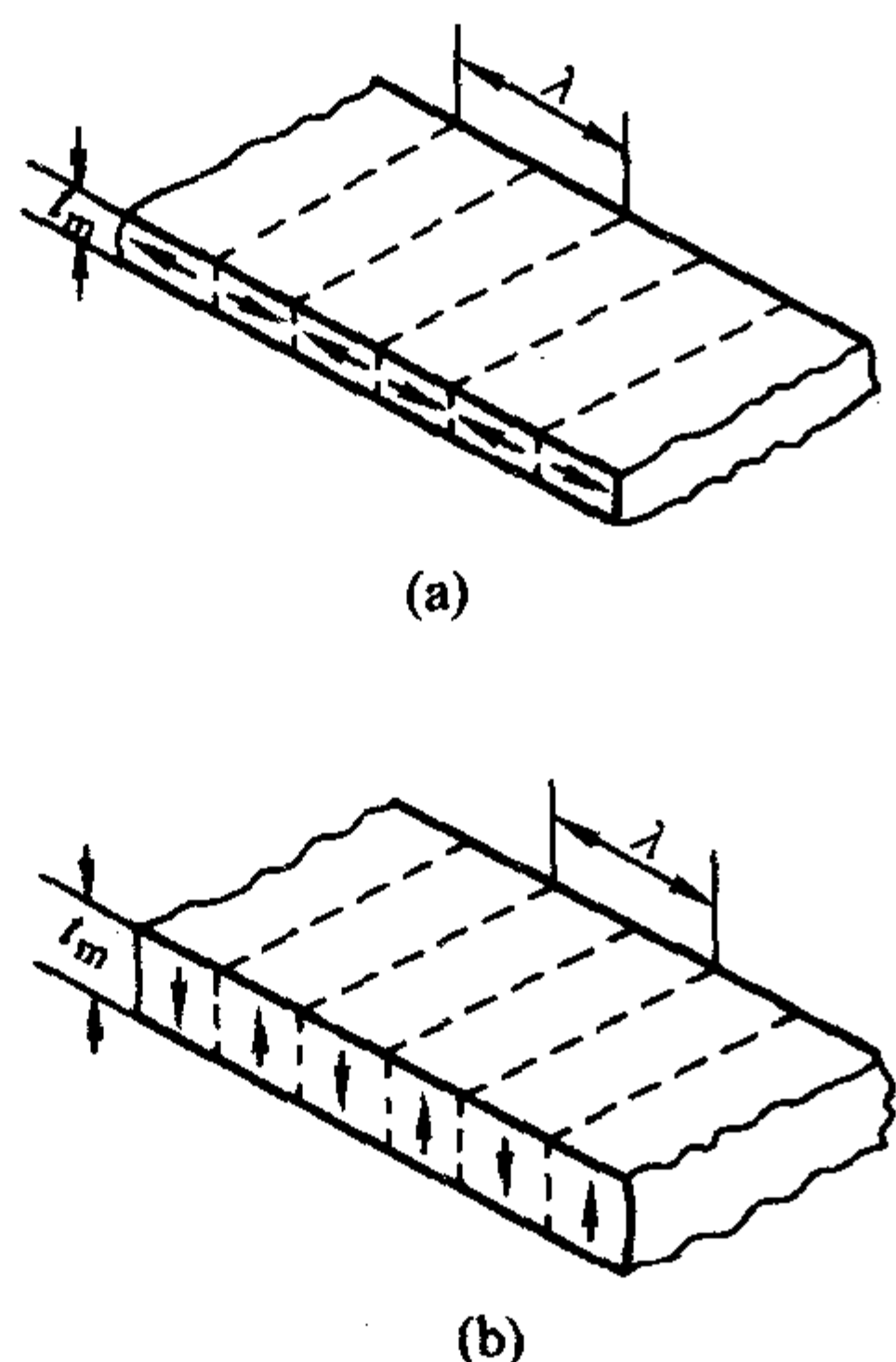


图 8.10-15 两种磁化模式

纵向磁化模式：目前普遍使用的模式。当记录波长  $\lambda$  减小时，退磁场增大，并趋于  $4\pi M_r$ 。为了减小退磁场的不利影响，要求减小记录介质的厚度  $t_m$ ，增大矫顽力  $H_c$ ，并适当地选择  $M_r$ ，使介质在面内沿走带方向具有单轴磁各向异性。

垂直磁化模式：当记录密度增大时，退磁场减小。所以，高密度记录并不要求很薄的磁层。每位信息对应的剩余磁矩比较大，明显的改善了输出电压的信噪比。介质的  $M_r$  值可以比较高，而矫顽力  $H_c$  不需要很高。要求磁介质具有垂直于膜面的单轴磁各向异性。

以一个孤立的磁性过渡区为例，估算退磁场，说明两种磁化模式的上述特点。用  $M_x$ 、 $M_y$  分别表示磁介质剩余磁化的纵向分量及垂直分量。假设磁道宽为无穷大，磁化分布呈正弦型，并沿磁层厚度均匀磁化。则对应于纵向磁化及垂直磁化的退磁因子  $N_{//}$  及  $N_{\perp}$  为

$$N_{//} = 4\pi \left\{ 1 - \frac{\lambda}{2\pi t_m} \left( 1 - e^{-\frac{2\pi t_m}{\lambda}} \right) \right\} \quad (8.10-21)$$

$$N_{\perp} = 4\pi - N_{//} = \frac{2\lambda}{t_m} \left( 1 - e^{-\frac{2\pi t_m}{\lambda}} \right) \quad (8.10-22)$$

式中， $t_m$  为磁层厚度； $\lambda$  为记录波长。

图 8.10-16 给出  $N_{//}$  和  $N_{\perp}$  与  $\lambda/t_m$  的关系曲线。可以看出， $\lambda/t_m < 3.94$  时， $N_{//} > N_{\perp}$ ，即垂直磁化更为有利。在磁层厚度  $t_m$  给定的情况下，垂直磁记录更适宜于短波长记录。

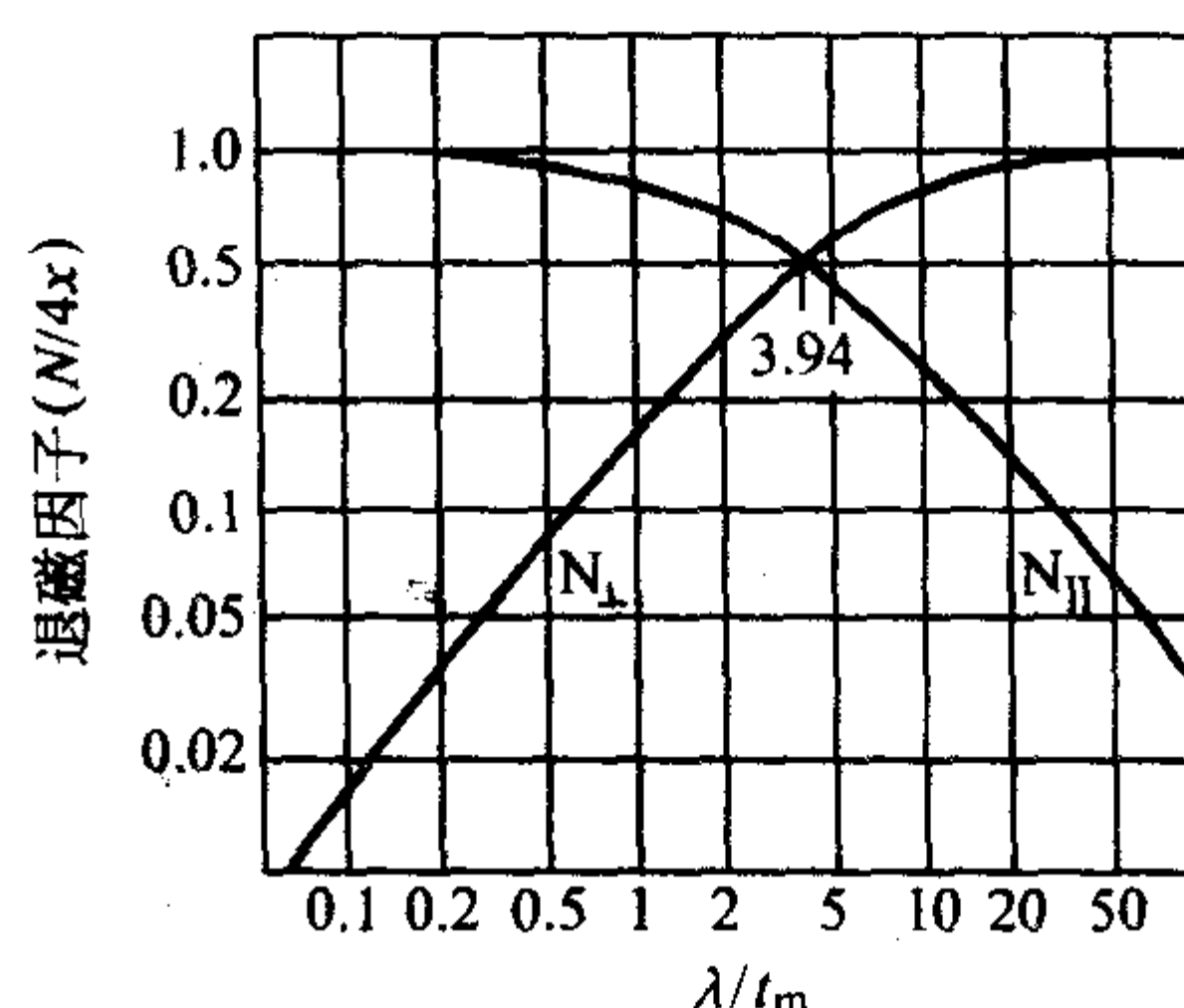


图 8.10-16 两种磁化模式对应的退磁因子  $N_{//}$  及  $N_{\perp}$  与  $\lambda/t_m$  的关系

### 5.2 垂直磁记录介质

对于垂直磁记录用的介质，在磁性、结构和其他物理、化学性能方面，主要提出以下要求：

1) 具有比较高的垂直于介质面的单轴磁各向异性，并且组成介质的晶粒（连续薄膜）或者粒子（粉末涂布介质）的易磁化轴尽可能相互平行取向。

2) 饱和磁化强度  $M_s$  和垂直于介质平面的剩余磁化强度  $M_r$  ( $\perp$ ) 适当地高，以利于提高重放电压的信噪比  $S/N$ 。

3) 磁化曲线  $M = f(H)$  在垂直方向呈矩形，在介质面内为直线。

4) 矫顽力  $H_c$  ( $\perp$ ) 比较高，以利于提高输出电压、信噪比及记录分辨能力。

5) 其他性能：均匀性；化学稳定性及热稳定性；机械强度（硬度，耐磨性）及柔软性；原材料便宜，易批量生产及成本低廉等。

垂直磁记录介质分两大类：连续薄膜型介质及磁粉涂布型介质。图 8.10-17 给出其制备方法的示意图。各种垂直磁记录介质中，对 CoCr 合金薄膜及钡铁氧体微磁粉的涂布介质研究的较多，而且实际应用的前景比较明朗。

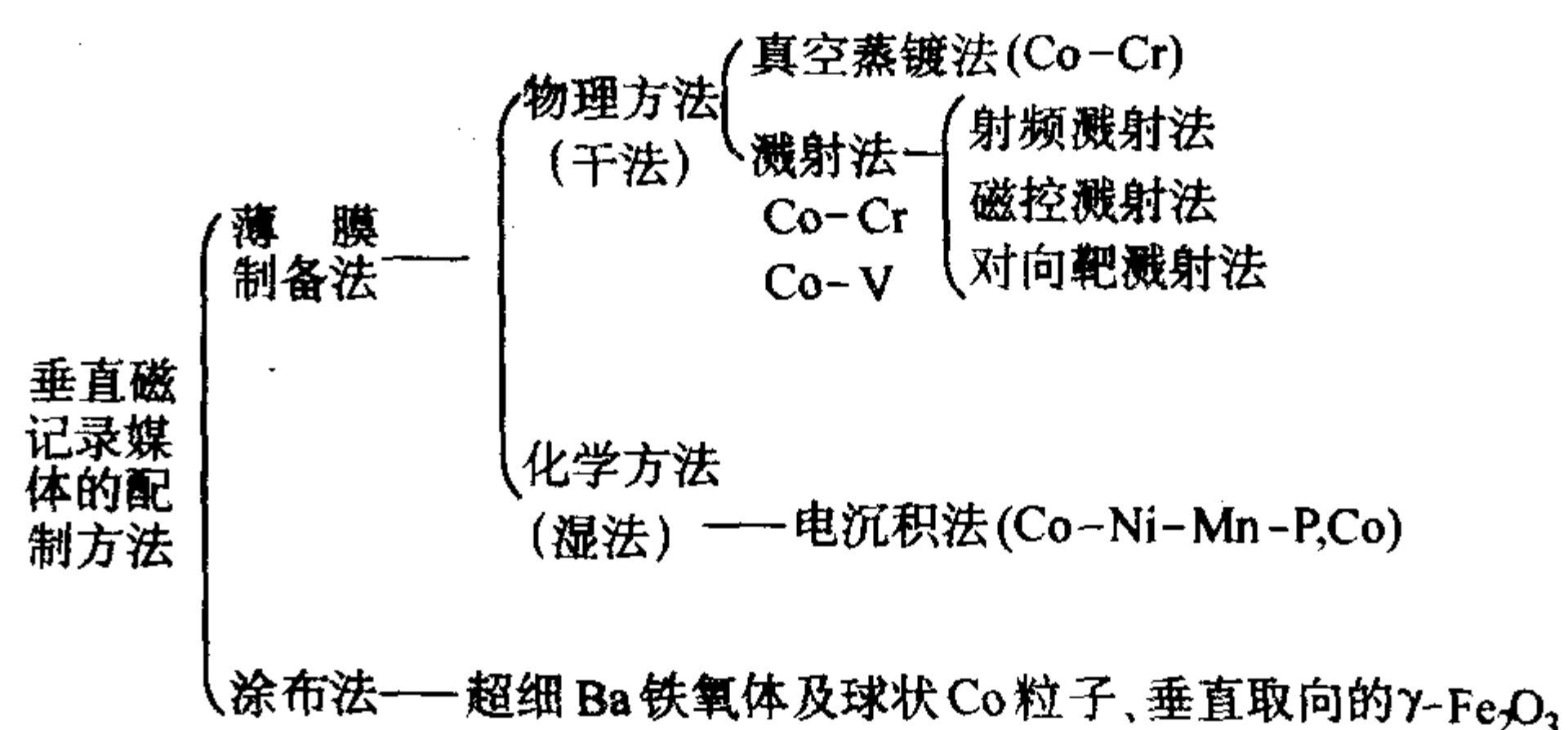


图 8.10-17 垂直磁记录介质的制备方法

### 5.3 垂直磁记录用的钡铁氧体涂布介绍

#### 5.3.1 钡铁氧体的结构及内禀磁性

BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 晶磁铅石结构 [天然磁铅石的化学组成近似为：Pb (Fe<sub>7.5</sub> Mn<sub>3.5</sub> Al<sub>0.5</sub> Ti<sub>0.5</sub>) O<sub>19</sub>]，是由氧离子沿 [001] 方向密堆积而成的六角晶格，其中每隔五层，一个氧离子被钡离子 Ba<sup>2+</sup> 置换。比较小的 Fe<sup>3+</sup> 离子位于五种不同类型的氧离子构成的间隙中，即两种四面体间隙，两种八面体间隙及一种由五个氧离子构成的三角双锥体 (trigonalbipyramid) 间隙。每五层氧离子构成一个分子，两个分子构成一个晶胞。表 8.10-4 给出 BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 的晶格常数及射线密度的测定结果



表 8.10-4 BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 的晶格常数

| 分子量<br>/g·mol <sup>-1</sup> | a/Å   | c/Å    | c/a               | x-射线密度<br>ρ <sub>x</sub> /g·cm <sup>-3</sup> |
|-----------------------------|-------|--------|-------------------|--|
| 111.49                      | 5.893 | 23.194 | 3.93 <sub>6</sub> | 5.29   |
|                             | 5.89  | 23.20  | 3.94              | 5.29   |
|                             | 5.889 | 23.182 | 3.936             | 5.30   |
|                             | 5.876 | 23.17  | 3.943             | 5.33   |

BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 具有亚铁磁结构。Fe<sup>3+</sup> 离子的磁矩 (5μ<sub>B</sub>) 彼此沿 c 轴反平行取向。表 8.10-5 给出一个钡铁氧体晶胞内 Fe<sup>3+</sup> 离子磁矩的取向。所以, 在温度 T 时, 每个晶胞的磁矩 M<sub>s</sub>(T) 为

$$M_s(T) = 6\sigma_k(T) - 2\sigma_n(T) - 2\sigma_d(T) + \sigma_b(T) + \sigma_a(T) \quad (8.10-23)$$

其中, σ<sub>k</sub>, σ<sub>n</sub>, σ<sub>b</sub> 及 σ<sub>a</sub> 表示每种磁晶格中的一个 Fe<sup>3+</sup> 离子的磁矩。因为 T=0 时, 每个 Fe<sup>3+</sup> 离子的磁矩等于 5μ<sub>B</sub>, 由上式得

$$M_s(0) = 5(6 - 2 - 2 + 1 + 1) = 20\mu_B \quad (8.10-24)$$

这与表 8.10-5 所列的实验结果符合得很好。

表 8.10-5 BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 单胞中 Fe<sup>3+</sup> 磁矩的取向

| 配位数            | 晶位数          | 晶位的代号                    | 每个分子磁矩的取向        |
|----------------|--------------|--------------------------|------------------|
| 6<br>(八面体位置)   | 12<br>4<br>2 | K<br>f <sub>2</sub><br>a | ↑↑↑↑<br>↓↓↓<br>↑ |
| 4<br>(四面体位置)   | 4            | f <sub>1</sub>           | ↓↓↓              |
| 5<br>(三角双锥体位置) | 2            | b                        | ↑                |

### 5.3.2 垂直磁记录用的钡铁氧体磁带的制备和性能

钡铁氧体作为永磁材料已为人们所熟知。现有的、生产中大量使用的钡铁氧体磁粉显然不能用做磁记录材料, 因为矫顽力 H<sub>c</sub> 太高, 同时磁粉的形貌也不适宜于垂直取向。O. Kubo 等人首先解决了上述困难, 成功地研制了垂直磁记录用的钡铁氧体磁带。

按化学组成的要求称量、混合、加热、熔融。等熔体均匀后, 用气体加压的方法将熔体吹出很细的喷嘴, 射入两个反方向高速旋转的不锈钢圆柱体之间, 急冷而形成非晶态的薄片。将这些薄片在一定温度下晶化成很细的片状钡铁氧体。用热醋酸溶解掉 BaO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 分离出磁粉并用水漂洗、烘干即可。

电镜观察表明, 磁性粒子为外形接近六角形的薄片, 粒子尺寸很均匀, 在外磁场作用下容易取向排列。

实验表明, 用 Co, Ti 置换部分 Fe, 可使钡铁氧体的磁化强度变化不大, 而矫顽力 H<sub>c</sub> 在很大范围内变化。

将上述磁粉用通用的涂布设备, 沿带基的法线方向加磁场即可得到垂直磁带, 表 8.10-6 给出取向磁场不同 (A→最强, B→中间, C→较弱) 时, 所得磁带的磁性。由于粒子呈薄片状, 在较强的垂直取向场下能得到很高的垂直矩形比 SQR (⊥) = 0.92。而取向磁场弱时, 其矩形比为 0.60, 接近磁粉混乱排列时的矩形比 (0.50)。

表 8.10-6 钡铁氧体磁带的磁性

| 磁带编号                                   | A       | B      | C      |
|--|---------|--------|--------|
| M <sub>s</sub> /emu·cm <sup>-3</sup>   | 127     | 135    | 138    |
| H <sub>c</sub> (⊥) /A·m <sup>-1</sup>  | 107 433 | 77 988 | 58 889 |
| H <sub>c</sub> (//) /A·m <sup>-1</sup> | 67 643  | 54 114 | 58 889 |
| SQR⊥                                   | 0.92    | 0.81   | 0.60   |
| 磁层厚度 t <sub>m</sub> /μm                | 4.8     | 2.7    | 3.2    |

### 5.4 垂直磁记录用的 CoCr 合金膜

#### (1) 垂直磁各向异性

对于 CoCr 合金薄膜, 磁晶各向异性性能 E<sub>k</sub> 为

$$E_k = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad (8.10-25)$$

式中, θ 为 M<sub>s</sub> 与易磁化轴的夹角, 见图 8.10-18a。

薄膜的总退磁能 E<sub>d</sub> 等于 (国际单位制)

$$E_d = -\frac{1}{2} \mu_0 \frac{1}{V} \int_V H_d M_s dV \quad (8.10-26)$$

式中, V 为薄膜的体积, 上式可以写为

$$E_d = -\frac{1}{2} \mu_0 \frac{1}{V} \int_V H_d (\perp) M_s (\perp) dV - \frac{1}{2} \mu_0 \frac{1}{V} \int_V H_d (//) M_s (//) dV \quad (8.10-27)$$

膜面内的退磁因子, N<sub>//</sub> → 0, 所以 H<sub>d</sub> (//) = 0, 而 M<sub>s</sub> (⊥) = M<sub>s</sub> cos (θ),

H<sub>d</sub> (⊥) = -N<sub>⊥</sub> M<sub>s</sub> (⊥) = -M<sub>s</sub> cos (θ)。所以,

$$E_d = \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 \cos^2 (\theta) = \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 - \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 \sin^2 \theta \quad (8.10-28)$$

$$E_A = E_k + E_d = (K_1 + \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2) \sin^2 \theta \quad (8.10-29)$$

由下列关系式 (能量极小值条件) 不难求出对应能量最低的磁化分布 (设 K<sub>1</sub> > 0)

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial E_A}{\partial \theta} &= 0 \\ \frac{\partial^2 E_A}{\partial^2 \theta} &> 0 \end{aligned} \right\} \quad (8.10-30)$$

计算表明

K<sub>1</sub> > 1/2 μ<sub>0</sub> M<sub>s</sub><sup>2</sup> 时, θ = 0° (垂直磁化)

K<sub>1</sub> < 1/2 μ<sub>0</sub> M<sub>s</sub><sup>2</sup> 时, θ = 90° (纵向磁化)

若用材料的品质因数 Q = K<sub>1</sub> / (1/2 μ<sub>0</sub> M<sub>s</sub><sup>2</sup>) 表示, 则实现垂直磁化模式的条件为

$$\left. \begin{aligned} Q &= K_1 / \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 > 1 \quad (\text{SI 单位制}) \\ \text{或 } Q &= K_{12} \pi M_s^2 > 1 \quad (\text{CGS 单位制}) \end{aligned} \right\} \quad (8.10-31)$$

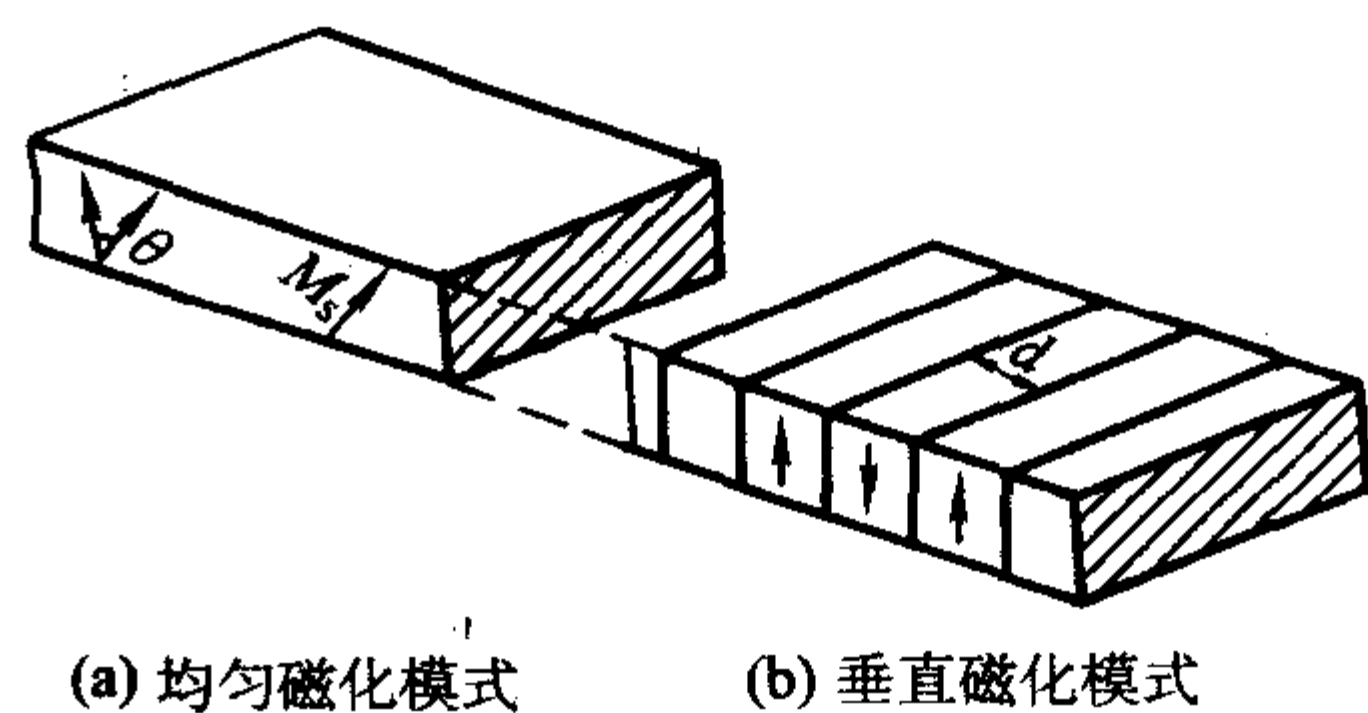


图 8.10-18 薄膜中的两种磁化分布

在垂直磁记录场合, 对于已录信息的介质 (垂直磁化模式), 薄膜不是整体均匀垂直磁化, 而是有一定的分布 (图 8.10-18b)。若设每位信息的长度为 d, 薄膜厚度为 t<sub>m</sub>, 则退磁能减小为 E<sub>d</sub>



$$E_d' = \frac{4\mu_0}{\pi^2} M_s \frac{d}{t_m} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^3} \left[ 1 - \exp\left\{-\pi(2n-1) \frac{t_m}{d}\right\} \right] \quad (8.10-32)$$

在  $d < t_m$  的情况下

$$E_d' \leq 0.136\mu_0 M_s^2 \frac{d}{t_m} \quad (8.10-33)$$

此时

$$Q > 0.27 \frac{d}{t_m} \quad (8.10-34)$$

对于 CoCr 膜, 若取  $M_s = 400 \text{ kA/m}$  (400G),  $t_m = d = 1 \mu\text{m}$ , 则得:  $Q > 0.27$  (或者  $K_1 > 2.7 (10^6 \text{ J/m}^3)$ )。这就是说, 在垂直磁记录的场合, 对磁晶各向异性常数  $K_1$  的要求比式 (8.10-31) 所决定的数值低。如果将薄膜产生不可逆转动磁化的临界场, 即各向异性场  $H_k = 2K_1/\mu_0 M_s$  [或  $H_k = 2K_1/M_s$  (CGS 单位) 制], 代入式 (8.10-31), 则得垂直磁化的条件为

$$H_k > 4\pi M_s \text{ (CGS 单位制)} \quad (8.10-35)$$

#### (2) Cr 含量对 CoCr 膜性能的影响

R.D.Fisher 等用溅射法制备了 Cr 含量  $x_{\text{Cr}}$  的变化范围为 12.8% ~ 23.5% 的 CoCr 合金膜。表 8.10-7 给出 Cr 含量对主要磁特性 [ $H_c (\perp)$ ,  $H_c (\parallel)$ ,  $M_s$ ] 及  $\Delta\theta_{50}$  的影响 (玻璃基板)。CoCr 薄膜的饱和磁化强度  $M_{\text{SF}}$  大于同样化学成分的大块合金的值  $M_{\text{SB}}$  (图 8.10-19)。在大块 Co-Cr 合金的场合, 当含 Cr 量 (摩尔分数) 为 25% 时,  $M_{\text{SB}} = 0$ ; 而对溅射 CoCr 合金膜, Cr 含量 (摩尔分数) 为 31% 时,  $M_{\text{SF}} = 0$ 。

表 8.10-7 CoCr 膜的磁特性与 Cr 含量的关系

| Cr 含量<br>(摩尔分数) / % | $H_c (\perp)$<br>/ $\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$ | $H_c (\parallel)$<br>/ $\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$ | $M_s$<br>/ G | $\Delta\theta_{50}$<br>/ (°) |
|---------------------|---|---|--------------|------------------------------|
| 12.8                | 76 397  | 53 398  | 768          | 3.7                          |
| 18.0                | 98 679  | 61 277  | 545          | 3.2                          |
| 19.0                | 90 721  | 61 277  | 480          | 2.9                          |
| 20.5                | 66 847  | 51 011  | 400          | 3.44                         |
| 21.5                | 97 883  | 58 253  | 370          | 2.70                         |
| 22.1                | 103 454   | 45 759  | 340          | 2.0                          |
| 23.0                | 46 952  | 27 853  | 315          | 2.05                         |
| 23.5                | 59 052  | 37 243  | 300          | 2.27                         |

图 8.10-20 给出块体与薄膜的饱和磁化强度的差值  $\Delta M_s = M_{\text{SF}} - M_{\text{SB}}$  与 Cr 含量的依赖关系。实验表明,  $M_s$  值的差别是由于 CoCr 合金薄膜中 Cr 原子在晶界附近有富集效应引起的。

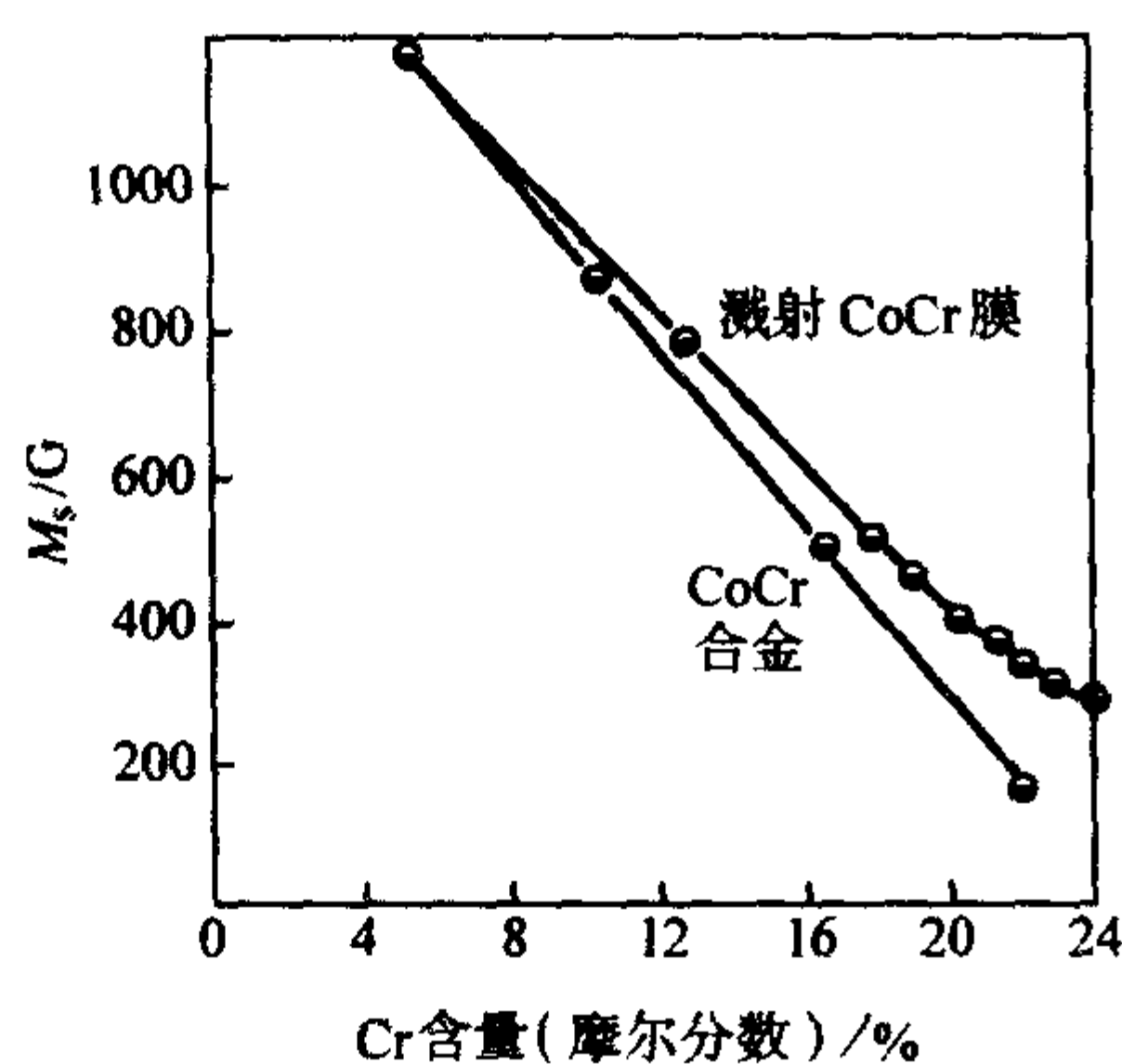


图 8.10-19 CoCr 合金的块体样品与溅射薄膜的饱和磁化强度  $M_s$  与 Cr 含量的关系

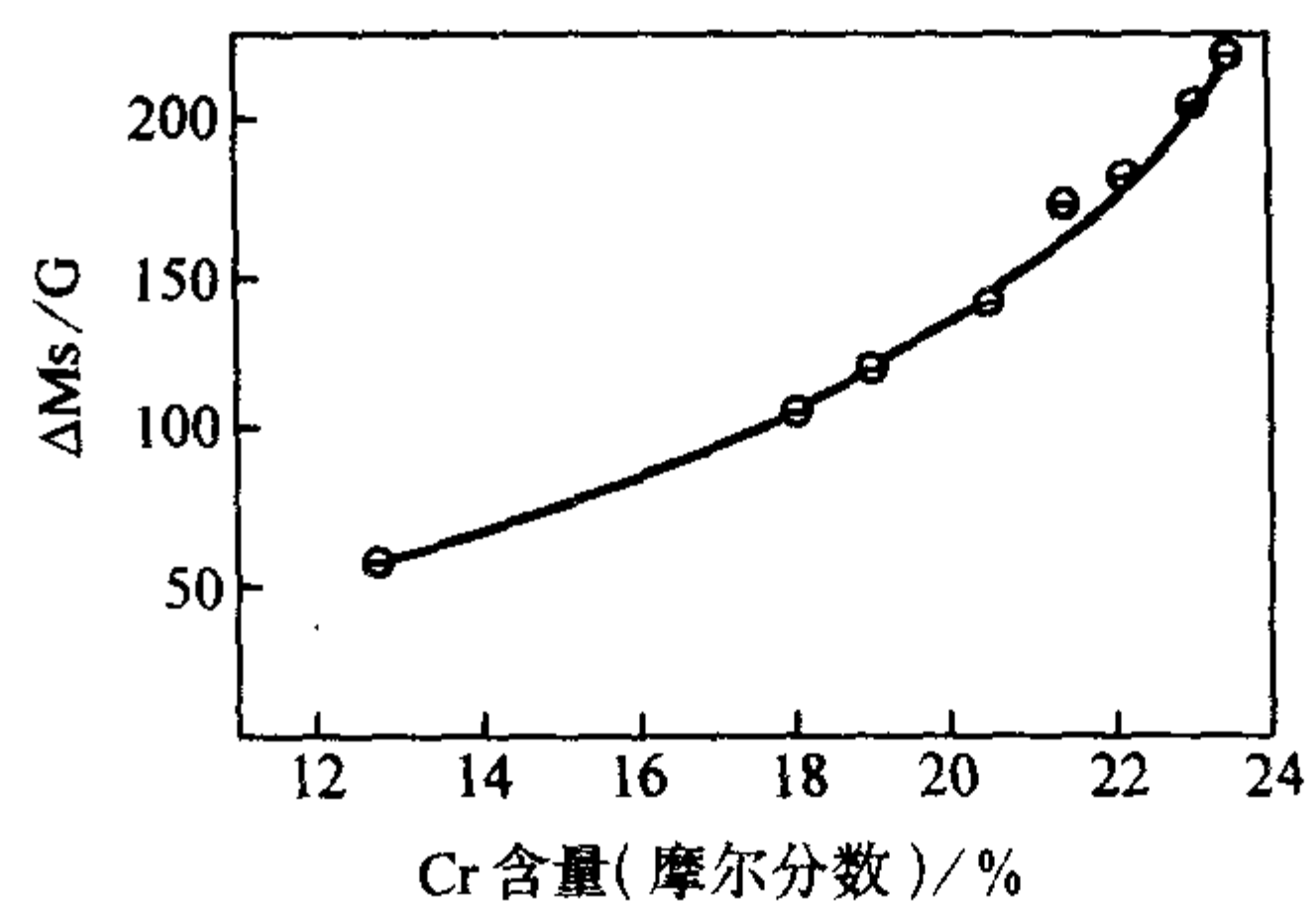


图 8.10-20 CoCr 合金的  $\Delta M_s = M_{\text{SF}} - M_{\text{SB}}$  与 Cr 含量的关系

除饱和磁化强度  $M_s$  外, 磁晶各项异性常数  $K_1$  及  $K_2$  也是垂直磁化 CoCr 膜的重要内禀参数。R.D.Fisher 等人用转矩曲线法测定了表 8.10-8 所列的八种 CoCr 膜的磁晶各项异性常数  $K_1$ ,  $K_2$  及薄膜的垂直各向异性常数  $K_u$ 。由  $\theta = 0^\circ$  及  $90^\circ$  时转矩曲线的斜率 ( $dL/d\theta$ ), 确定磁晶各项异性常数  $K_1$  和  $K_2$ 。

表 8.10-8 CoCr 合金膜的磁各向异性常数

| Cr 含量<br>(摩尔分数)<br>/ % | $K_1$<br>/ $10^{-12} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$ | $K_2$<br>/ $10^{-12} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$ | $K_3$<br>/ $10^{-12} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$ | $K_u$<br>/ $10^{-12} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$ |
|------------------------|--|--|--|--|
| 12.8                   | 19.89  | 5.83   | 25.72  | -13.08   |
| 18.0                   | 6.26   | 2.12   | 8.39   | -10.28   |
| 19.0                   | 5.32   | 3.33   | 8.65   | -5.82  |
| 20.5                   | 11.07  | 0.44   | 11.51  | 1.46   |
| 21.5                   | 10.47  | -0.02  | 10.45  | 1.85   |
| 22.1                   | 11.61  | -0.34  | 11.27  | 4.00   |
| 23.0                   | 10.36  | -0.38  | 9.93   | 3.74   |
| 23.5                   | 10.25  | -0.51  | 9.74   | 4.10   |

## 5.5 磁头与介质的磁相互作用

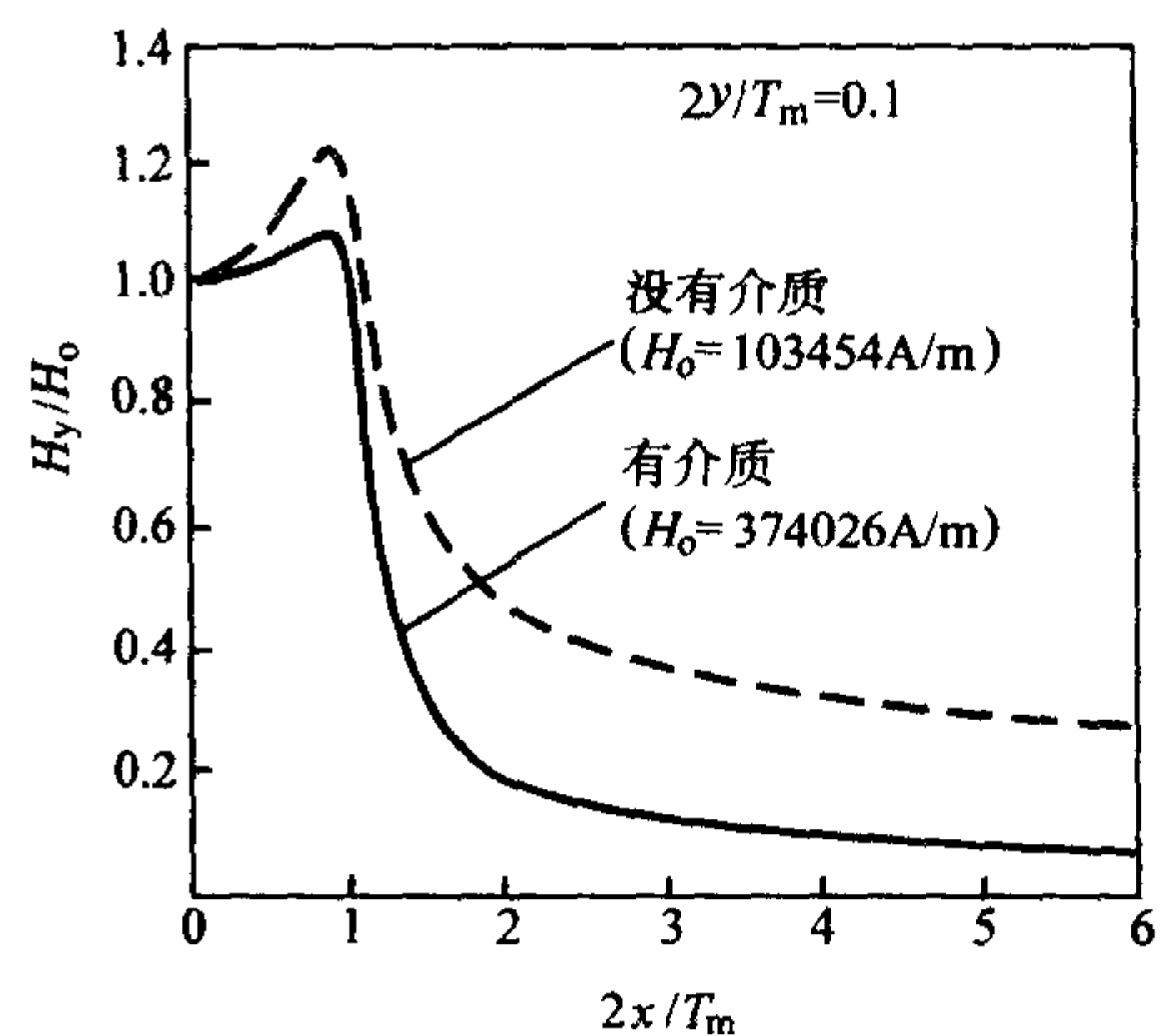


图 8.10-21 记录介质对模型单极磁头磁场分布的影响

在垂直磁记录的情况下, 不能忽略磁头与介质间的相互作用。因为当记录介质靠近磁头的主磁极时, 已磁化的介质在主磁极中产生的磁场与主磁极内的退磁场叠加, 由于极性相反, 有减弱退磁场的作用, 结果使主磁极产生的磁场加强。岩崎等人用放大模型测量了介质对单极磁头磁场分布的影响 (图 8.10-21)。可以看出, 主磁极与辅助磁极之间存在介质时, 磁场分布更为尖锐, 磁场强度显著增大 (由  $103\,454 \text{ A/m}$  增大到  $374\,026 \text{ A/m}$ )。

为了利用上述效应改善单极磁头的写入和读出特性, 提



出了用软磁性薄膜 (NiFe 合金或 CoZrNb 非晶材料) 制作衬底的 CoCr/NiFe 双层膜复合记录介质。用射频溅射法在 CoCr 膜与基板之间沉积一层具有面内磁各向异性的软磁薄膜。

用双层膜介质可以大大减小单极磁头的饱和记录电流; 增大记录介质的剩余磁化强度, 提高重放效率。图 8.10-22 给出 CoCr 单层膜 (SL) 和 CoCr/NiFe 双层膜 (DL) 的记录灵敏度的比较。在单层膜の場合, 达到饱和需要较大的记录磁动势  $N_i$ , 而且, 重放电压  $E_0/N_p$  (每匝的电压) 比较小。而在双层膜の場合, 记录磁动势很小, 却能得到很高的重放电压。NiFe 薄膜衬底提高了磁头的记录灵敏度  $1/(N_i)_{90}$ , 差不多使  $(N_i)_{90}$  ( $N_{90}$  为重放电压达到饱和值的 90% 所对应的磁动势) 减小到 1/10, 而重放电压的饱和值增大到 10 倍。

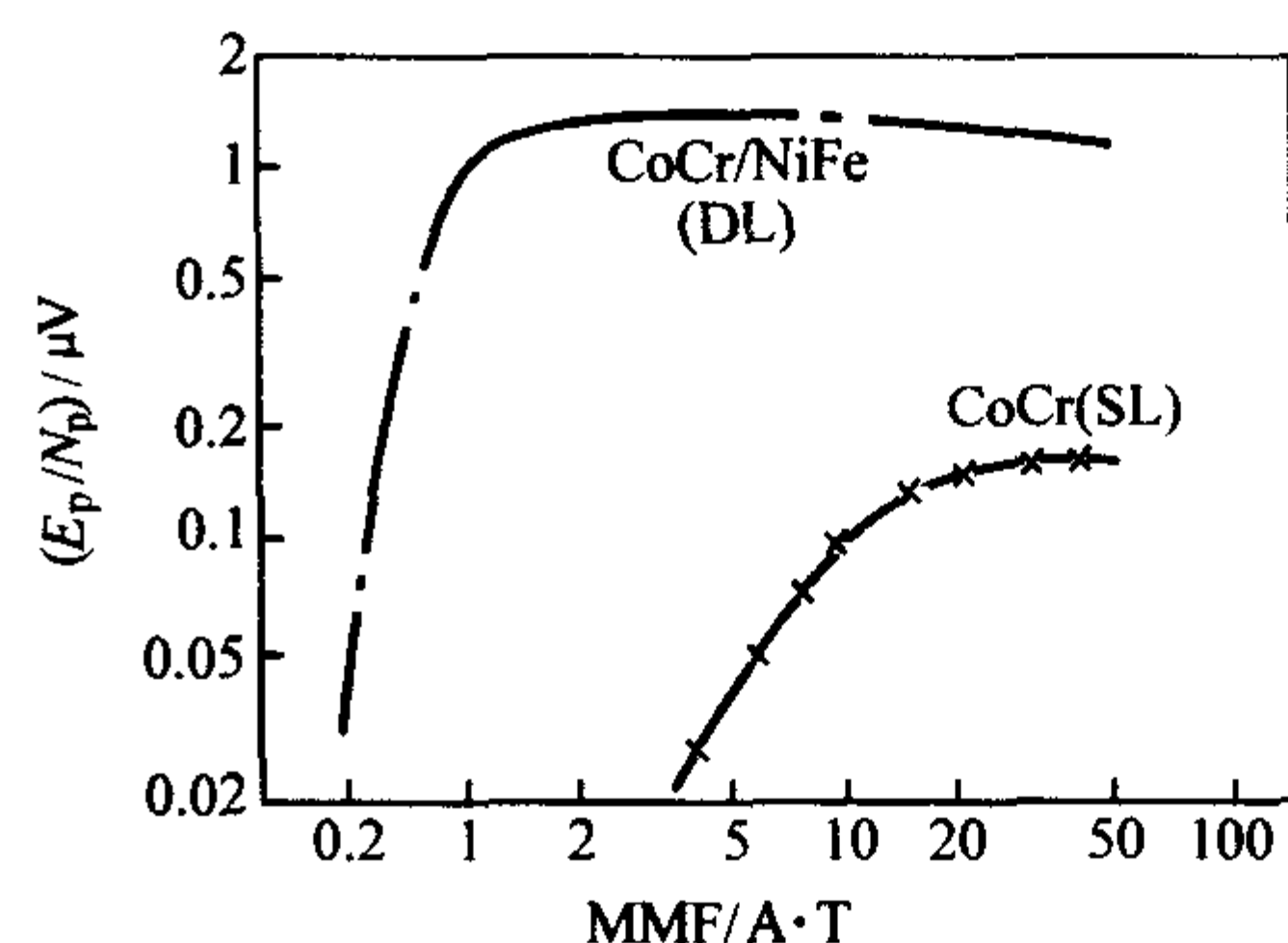


图 8.10-22 单层膜和双层膜对记录灵敏度的影响

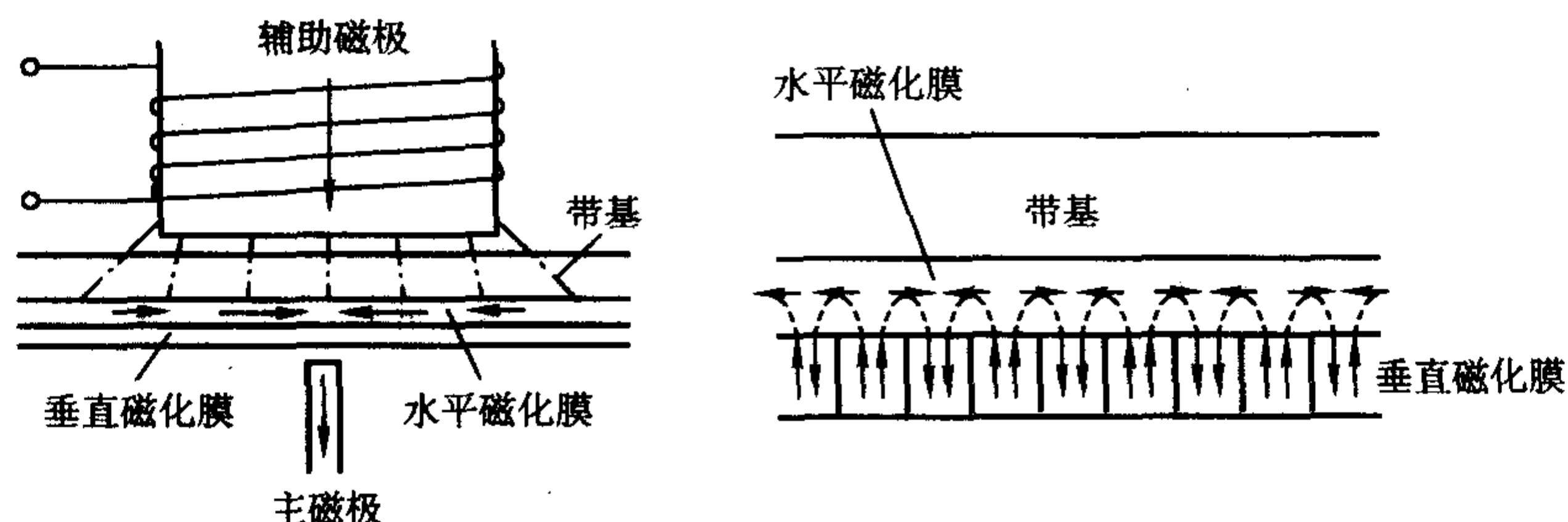


图 8.10-23 双层膜的磁化分布

图 8.10-23 给出 CoCr/NiFe 双层膜的剩磁分布, 利用这种模型可以解释上述的试验结果:

1) 在记录过程中, 软磁性薄膜起着减小磁阻的作用, 一部分磁路有利于使辅助磁极产生的磁通聚集于主磁极 (图 8.10-23)。这意味着复合膜的使用可以大大减小记录电流。由互易性原理得知, 当用单极磁头重放时这种介质会提高磁头的重放灵敏度。

2) 写入信息后, 介质处于剩磁状态时, 软磁性薄膜的作用在于使介质中的磁化向量呈马蹄形分布。由于退磁作用减弱, 介质的剩余磁化强度增大。重放时通过磁头芯的磁通量增大, 使重放电压增大。

图 8.10-24 及图 8.10-25 分别给出软磁衬底对环形磁头的磁场分布的计算结果。计算中取  $y = g/2$ ;  $h = t_m + d = g$ 。可以看出, 软磁衬底的有无对磁场的分布影响很大, 这表现在两个方面: ①有软磁衬底时,  $H_y$  随  $x$  的增大, 趋于其渐进值  $H_y = \pm H_g g/2h$ , 而且磁场的垂直分量大于水平分量; ②软磁衬底的垂直磁场在  $x = 0$  处的梯度  $\partial H_y/\partial x$  增大。这两点对记录-重放特性有很大的影响。

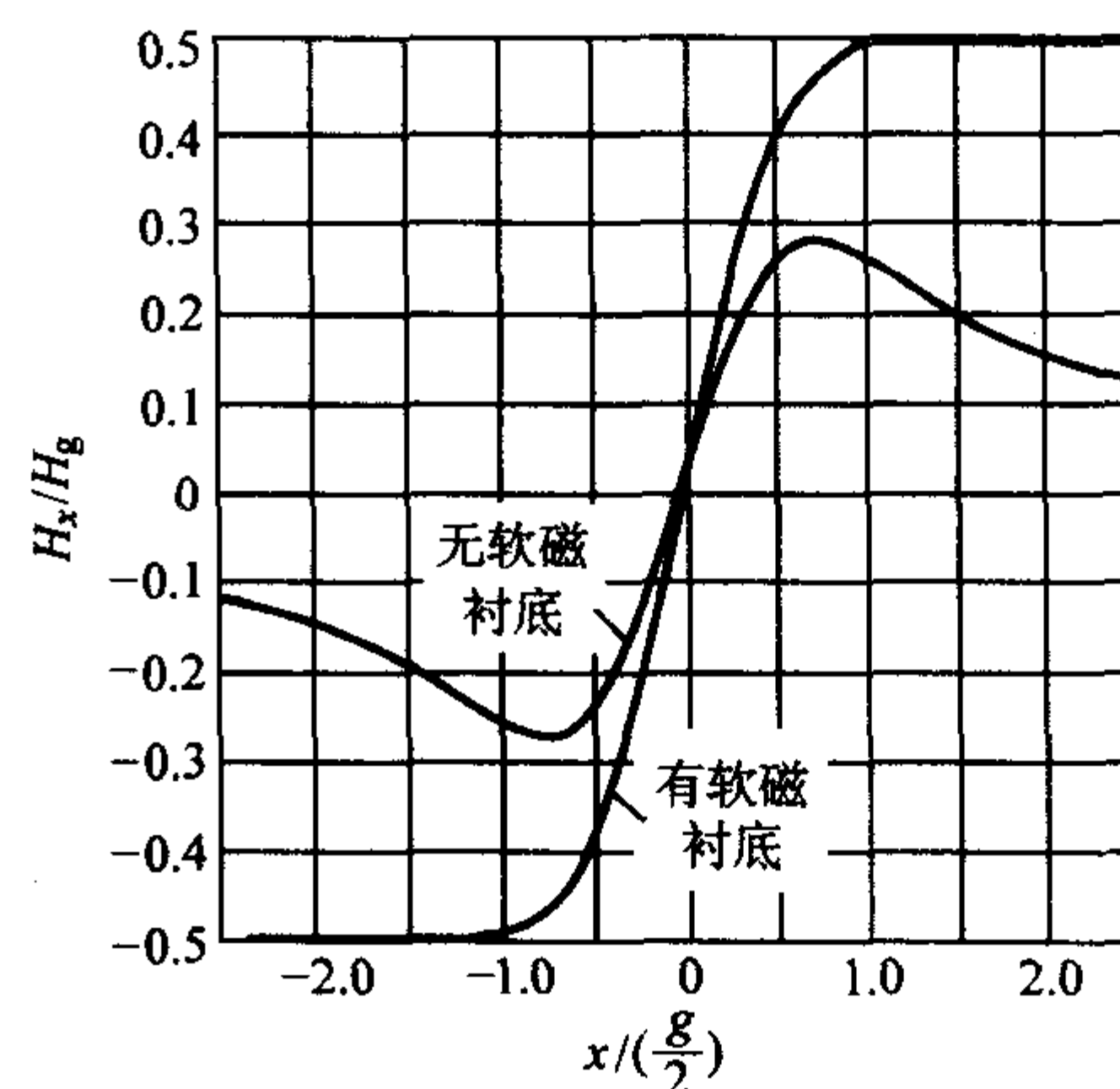
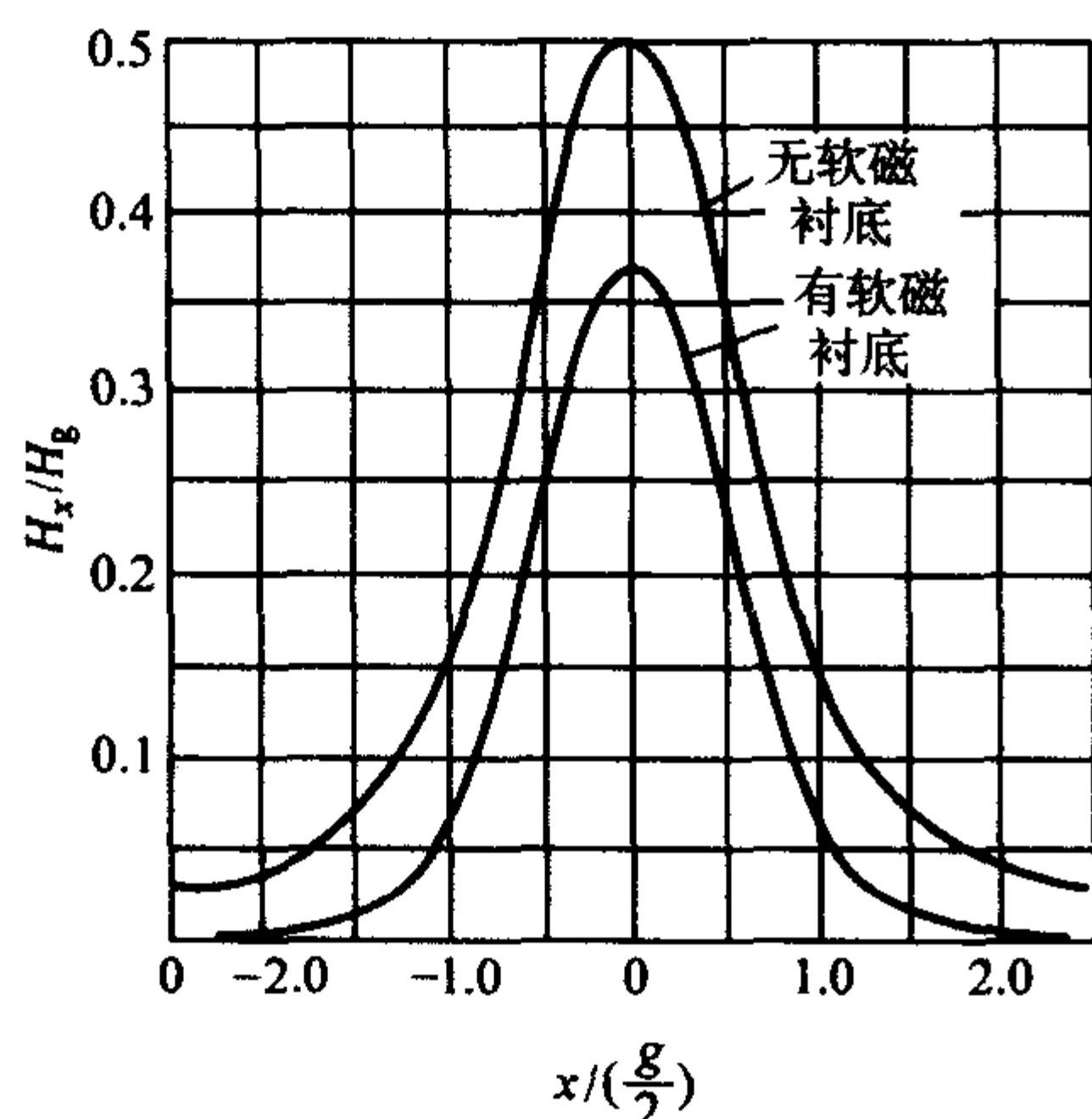
图 8.10-25 软磁衬底对垂直磁场分布的影响  
( $h = g, y = g/2$ )图 8.10-24 软磁衬底对水平磁场分布的影响  
( $h = g, y = g/2$ )

表 8.10-9 垂直磁记录介质的磁特性

| 介质                    | CoCr 膜 | CoCr/NiFe 膜 |
|-----------------------|--------|-------------|
| $M_s$ (G)             | 330    | 350         |
| $H_c$ ( $\perp$ )     | 620    | 690         |
| $M_r/M_s$ ( $\perp$ ) | 0.17   | 0.22        |
| $t_m/\mu\text{m}$     | 0.29   | 0.20/0.70   |

图 8.10-25 给出输出电压的最大值与记录波长的关系。对于双层介质, 在所有波长下方波响应都比单层介质高。正在研究的软磁衬底材料除 NiFe 薄膜外, 还有 CoNbB, FeAlSi, CoFeB, FeTaN, FeTaC 和 FeCo。许多材料在沉积态具有畴结构, 为了消除衬底的磁畴结构, 需要对软磁衬底进行热处理, 或者把软磁衬底沉积在反铁磁材料上, 诱发一个辐射式各向异性, 或者把衬底层分为多层。表 8.10-9 为垂直磁记录介质的磁特性。图 8.10-26 为软磁衬底对方波响应的影响。



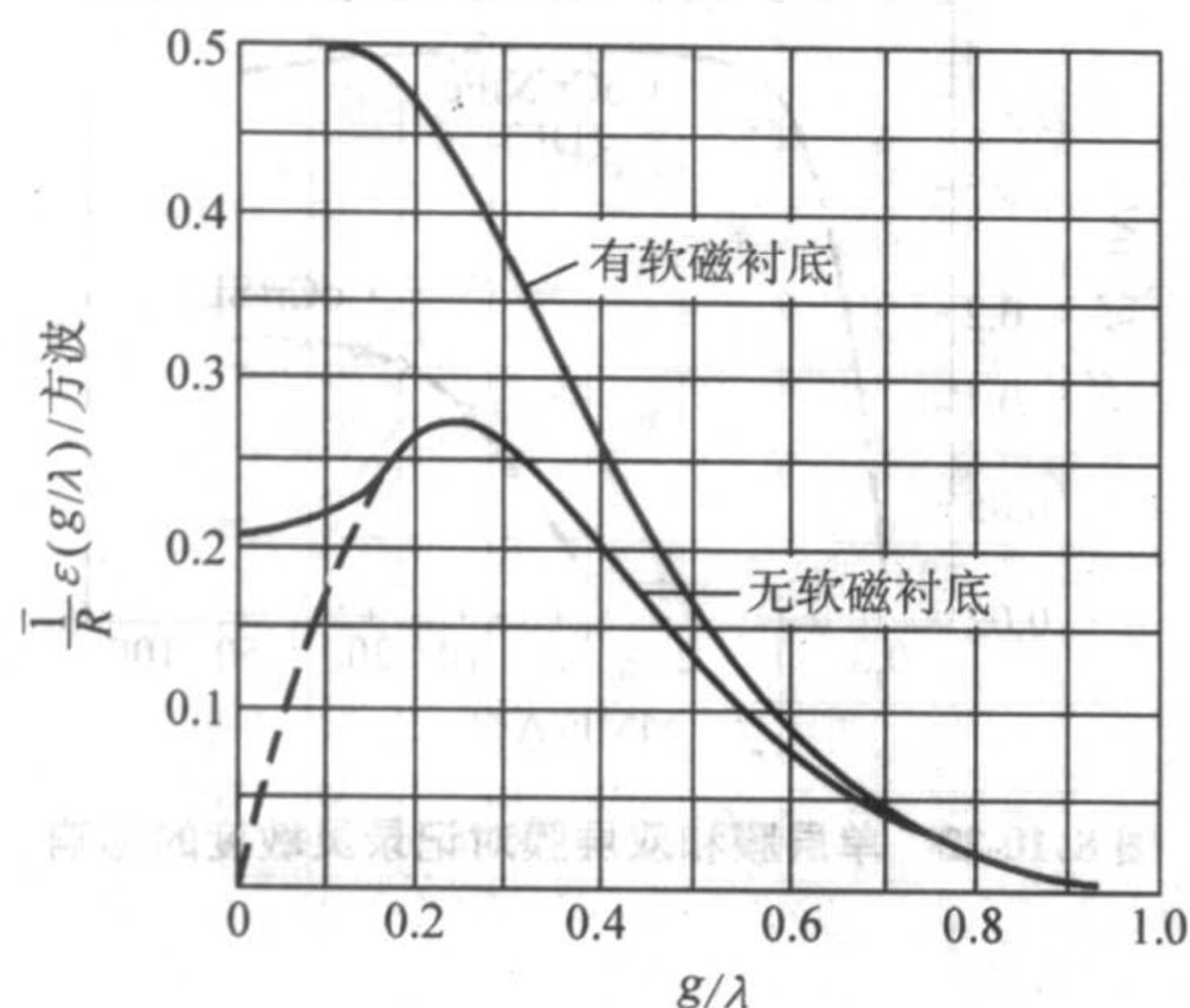


图 8.10-26 软磁衬对方波响应的影响  
( $d = t_m = g/2$ )

## 5.6 垂直磁记录介质的研究进展

已进行过大量研究的垂直磁记录介质如图 8.10-27 所示。

1) CoCr 基颗粒膜 这是最早的垂直磁记录系统中使用的介质。人们发现，垂直磁化 CoCr 颗粒膜的各向异性大大低于类似的水平介质，导致较大的信号衰减。高的堆积缺陷

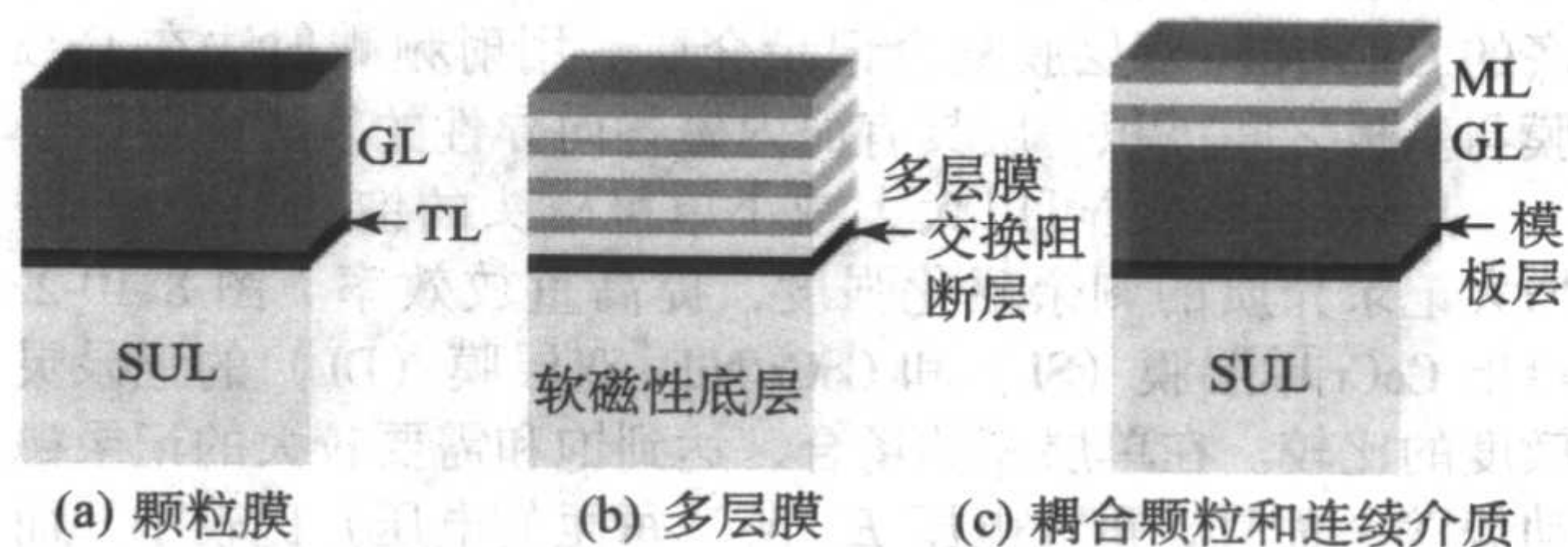


图 8.10-27 不同结构的垂直磁记录介质

密度和在 HCP 晶粒中存在 FCC 晶粒形变可能导致了低的各向异性。

2) 多层膜 沉积技术的进步使得完全确定的人工超晶格 (入 Co/Pd 和 Co/Pt) 生长成为可能。调整单层的厚度和总的层数，可使磁性优化。这些多层膜介质在面内有大的内禀交换作用，诱发过渡区噪声。高压沉积或添加 B, C 和其他杂质 (如偏析物) 可以减小面内交换耦合。多层膜和软磁衬底层的交换耦合通过增加交换阻断层 (EBL) 来实现。

3) CGC (coupled granular and continuous) 介质 它综合了多层膜介质高热稳定性和颗粒膜介质低噪声的优点，具有输出高并能改善信噪比的特性。但 CGC 介质的性能还需进一步优化。

编写：魏福林 (兰州大学磁性材料研究所)

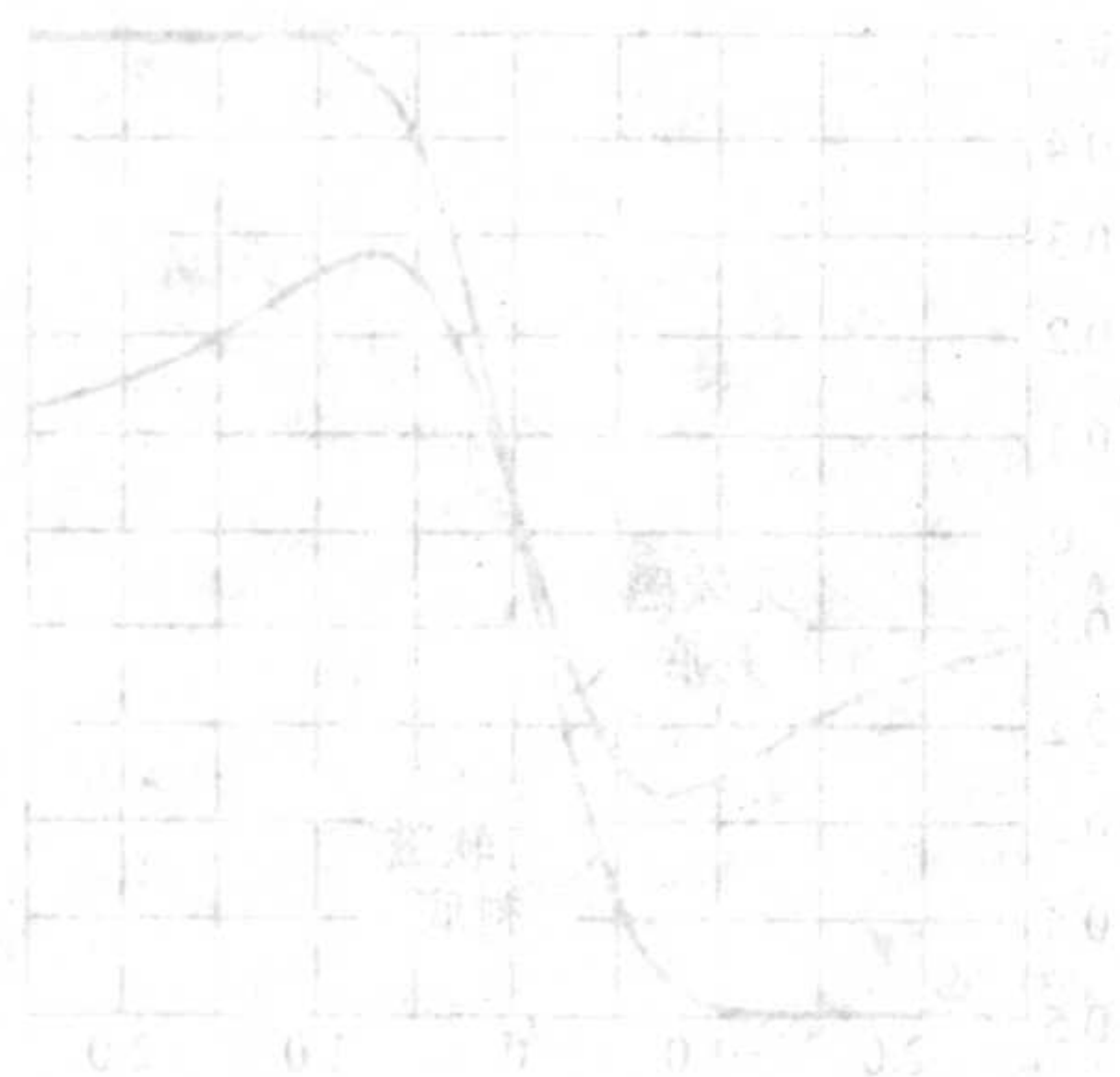


图 8.10-28 软磁衬对方波响应的影响  
( $d = t_m = g/2$ )

| 频率 (Hz) | 有软磁衬底 | 无软磁衬底 |
|---------|-------|-------|
| 0.0     | 0.45  | 0.20  |
| 0.1     | 0.48  | 0.25  |
| 0.2     | 0.45  | 0.28  |
| 0.3     | 0.35  | 0.25  |
| 0.4     | 0.25  | 0.20  |
| 0.5     | 0.15  | 0.15  |
| 0.6     | 0.08  | 0.08  |
| 0.7     | 0.03  | 0.03  |
| 0.8     | 0.01  | 0.01  |
| 0.9     | 0.00  | 0.00  |
| 1.0     | 0.00  | 0.00  |

垂直磁记录介质的研究进展。垂直磁化 CoCr 颗粒膜的各向异性大大低于类似的水平介质，导致较大的信号衰减。高的堆积缺陷密度和在 HCP 晶粒中存在 FCC 晶粒形变可能导致了低的各向异性。多层膜沉积技术的进步使得完全确定的人工超晶格 (入 Co/Pd 和 Co/Pt) 生长成为可能。调整单层的厚度和总的层数，可使磁性优化。这些多层膜介质在面内有大的内禀交换作用，诱发过渡区噪声。高压沉积或添加 B, C 和其他杂质 (如偏析物) 可以减小面内交换耦合。多层膜和软磁衬底层的交换耦合通过增加交换阻断层 (EBL) 来实现。CGC (coupled granular and continuous) 介质它综合了多层膜介质高热稳定性和颗粒膜介质低噪声的优点，具有输出高并能改善信噪比的特性。但 CGC 介质的性能还需进一步优化。



图 8.10-29 软磁衬对方波响应的影响  
( $d = t_m = g/2$ )



# 第 11 章 磁 头 材 料

虽然磁记录有纵向和垂直两种制式，但是到目前为止，商用磁记录盘均使用纵向磁记录技术，其基本的位形如图 8.11-1 所示。对于早期低密度记录，人们可以使用单个环状磁头同时实现读和写的功能，也可以使用两个不同的感应式磁头分别进行读和写操作，其中磁芯材料采用片状软磁材料。随着记录密度的不断提高和频率范围的不断拓宽，1970 年前后人们使用铁氧体磁头，1980 年左右引入了 MIG 磁头。1990 年以后人们使用双元薄膜磁头，其中写入头仍然使用环状磁头，而读出头则采用磁电阻或巨磁电阻磁头。

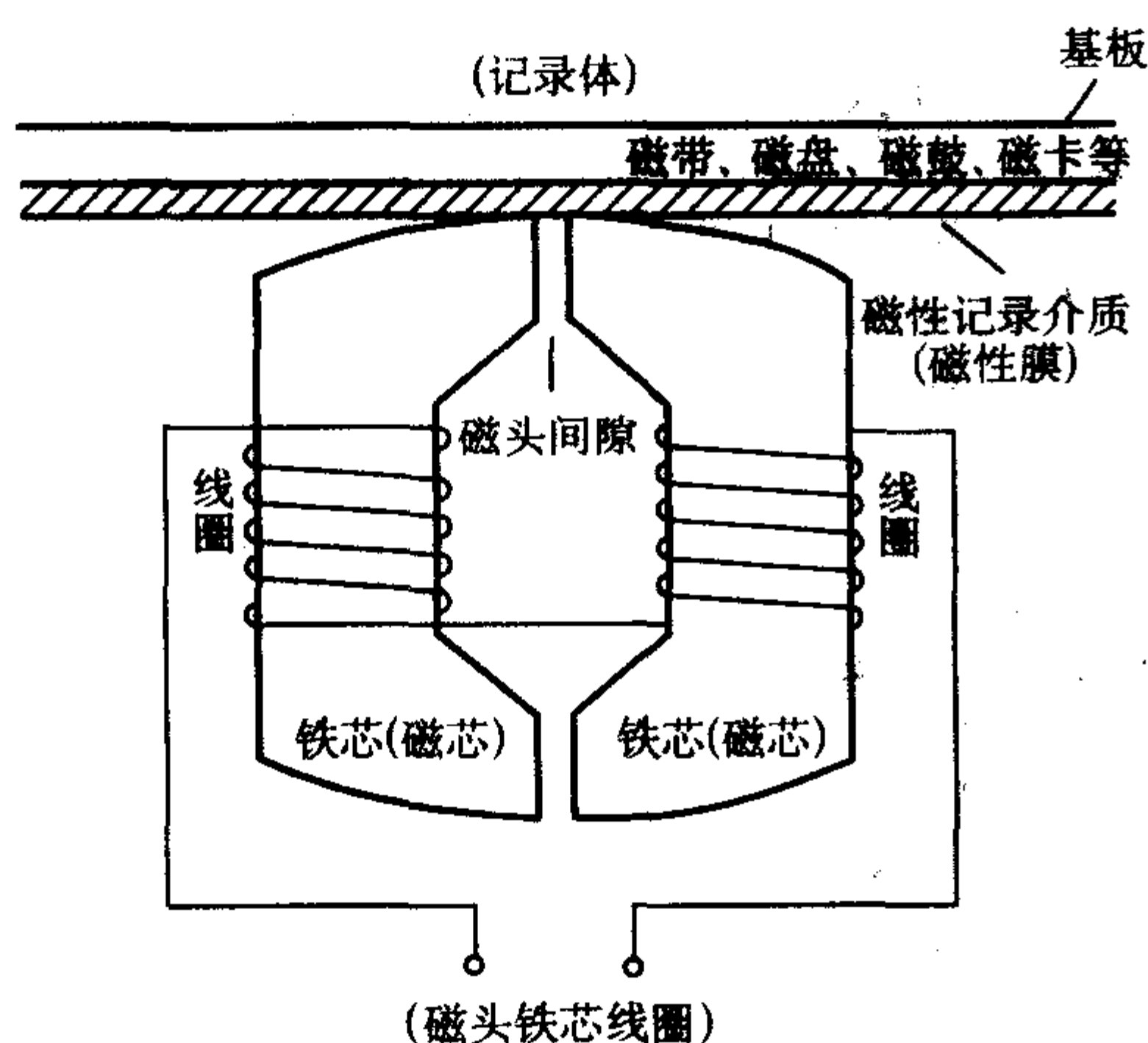
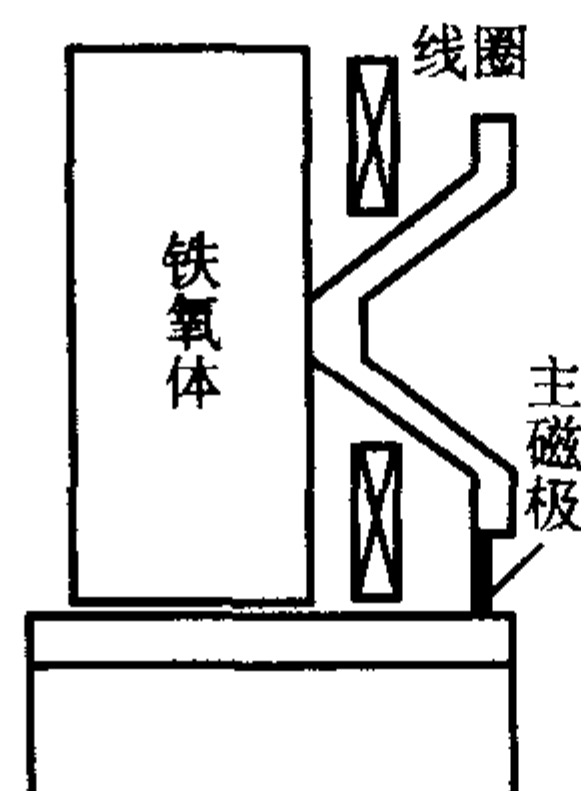


图 8.11-1 纵向磁记录技术的环状磁头及其工作位形图

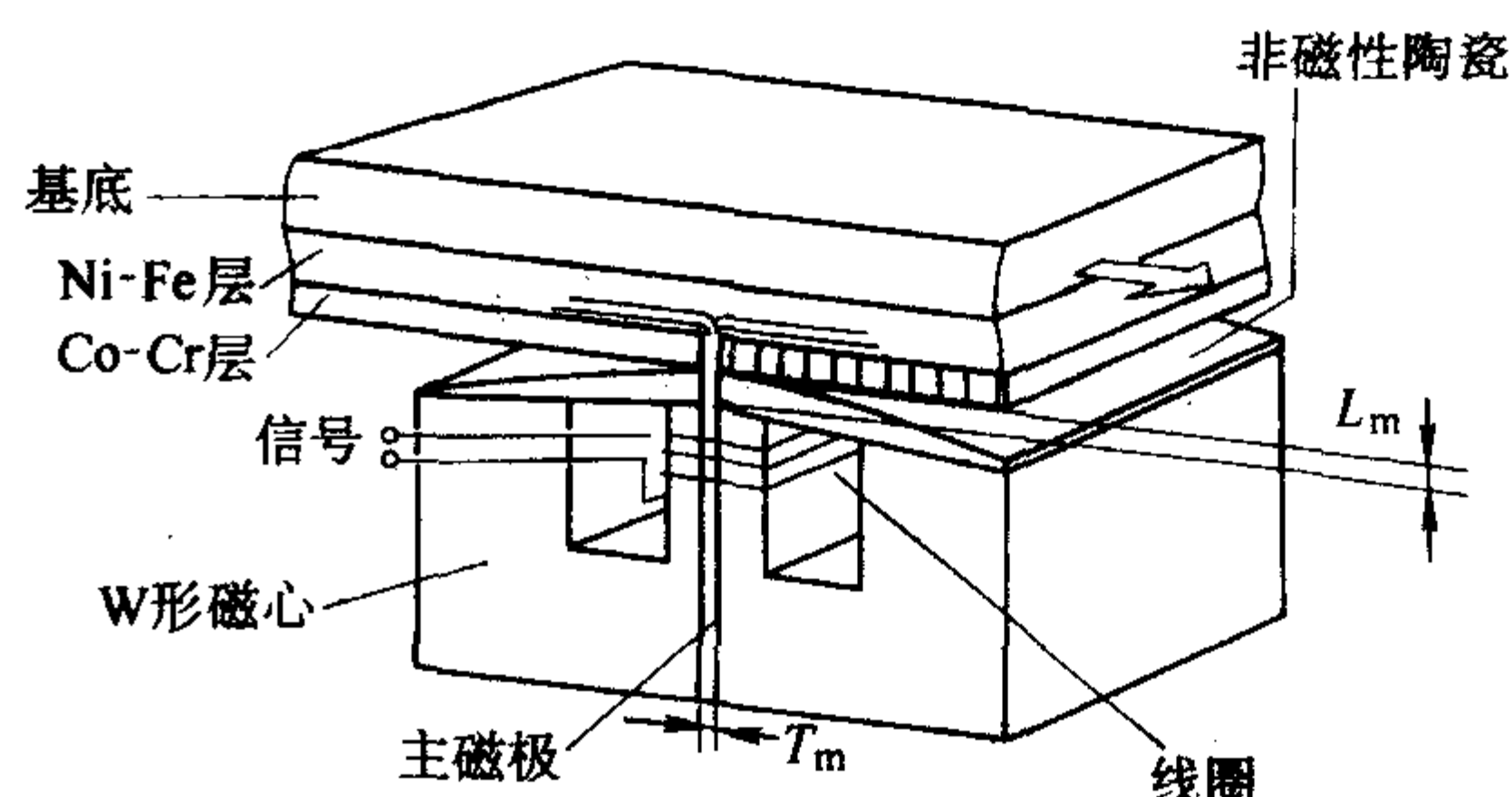
Iwasaki 等人在 1977 年首次提出了垂直磁记录技术，采用主磁极和辅助磁极共同构成写入磁头，它们分布在磁盘的两侧，而用环状磁头作为读出磁头，其中垂直磁记录介质只含有一层垂直磁性膜。由于主磁极必须和介质接触，对介质和磁头的力学性能提出了非常苛刻的要求，所以这种磁头实际上无法使用。1982 年 Fujiwara 等人提出了单极磁头 (SPT)，利用坡莫合金作为主磁极，铁氧体块材作为辅助磁极，主辅助磁极在介质的同一侧，不和介质接触，垂直磁性薄膜和底部的软磁层形成垂直磁记录介质，主磁极、辅助磁极以及软磁层形成闭合磁路，其写入和读出性能达到铁氧体环状磁头的性能，结构如图 8.11-2 (a) 所示。1984 年，Hokkyo 等人提出了如图 8.11-2 (b) 所示的 W 形单极磁头，其 W 形的磁芯设计有利于提高写入和读出的灵敏度，其磁场的分布和异侧磁头的分布一样，能满足垂直磁记录的要求。需要指出的是，环状磁头也可以作为垂直磁记录的写入磁头和读出磁头。1990 年以后，人们对薄膜写入磁头进行了研究，并采用各向异性磁电阻磁头，巨磁电阻磁头甚至将来的磁性隧道结磁头作为读出头，以期进一步提高记录密度。同时可以将薄膜写入头和磁电阻磁头集成到一个衬底上，如图 8.11-2 (c) 所示。

为了更进一步地提高磁记录密度，人们提出了光磁混合记录技术或者热辅助磁记录技术。随着记录密度的提高，记录位以及晶粒尺寸越来越小，在室温出现超顺磁现象。为了克服超顺磁现象，需要增加记录介质的各向异性，与此同时，也带来新的问题，对写入头提出新的要求，要求写入头提供更大的磁场。人们利用激光对记录位局部加热，降低翻

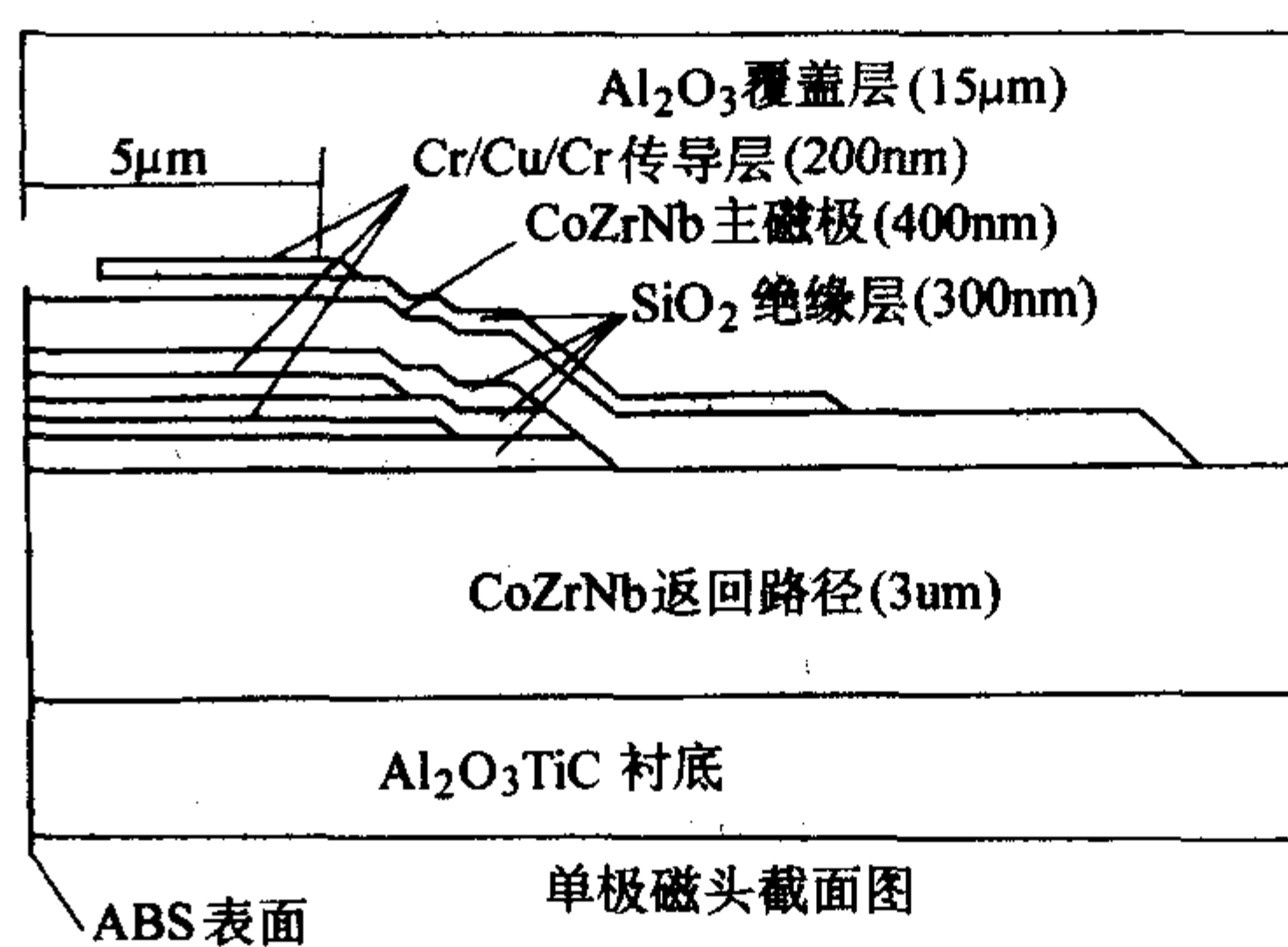
转场，在高于室温时对介质实现记录。因此，光辅助磁记录技术需要在原有的磁头上增加激光头。



(a) 铁氧体和坡莫合金的组合磁头



(b) W 形铁氧体磁头

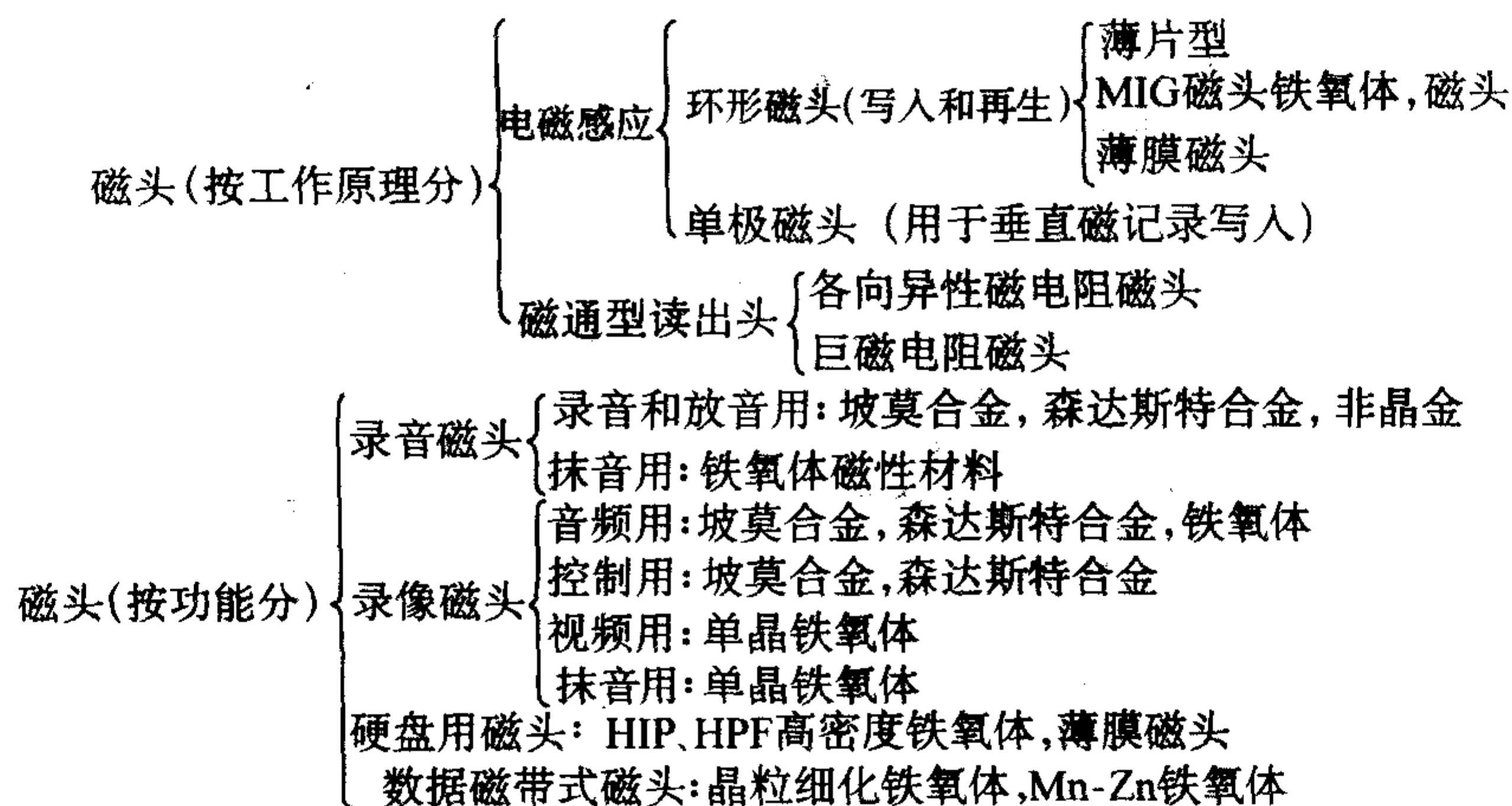


(c) 薄膜垂直磁头

图 8.11-2 各种垂直磁记录磁头

从磁头的发展历史来看，环状磁头的磁芯材料经历了从合金薄片，到铁氧体，最后到薄膜的过程。它们满足硬磁盘，软磁盘，录音和录像系统对记录密度和频率范围的不同要求。其中薄片磁头适合早期频率比较低的情况 ( $< 10 \text{ MHz}$ )，如数字磁带记录磁头，模拟音频记录磁头。铁氧体则适合频率比较高的情况 ( $10 \sim 100 \text{ MHz}$ )，而 MIG 磁头则满足高矫顽力的介质以及记录密度的提高，在硬盘驱动器，软盘驱动器，视频磁头和部分音频磁头，以及擦除磁头中得到使用。薄膜磁头则进一步满足高频、高矫顽力情况，在硬磁盘中有广泛的应用。下面按磁头的工作原理和功能对磁头进行简单分类。





## 1 环形磁头的工作原理

首先介绍环形磁头的磁场和响应函数。设有线圈1为再生环形磁头, 而线圈2为记录介质中的单元, 它们之间存在互感  $L_m$ 。在线圈1中存在电流  $i_1$ , 将在线圈2中产生磁通  $\phi_2 = L_m i_1$ , 同样线圈2中存在电流  $i_2$ , 在线圈1中产生磁通  $\phi_1 = L_m i_2$ 。根据互易原理, 有  $\phi_1 = \phi_2 i_2 / i_1$ 。通过简单的推导可以得到磁头线圈中总的磁通为

$$\phi_1 = \mu_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_d^{d+\delta} \int_{-\infty}^{+\infty} M_x(x-\bar{x}) \frac{H_x(x, y)}{i_1} dx dy dz \quad (8.11-1)$$

由此引起的输出电压为

$$e_x = -V \mu_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_d^{d+\delta} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dM_x(x-\bar{x})}{dx} \frac{H_x(x, y)}{i_1} dx dy dz \quad (8.11-2)$$

式中,  $\mu_0$  为真空磁导率;  $\bar{x} = Vt$ ,  $V$  为磁带移动的速度;  $i_1$  为磁头线圈中的电流, 用来产生磁场  $H_x(x, y)$ ;  $d$  是磁头和介质上表面之间的距离;  $\delta$  为介质的厚度;  $H_x$  为磁头在介质  $(x, y)$  处产生的磁场沿介质表面的分量;  $M_x(x-\bar{x})$  为介质的磁化强度沿介质表面的分量。上述方程中假设磁化强度沿介质法线方向均匀分布。从上面的方程可以发现, 线圈中输出电流的大小与介质相对于磁头的移动速度成正比, 与磁化强度随位置的不均匀分布有关, 还与磁头中单位电流产生的磁场的的能力有关。

当时  $y > g/2$ , 利用 Karlqvist 表达式, 环状磁头产生的磁场近似为

$$H_x = \frac{H_g}{\pi} \left( \arctan \frac{0.5g+x}{y} + \arctan \frac{0.5g-x}{y} \right) = v_x H_g \quad (8.11-3)$$

$$H_y = -\frac{H_g}{2\pi} \ln \frac{(0.5g+x)^2 + y^2}{(0.5g-x)^2 + y^2} = v_y H_g$$

式中,  $H_g$  是环形磁头在  $y=0$  处产生的磁场;  $g$  是狭缝的长度。该方程适用于无限宽的情形。然而由于不断提高道密度, 磁头宽度不断减少, 磁场的计算需要进一步的修改。通过对磁路的近似计算, 可以得到如下的表达式

$$H_g = A_r i \quad (8.11-4)$$

$$A_r = \frac{n}{g} \eta \quad (8.11-5)$$

$$\eta = \frac{1}{1 + l A_g / \mu g A_c} \quad (8.11-6)$$

式中,  $n$  为线圈的匝数;  $l$  为磁导率为  $\mu$  所对应的磁路长度;  $A_g$  和  $A_c$  分别为在磁头狭缝处的面积和整个磁路的平均面积。  $A_r$  为记录磁头的灵敏度, 表示单位电流产生磁场的

能力,  $\eta$  为磁头的效率。从上面分析可以知道, 磁头磁场是位置的函数。另外, 现在也可以计算单极磁头的磁场, 结果如图 8.11-3 所示。对于纵向磁记录, 要求磁头在介质另一侧表面提供的磁场等于或大于介质的矫顽力。根据这一点, 原则上可以计算出线圈的电流。

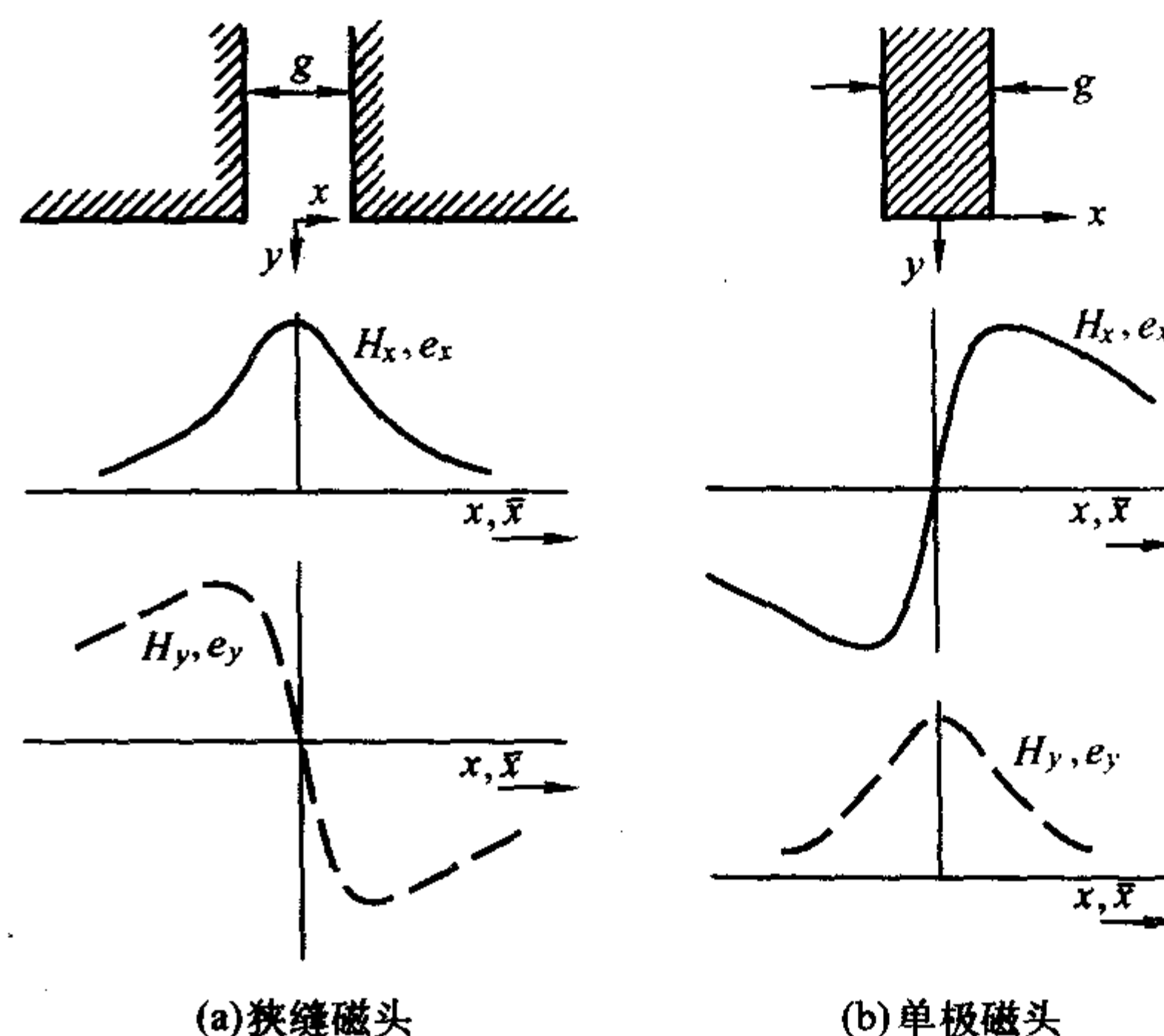


图 8.11-3 狭缝磁头和单极磁头提供的沿  $x$  和  $y$  方向的磁场分布示意图

## 2 环形磁头的性能指标

环形磁头有前后两个狭缝, 前狭缝的宽度需要满足磁头读写以及擦除对磁学、电学和力学性能的要求, 而后狭缝的宽度越短越好。下面介绍作为记录磁头的几个主要性能指标: ①上面的公式已经给出记录灵敏度  $A_r$ , 单位为  $m^{-1}$ 。②磁头芯的剩磁,  $B_r \approx H_c (1-N)/N$ ,  $N$  为退磁因子, 剩磁磁化强度可能擦除先前记录的信号, 并引起噪声和失真, 让磁芯的矫顽力尽可能小, 或者适当增加后狭缝的宽度两个方法可以减少磁头芯的剩磁。③非线性及其畸变, 由于材料的磁导率不仅与频率有关, 而且与磁场有关, 所以当线圈内电流改变时, 磁头产生的磁场以及介质的剩余磁化强度与电流成非线性关系, 引起记录信号的畸变, 同时也可以通过增加后狭缝的宽度, 减少畸变。④如果记录介质的矫顽力比较大, 而磁头磁芯的饱和磁感应强度小, 容易使磁头磁极尖角处处于饱和, 导致磁导率下降和等效狭缝变宽等问题。

再生磁头有如下几个性能指标。①磁头分辨率: 它是由磁头的两个尺寸决定的, 磁头狭缝宽度限制短波范围的分辨率,  $g \approx (\frac{1}{3} \sim \frac{1}{2}) \lambda_{\min}$ ,  $\lambda_{\min}$  为最短的记录波长, 而磁头磁



芯的总长度限制了长波输出。②重放的灵敏度  $A_p = n\eta$ , 为了增加灵敏度, 可以增加线圈的匝数和电感  $L$ , 或者通过增加狭缝宽度和减少狭缝深度来提高磁头的效率  $\eta$ 。③重放磁头阻抗和损耗。④信噪比  $S/N$ ,  $\left(\frac{S}{N}\right)^2 \propto \left[\frac{g}{d_g}\right]^2 \left[\frac{d_c W}{g}\right] \frac{\mu_r^2 + \mu_r^2}{\mu_r^2}$ , 式中  $d_g$  为磁头狭缝的深度,  $d_c$  为磁芯的厚度,  $W$  为磁芯的宽度。由此可见, 选择材料需要考虑磁芯的磁导率频谱。

从上面的讨论可以知道, 写入磁头和再生磁头不但和磁芯材料的磁性有关, 还和磁头的形状有关。

### 3 对磁芯材料的要求

为了能够提供大的磁场和输出信号, 要求作为磁路的磁导率  $\mu$  越大越好, 因此对磁头中的磁芯材料有如下的要求:

- 1) 高饱和磁化强度 有利于产生较宽的  $M-H$  线性区域, 防止由于磁饱和而导致的失真和扩展动态范围。
- 2) 高居里温度 在磁带记录机中, 磁头与记录介质存在接触, 由此产生局部升温, 高居里温度可以提高温度稳定性。
- 3) 低矫顽力 有利于降低磁头剩磁, 避免由于剩磁而产生的直流磁化噪声, 降低磁滞损耗。
- 4) 磁滞伸缩 减少磁滞伸缩系数, 从而降低由于机械加工引起的应力所产生的磁性影响, 降低由此引起的噪声。
- 5) 工作频段的磁谱  $\mu(f)$  及其温度特性 对于再生磁头, 高的初始磁导率有利于使得磁带的磁通进入磁头, 其信号大小取决于磁头的磁芯材料。作为记录磁头, 为了提高写入磁场, 需要高  $\mu_m$  的材料。
- 6) 结构性能 (气孔率, 晶粒大小及分布等) 低气孔率, 磁头狭缝附近的晶粒不易崩落, 具有良好的可加工性。晶粒大小对于再生磁头的信噪比有很大的影响, 虽然大尺寸的晶粒有利于铁氧体的机械加工和耐磨性, 但是大晶粒尺寸会使噪声增加。
- 7) 低线胀系数 有利于降低噪声。
- 8) 高硬度高耐磨性能及高抗折强度  $\sigma_f$  有利于提高铁氧体磁头的使用寿命。
- 9) 高电阻率 有利于减少高频涡流损耗, 更适合高频响应。
- 10) 抗腐蚀能力 有利于保持化学稳定性。

### 4 薄片合金磁芯磁头

高磁化强度磁性合金作为磁头磁芯材料可产生大的记录磁场, 然而由于这种磁芯材料是良导体, 高频磁导率受到很大的抑制。实验发现, 坡莫合金的高频磁导率随着片状样品厚度的增加而减少。为了减少涡流导致的高频损耗, 需要将合金材料做成薄片。薄片的厚度应该小于材料的临界尺寸

$$\delta_0 \propto \sqrt{\rho / f \mu_0 \mu} \quad (8.11-7)$$

式中,  $f$  为使用频率;  $\mu$  和  $\rho$  分别为材料的磁导率和电阻率。例如, 在信号频率为 10 MHz 时, 坡莫合金相对磁导率为 1 000, 片的厚度要求小于 8  $\mu\text{m}$ 。早期的薄片磁头在音频记录中得到了应用, 这不但需要考虑到电学、磁学、力学性质, 还需要考虑到制备工艺的简单性。鉴于磁道宽度的控制, 薄片厚度的公差必须精确控制。例如, 日本产的坡莫合金, 当标准带厚为 25  $\mu\text{m}$  时, N 级的厚度公差为  $\pm 0.0035$ , F 级的公差为  $\pm 0.003$ , S 级的公差为  $\pm 0.002$ 。最早用做薄片的磁性材料主要有以下三种 (以质量分数计): 4% Mo-79% Ni-Fe, Alfenol (16% Al-Fe) 和森达斯特合金 (5.4% Al-9.6% Si-Fe), 下面分别介绍这三种材料。

作为冷淬制备的坡莫合金, Ni-Fe 合金的 Ni 含量  $W_{\text{Ni}}$  可以从 35% 到 90%, 具有 FCC 晶体结构。由于成分和制备工艺条件的调整, 磁性可以在很大的范围内变化, 可以满足不同的应用要求, 初始磁导率可以达到 100 000, 矫顽力的范围为 0.16 ~ 800 A/m。磁导率在 6000 和 10 000 之间的坡莫合金可以分别用在转子和变压器中。对于 Ni-Fe 二元合金, 当 Ni 含量  $W_{\text{Ni}}$  为 79% 时, 立方磁各向异性常数  $K_1 = 0$ , 而合金的磁滞伸缩常数  $\lambda_{111}$  和  $\lambda_{100}$  分别在  $W_{\text{Ni}} = 80\%$  和 83% 时, 从正值过渡到负值。适当地添加 Mo, 可以调整磁滞伸缩系数和各向异性常数, 尽可能使得合金在相同的成分具有零磁滞伸缩系数和各向异性常数。例如以质量分数计 4% Mo-79% Ni-Fe 合金可以作为磁头材料中的薄片, 具有非常好的软磁特性。另外, 加入 Mo 可以提高合金的电阻率, 减少涡流损耗。

尽管坡莫合金被广泛使用, 但是该合金作为磁头材料存在明显的缺陷, 比如它的耐磨性不够。在音频记录中, 磁头和记录介质互相接触, 介质对磁头的磨损使得磁头的寿命大大缩短。为了提高坡莫合金的耐磨特性, 在合金中加入少量的 Nb 和 Ta, 可以明显提高合金的耐磨性, 同时保持好的磁导率, 因而被称为硬坡莫合金。再者, 对坡莫合金的热处理强烈影响合金的磁学和力学性能。例如, 对于 3% Ti-2.8% Nb-3.8% Mo-10.5% Fe-Ni 合金, 在 630°C 进行 4 h 的处理, 矫顽力和磁导率分别存在最小值和最大值, 同时 Vicker 硬度随着时效时间的增加而增加到饱和。当然对于磁滞伸缩常数为零的成分, 可以通过退火减少磁各向异性。

Fe-Al 合金由于具有软磁特性, 高电阻率、高的硬度和磁导率、低损耗, 因而可以作为磁头材料。当合金的 Al 含量  $W_{\text{Al}}$  从 0 增加至 15% 时, 磁化强度逐渐减少, 同时各向异性常数  $K_1$  在  $W_{\text{Al}} = 13$  时从正值转到负值, Fe-Al 合金的磁滞伸缩系数  $\lambda_{100}$  也在  $W_{\text{Al}} = 13$  的附近趋向于零, 但是磁滞伸缩系数  $\lambda_{111}$  很大, 达到  $8 \times 10^{-5}$ 。同时 Al 的添加有利于增加 Fe-Al 的电阻率。除了成分, 合金热处理的具体工艺条件还对合金的磁性有重要影响。当 Fe-Al 合金从 600°C 淬冷下来, 可以抑制有序合金  $\text{Fe}_3\text{Al}$  相的生长, 构成无序合金。当 Al 的含量  $W_{\text{Al}}$  在 0% ~ 17% 的范围内, 初始磁化率  $\mu_i$  和最大的磁导率  $\mu_m$  以及矫顽力和剩余磁感应强度对冷却速率非常敏感。例如, 对于  $W_{\text{Al}} = 16$  的合金, 即 Alfenol 合金从 600°C 降温时, 磁导率存在最大值。Alfenol 的磁学和力学性质介于 Mo-坡莫合金和森达斯特合金之间。Alfenol 的制备工艺条件比森达斯特合金要容易。与 Mo-坡莫合金相比, 其硬度和电阻都得到增加, 而磁导率略小于 Mo-坡莫合金和森达斯特合金。最后需要指出, 质量分数为 17% Al-Fe 合金, 即 Alperm 合金, 也可以用做磁头材料。

在 Fe 中加入少量的 Si 和 Al, 改善了磁性材料的软磁特性, 降低了磁晶各向异性常数和磁滞伸缩常数, 提高了电阻率, 材料的硬度优于坡莫合金。但是添入 Si 由于形成  $\text{Fe}_3\text{Si}$  相, 材料的韧性减弱。在 9.6% Si-5.4% Al-Fe 附近的一定成分范围内, 合金具有高的初始磁导率, 低的矫顽力、磁滞伸缩系数和各向异性常数接近于零, 高的电阻率, 被命名为森达斯特 (Sendust)。该合金具有 BCC 晶体结构, 主要用于 MIG 磁头和薄片磁头两大类, 其中 MIG 磁头已经用于 8 mm VTR 用磁头和硬盘磁头。在 MIG 磁头的设计中, 用溅射方法在铁氧体磁极的表面制备一层森达斯特来提高写入磁场。早在 1936 年, Masumoto 就已经发现 Fe-Si-Al 合金具有非常优秀的直流磁性。在 1960 年以前, 森达斯特合金主要应用于铸件和粉末磁芯, 而不是用于磁记录磁头。在 20 世纪 60 年代, Adams 和 Helms 提出了采用如下的粉末冶金技术制备了森达斯特合金薄片: 熔炼浇铸森达斯特合金, 并严格使配料



中缺铁 25% (质量分数); 将上述浇铸块磨成粉末并通过 122 mm (120 目) 的筛孔; 加上 Fe 粉或薄片, 补上 25% 的缺铁量; 仔细均匀混合; 轧制上述粉末而得到厚度为 0.457 2 ~ 0.889 mm (0.018 ~ 0.035 in), 为了改善其延展性, 防止脆裂, 最后对合金在氩气气氛中进行热处理。在 20 世纪 70 年代和 80 年代, 人们对森达斯特合金产生了浓厚的兴趣, 进行了广泛研究。特别注意的是, 为了进一步改善森达斯特合金的磁性, Yamamoto 和 Uysushikawa 在森达斯特合金中添加少量的 Ni, 构成超森达斯特合金, 降低了矫顽力, 增加了磁导率。除此之外, Shibaya 和 Fukuda 在 1977 年用溅射技术制备了 12  $\mu\text{m}$  厚的森达斯特合金薄膜, 这些薄膜可以作为磁头材料使用, 需要指出的是, 在溅射技术中, 准确地控制成分十分困难。表 8.11-1 给出了上述三种材料常见成分的性能。

表 8.11-1 金属磁性材料 (0.2 mm 厚度)

| 材料   | $\mu$<br>(1 kHz)      | $H_c$<br>/A·m <sup>-1</sup> | $B_s$<br>/T   | $\rho$<br>/ $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ | 维氏<br>硬度 |
|--|-----------------------|-----------------------------|---------------|---------------------------------------|----------|
| 4% Mo -<br>坡莫合金                                      | 11, 000               | 2.0                         | 0.8           | 100                                   | 120      |
| Fe - Al  | 4, 000                | 3.0                         | 0.8           | 150                                   | 290      |
| Fe-Al-Si   | 8, 000, 60<br>(4 MHz) | 2.0                         | 1.0           | 85                                    | 480      |
| 非晶薄带 Fe <sub>5</sub> Co <sub>70</sub><br>(余为 Si 和 B) | 600<br>(4 MHz)        | 0.48                        | 0.85 ~<br>1.1 | 130                                   | 900      |

除了上述三种材料外, 由 Co 和摩尔分数为 10% ~ 30% 的所谓玻璃元素可以合成铁磁性非晶合金, 是一类比较新的合金材料, 其中玻璃元素如 Si, B, C, P, Zr, Nb, Ta。由于这些材料结构上没有长程有序, 所以不存在晶体结构有关的各种性质, 如磁晶各向异性, 晶粒引起的空隙率和晶粒生长引起的应力, 为此这些材料的矫顽力总体来说都比较小。另外, 由于长程无序, 非晶合金材料的电阻率是相应晶态材料的 2 ~ 4 倍, 高电阻率有利于减少高频涡流引起的磁导率的损耗。作为磁头材料, 非晶合金具有理想的磁导率, 饱和磁感应强度, 合适的稳定性和硬度。同样重要的是, 这些非晶合金的磁滞伸缩可以接近零。非晶材料的磨损率比森达斯特和铁氧体的明显差。

非晶材料可以通过如下的方法获得: 将一定配方的熔体通过喷嘴, 射向快速旋转的钢辊, 为了获得非晶合金, 冷却速度不能低于 10<sup>5</sup> °C/s。非晶薄带的厚度最大可达 100  $\mu\text{m}$ , 不过一般的厚度为 15 ~ 60  $\mu\text{m}$ 。(FeCoRuCr)<sub>75</sub>(SiB)<sub>25</sub> 非晶合金具有良好的性质, 好的输出信号和低的磨损系数, 在 1980 年首次被引入音频磁头中。由于 Co-M (M = Zr, Ta, Nb) 非晶合金比 FeCoSiB 具有更高的晶化温度, 在视频磁头中得到应用。当然, 非晶合金也存在缺陷, 非晶材料会受到晶化温度的限制, 当非晶材料作为音频和视频磁头材料时, 由于在磁头工作过程中和磁带的摩擦, 导致非晶材料的温度局部升高, 影响其热稳定性。

## 5 铁氧体材料的制备和性能

在 20 世纪 60 年代中期, 数据传输率达到 2 Mb/s, 要求增加带宽和改善磁头的磨损特性, 特别是在仪器、视频和数据记录方面的应用增加, 对耐磨、便宜、并能够在 10 ~ 100 MHz 范围内处理信号的磁头需求增加。铁氧体替代了坡莫合金薄片式磁芯以改善磁头性能, 并开始运用到硬盘驱动器上。Mn-Zn 铁氧体 (Mn<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 具有低矫顽力、高饱和磁化强度、高磁导率、成本低、电阻率较低等优点, 使用频

率通常低于 10 MHz, 主要用于音频。20 世纪 70 年代早期, 发展了 NiZn 铁氧体, 从而提供了低价铁氧体磁头的设计方案, 这种设计一直沿用至今。Ni-Zn 铁氧体的电阻率较高, 同时具有高的硬度和机械强度, 适合于 10 MHz 以上频率的领域。因此, Mn-Zn 和 NiZn 铁氧体磁芯可以满足大多数高频响应。其他的应用如高密度 8 mm 视频带、高性能硬盘驱动器、高性能录音机和一些仪表记录机, 它们要求高频率和高磁场, 设计上具有很大的挑战, 这就促进了 MIG 磁头进而促进了全金属薄膜磁头的发展。

铁氧体的制备方法有以下几种方法:

1) 与单晶和热压铁氧体相比, 高密度多晶铁氧体的生产成本低, 常用做民用收录机磁头材料, 通常采用真空烧结方法。例如, Withhop 采用锻烧结工艺, 在合适的气氛比例下, 制得空隙率低于 1% 的铁氧体, 3.2 MHz 频率下的磁特性为:  $\mu' = 1\ 076$ ,  $\mu'' = 1\ 520$ ,  $B_{10} = 358.8\ \text{mT}$ , 可用在 3330 型记录磁头中。

2) 热压铁氧体 铁氧体的热压工艺能使其获得更高的密度, 是一种很有成效的陶瓷工艺, 即将铁氧体粉末和预形坯在外加压力的情况下进行烧结。其优点在于可以降低烧结温度, 缩短烧结时间, 提高铁氧体的密度, 使其接近理论值, 降低气孔率 (小于 0.1%)。通过改变热压条件, 可以改善其显微结构, 增加其晶粒尺寸, 改善其磁学和力学性能, 例如, 提高其磁导率和磁通密度。在热压过程中, 样品致密化速度可用下式来表示

$$\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{\text{热压}} = \left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{\text{烧结}} + \frac{3}{4} \frac{p}{\eta} (1 - \rho) \quad (8.11-8)$$

式中,  $\rho$  为相对密度;  $p$  为压强;  $\eta$  为黏滞系数, 与温度有关。在热压温度和时间不变的情况下, 压力越大, 密度越高, 最后趋向饱和。但是对于不同的材料, 密度与压力的定量关系不尽相同, 例如, NiZn 铁氧体的密度达到饱和值所需要的压力比 MnZn 铁氧体要大。对于 MnZn 铁氧体, 在 1 050 ~ 1 350 °C, 保温温度对密度的影响比较小, 而对于 NiZn 铁氧体, 在相同的温度范围内, 密度随着保压温度的增加而增加最后达到饱和。MnZn 和 NiZn 铁氧体, 当保温时间超过一定时间 (约 1 h) 时, 其密度基本保持不变, 但是磁性有变化。

3) 等热静压 (HIP) 铁氧体磁头材料 在录像机、磁硬盘机和软磁盘机中, 由于铁氧体磁头的狭缝周围没有保护装置, 而磁记录密度不断提高, 所以狭缝表面的铁氧体很可能崩落, 影响记录工作。实验表明, 由于热压铁氧体的力学性质比较差而不能满足这些要求。因此人们考虑使用热等静压铁氧体作为磁头材料。目前, 采用氮气或者氩气等工作气体进行气体加压, 因此不需要模具, 样品形态不限, 其密度可以接近理论密度。同时, 由于各方向加压均匀, 因此可以避免单轴热压法密度不均匀的缺点。热等静压的条件随样品的成分变化而变化, 但是温度范围约为 1 180 ~ 1 250 °C, 压强为 1 000 ~ 1 500 大气压。采用该工艺可制备空隙率小于 0.1%, 平均晶粒尺寸为 4  $\mu\text{m}$ , 具有优良磁性的铁氧体磁头。热处理可以调整铁氧体的化学成分并消除其应力。

4) 单晶体铁氧体的制备 单晶铁氧体通常采用 Bridgman 法。由于 MnZn 铁氧体单晶具有好的高频磁性, 高的硬度及较好的加工特性等优点, 所以在录像磁头的生产中占有很重要的地位。但是必须注意, 单晶的磁性和力学性能存在各向异性, 因此正确选择磁头与磁带接触面的晶面及主磁路与易磁化轴的关系很重要。另外, 单晶铁氧体存在畴壁位移, 因而引起比较大的噪声。表 8.11-2 ~ 表 8.11-4 分别给出了几种制备方法得到的铁氧体的性能。表 8.11-5 中对坡莫合金, 森达斯特合金, Co-Fe-B-Si 非晶及铁氧体的性能进行了对比。



表 8.11-2 日本松下公司材料研究  
所的热压铁氧体材料的主要性能

| 性能                        | 锰锌铁氧体 |          |       | 镍锌铁氧体  |        |
|---------------------------|-------|----------|-------|--------|--------|
|                           | 4M-2  | HIP-MnZn | 60 M  | 2N     | 4N     |
| 磁导率<br>(在 1 MHz 时)        | 2 100 | 3 500    | 2 500 | 950    | 1 600  |
| $B_{10}/T$                | 0.45  | 0.51     | 0.45  | 0.35   | 0.33   |
| $H_C/A \cdot m^{-1}$      | 3.2   | 9.6      | 2.4   | 16     | 12     |
| $B_S/T$                   | 0.5   | —        | 0.5   | 0.4    | 0.38   |
| $T_C/^\circ C$            | 150   | 190      | 150   | 150    | 150    |
| $\rho/\Omega \cdot cm$    | 10    | 10       | 1     | $10^4$ | $10^9$ |
| HV/MPa                    | 65    | —        | 65    | 70     | 70     |
| 线胀系数<br>$/10^{-7} K^{-1}$ | 120   | —        | 120   | 100    | 90     |
| 平均粒径/ $\mu m$             | 60    | 8        | 50    | 30     | 10     |
| 气孔率/%                     | 0.1   | —        | 0.05  | 0.1    | 0.1    |
| 密度/ $g \cdot cm^{-3}$     | 5.1   | 5.1      | 5.1   | 5.3    | 5.3    |

表 8.11-3 热等静压铁氧体磁头材料的特性

| 性能                     | Mn-Zn 铁氧体 |          | Ni-Zn 铁氧体 |          |
|------------------------|-----------|----------|-----------|----------|
|                        | $H_3E_4A$ | $H_3E_4$ | $H_4R_2$  | $H_4R_3$ |
| 起始磁导率<br>(在 1 MHz 时)   | 3 500     | 3 500    | 1 600     | 2 000    |
| $B_s/T$                | 0.45      | 0.45     | 0.345     | 0.335    |
| $H_C/A \cdot m^{-1}$   | 6.4       | 2.4      | 1.1       | 1.2      |
| $\rho/\Omega \cdot cm$ | 1.0       | 1.5      | $10^6$    | $10^6$   |
| $D/g \cdot cm^{-3}$    | 5.12      | 5.12     | 5.34      | 5.34     |
| 平均粒径/ $\mu m$          | 4         | 20       | 8         | 5        |
| 线胀系数/ $10^{-7} K^{-1}$ | 106       | 104      | 92        | 92       |
| $T_C/^\circ C$         | 140       | 140      | 140       | 140      |

表 8.11-4 Mn-Zn 铁氧体单晶材料的性能

| 特性                     | SC01                 | SC04 | SC06 |
|------------------------|----------------------|------|------|
| 起始磁导率 (在 1 MHz 时)      | 400                  | 300  | 500  |
| 最大磁通密度/T               | 0.47                 | 0.58 | 0.41 |
| 剩磁/ $kA \cdot m^{-1}$  | 288                  | 160  | 64   |
| 矫顽力/ $A \cdot m^{-1}$  | 1.6                  | 8    | 1.6  |
| 居里温度/ $^\circ C$       | 473                  | 523  | 423  |
| 电阻率/ $\Omega \cdot cm$ | 0.7                  | 0.1  | 0.5  |
| 维氏硬度                   | 650                  | 600  | 650  |
| 单晶尺寸/mm                | $\phi 90 \times 800$ |      |      |

表 8.11-5 用于环形磁头的主要磁芯材料及性能

|     | 磁头磁<br>芯材料           | $B_s/T$ | $\mu$ (在<br>1 MHz 时) | $\rho$<br>$/\mu\Omega \cdot cm$ | 备注  |
|-----|----------------------|---------|----------------------|---------------------------------|---|
| 氧化物 | Mn-Zn<br>软铁氧体        | 0.5     | $\geq 2,000$         | $10^6$                          | 电阻率高,<br>耐磨性和耐腐<br>蚀性优良, 适<br>用 VTR, 音频<br>磁头 |
|     | 坡莫合金                 | 0.85    | $\geq 1,000$         | 60                              | 耐磨性和耐<br>腐蚀性差, 制<br>作方便, 价格<br>方面有优势          |
|     | 森达斯特合金               | 1.0     | $\geq 2,000$         | 80                              | 耐磨性和耐<br>腐蚀性不如铁<br>氧体好, 适用<br>于音频磁头           |
| 合金  | Co-Fe-<br>B-Si<br>非晶 | 0.8     | $\geq 3,000$         | 140                             | 超急冷薄带<br>音频磁头                                 |

6 铁氧体磁头的应用

上述铁氧体可以应用到硬磁盘, 软磁盘, 视频盘和音频盘中。铁氧体材料制备成磁头需要经历图 8.11-4 所示的一些工艺: 单晶铁氧体; 切割和成形; 槽部分加工; 狭缝表面研磨; 狭缝玻璃隔离层溅射; 玻璃压模及黏结; 沿方位角切片; 对金属基体的粘贴; 绕线圈; 狭缝前面部分抛光; 检测。需要指出的是, 单晶铁氧体磁芯在用研磨粉研磨的过程中, 将使其表面一层的磁性退化, 厚度大约  $1 \mu m$ , 磁导率将减少, 经过抛光后退化厚度约为  $0.05 \mu m$ 。

在 1980 年左右, 随着记录密度的不断提高, 人们要求道宽度和狭缝长度以及视频头磁芯尺寸减小。而为了满足高矫顽力介质的要求, 要求写入头提供大的磁场, 于是人们引进了 MIG (metal in gap) 磁头。第一种方法就是将 FeAlSi 等材料制成的薄片粘贴在铁氧体磁芯的磁极表面。但是, 这种结构的磁头使用寿命比铁氧体磁头的寿命短。为此, 人们在第二种方法中使用溅射方法在磁极表面制备高磁化强度的合金薄膜, 狭缝产生高的磁场。由于 FeSiAl 合金的磁化强度比铁氧体的磁化强度大, 即使狭缝减小仍然可以产生足够高的写入磁场, 所以仍然可以将铁氧体磁头使用到由高矫顽力介质构成的硬盘中。因此, 该方案可以进一步提高记录密度。虽然该技术具有价格低, 力学性能稳定的优点, 但是必须确保铁氧体和合金层磁的接触良好, 否则在铁氧体和 FeAlSi 界面会产生隙缝, 这有两个原因: 一方面, 抛光对铁氧体表面有损伤, 另一方面, 由于 FeAlSi 合金层在铁氧体表面生长, 最开始的一层具有退化现象。在 FeAlSi 合金和铁氧体之间插入一层 FeNi 合金或者改良铁氧体的抛光技术将有利于克服上述问题。

铁氧体磁芯为音频磁带记录提供了价格低廉的磁头设计, 热压铁氧体磁头已经被广泛应用于多道音频盒式磁带的设计中。从 1960 年到 1980 年, 狭缝宽度和道宽度分别减少了 1~2 个量级, 使得视频磁记录密度迅速飙升。为了能够在高矫顽力介质上进行短波长记录, 烧结多晶铁氧体和单晶 Mn-Zn 铁氧体得到了使用。到目前为止, 尽管热压铁氧体和微晶铁氧体仍然得到了使用, 但是最耐用的磁头极仍然是单



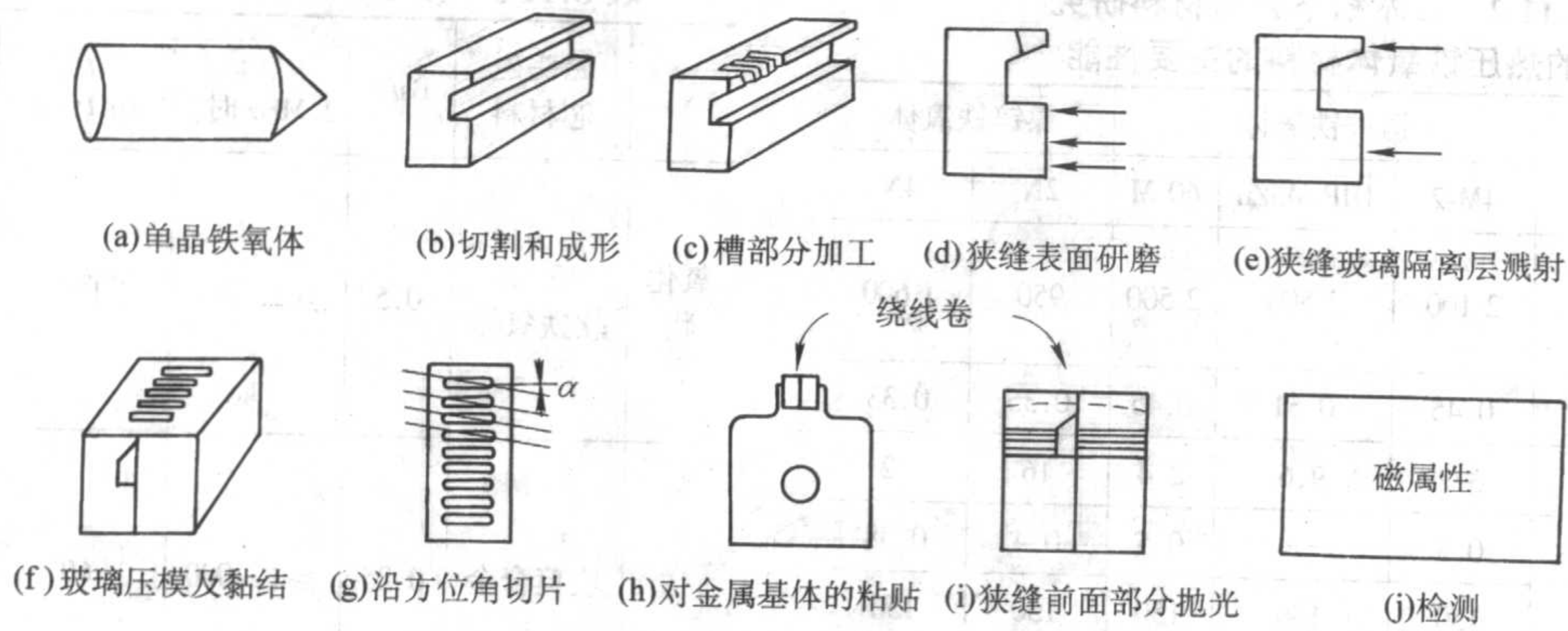


图 8.11-4 铁氧体磁头的加工过程

晶铁氧体，最能同时满足铁氧体视频磁头对力学性能和磁学性质的要求，这是因为多晶铁氧体存在由显微裂纹导致的狭缝起鳞。单晶磁头可以具有很好的耐磨特性，家用录像盒式录像机至少可以放映 1 000 h。在干净的环境下，如果磁带没有磨损，磁头的寿命可以得到极大的延长。

在硬盘和滑翔器中可以使用铁氧体材料或者非磁性材料。当道宽减少时，机械切割和研磨技术将变得太不精确，很难保持较小的公差。粒子束打磨等技术可以成功制备浅但是非常精确的滑翔器导轨。另外，由于这些技术没有引入机械应力，记录槽其他部分的磁学性质没有受到任何污染，这是该技术的优点。

在软盘驱动器的应用方面，20 世纪 70 年代软盘驱动器的早期发展中，一直使用铁氧体磁头。虽然当磁盘的直径从 200 mm 减少到了 100 mm，磁盘的转动速度以及磁头的输出信号都将减少；线记录密度的进一步增加，导致线尺寸和磁头狭缝宽度进一步减少，但是多晶铁氧体磁芯材料至今仍能满足。而对于短波长情况，则必须采用高磁化强度材料作为磁极片，即构成所谓的 MIG 磁头。一方面，由于记录介质比较厚，所以需要增加写入头的宽度来增加写入场。另一方面，为了增加读出信号的线分辨率，需要减小读出头狭缝的宽度。为了解决上述矛盾并改善磁头的性能，可以在两个磁极的表面分别沉积低磁化强度和高磁化强度的薄膜，以分别满足读出和写入的要求。

由于铁氧体磁芯构成的磁头在使用过程中和磁带接触，其表面的磁性将退化，磁导率减小，这是最大的缺陷。同时，机械接触在磁头局部产生应力，由于磁滞伸缩的作用而

改变磁化强度分布，摩擦使得磁化强度产生涨落，另外，局部摩擦产生热量，温度升高，从而产生再生噪声。为了降低单晶磁头的再生噪声可以通过选择铁氧体特定的晶向或者在磁极表面溅射一层薄膜，也可以通过改变铁氧体的成分和晶粒，使得这些噪声被抑制到可以接受的水平。

## 7 薄膜磁头

虽然铁氧体磁头具有很多优点，比如特别适合于高频记录，但是随着记录密度的不断提高，写入或者读出磁头的尺寸迅速减少，小尺寸铁氧体单元的加工会非常困难，因此人们提出了薄膜磁头。考虑磁头和介质的相对位置，薄膜磁头有两种典型的结构，包括卧式磁头和立式磁头，如图 8.11-5 (a) 和 (b) 所示。从线圈的匝数看，有单匝线圈和多匝多层磁头。卧式磁头，狭缝的制作比较复杂。由于这种水平式的薄膜磁头直接面对记录介质，容易引起污染和磨损，需要在 NiFe 上生长一层氧化物。但是，绝缘层使得介质和磁头之间的距离增长，减少输出信号。与卧式磁头相比，单匝线圈立式磁头制作很简单，上下两层的 NiFe 合金被一层 1~5  $\mu\text{m}$  厚的导电层隔开，而狭缝中间就是 Cu 层，而不需要任何薄膜加工技术。在上述单匝线圈磁头中，为了增加写入头磁场的大小，增加写入电流（高达几百毫安）。反过来，可以增加线圈匝数来减少输入电流。但是由于线圈电感正比于线圈匝数的平方，而高电感妨碍高频性能。因此，不可以无限增加线圈匝数。例如，对于 IBM 公司的 3 370 磁头，线圈匝数为 8。事实上，目前人们正在使用图 8.11-5 (c) 所示的多圈多层线圈。

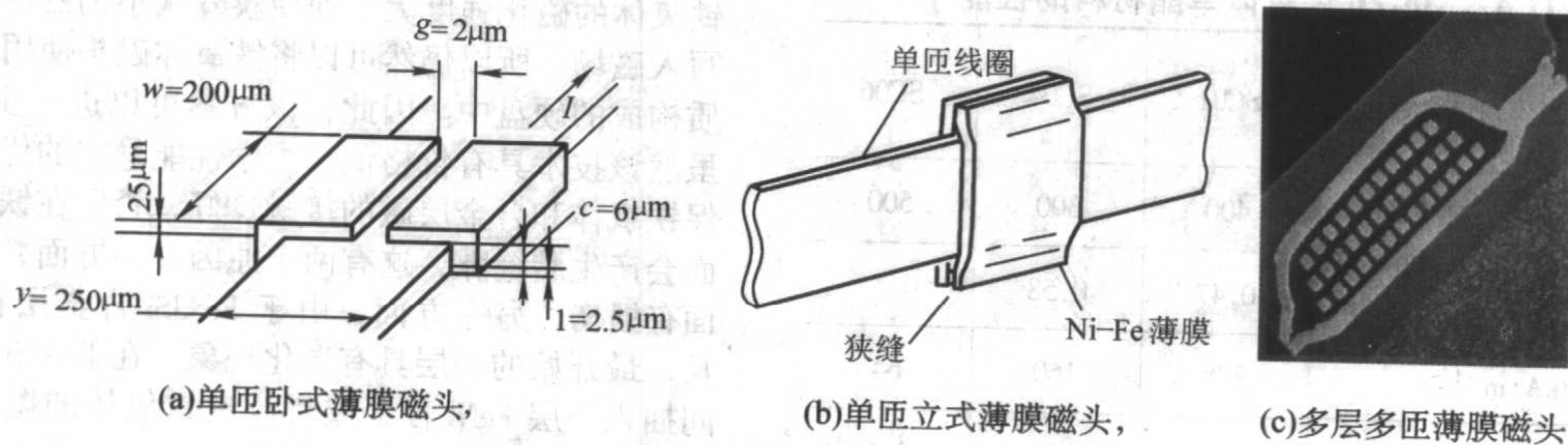


图 8.11-5 薄膜磁头

薄膜磁头必须沉积在衬底上，并将薄膜磁头装配在滑翔器上。衬底和滑翔器材料的选取非常重要，必须具备好的耐磨性，高的热传导率，有时还需要好的软磁性。例如，Mn-Zn 和 Ni-Zn 铁氧体就可以用做滑翔材料。另外，衬底需要具有容易加工的特点，使得衬底符合磁头/介质界面和空

气轴承的要求。还要有利于磁头薄膜的每道加工工序。下面介绍几种衬底和滑翔器材料。开始应用的是硅，二氧化硅，钽碳化物陶瓷。前面两种材料在磁头的起降过程中耐磨性不够，而后面的化合物含孔太多，而且容易碎裂。人们还发明了  $A_xB_yC_{1-x-y}$  陶瓷材料，以成分以质量分数计，其中 A =



40% ~ 80%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 20% ~ 60%  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{B} = \text{CaO}$  或者  $\text{MgO}$  或者  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{C} = \text{ZrO}_2$ 。最后选取了氧化铝和 Ti 碳化物的微晶混合物, 60% ~ 80%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 40% ~ 20%  $\text{TiC}$ , 晶粒尺寸小于 5  $\mu\text{m}$ , 由于该材料气孔率低, 所以弹性模量和切变模量等力学性质都有明显的改善。该材料在滑翔器的导轨上不存在缺口, 在起降中具有好的耐磨性, 而且在薄膜加工过程中不受化学试剂的腐蚀, 其线胀系数与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相匹配, 硬度超过铁氧体。早期使用铁氧体制备的小型滑翔器 (其尺寸为 4 mm  $\times$  3.2 mm  $\times$  0.85 mm) 开始, 1987 年使用了  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ , 其导轨仍然由机械加工获得, 质量减为原来的 70%, 构成所谓的微型滑翔器, 到 1990 年, 滑翔器的质量减少为 50%, 尺寸为 2.5 mm  $\times$  1.6 mm  $\times$  0.425 mm, 构成纳米滑翔器, 它使用了磁电阻磁头传感器, 1995 年设计的质量只是铁氧体质量的 30%, 构成微型滑翔器。很显然, 滑翔器变得越来越轻, 越来越小。由于飞行高度减少导致导轨宽度减少, 人们不再使用原来的机械加工技术, 而只能使用刻蚀技术制作导轨及空气轴承, 如利用掩膜和粒子束刻蚀, 反应离子束刻蚀和激光导致的化学腐蚀。由于每次的刻蚀深度约为 10  $\mu\text{m}$ , 所以往往需要多次刻蚀。

8 电镀薄膜磁头材料

可以采用电镀, 蒸发和溅射等方法制备薄膜磁头, 不同的工艺条件使材料具有不同的磁学、力学甚至电学性质。用电镀方法制备的薄膜磁头具有容易批量生产、产出率高、价格低的优点。适合于高频记录, 同时由于磁头尺寸比铁氧体小了几几乎一个量级, 所以适合高道密度记录。需要注意的是, 为了获得高的磁导率和零磁滞伸缩, 电镀时需要严格控制合金的成分。但是, 由于 Ni 和 Fe 具有不同的沉积速率, 且 Ni 和 Fe 的沉积速率之比与电流有关, 合金成分随着厚度而变化。为此人们设计了特殊的桨式搅拌技术, 并严格控制电流, 可以很好地解决 NiFe 合金成分。随着记录密度的进一步提高和介质矫顽力的增强, 磁头材料需要有更高的饱和磁通密度。为此人们使用 Fe 含量更高的  $\text{Ni}_{45}\text{Fe}_{55}$  合金。由于高 Fe 含量的合金具有正的磁滞伸缩系数, 因此需要解决这一问题, 从而使得  $\text{Ni}_{45}\text{Fe}_{55}$  成为新的磁头写入材料。另外, 随着 Fe 含量的增加, 材料抗腐蚀的能力不如  $\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{80}$ 。除了电镀, 可以用蒸发和溅射来制备这两种制式的薄膜磁头。

在薄膜磁头的设计中, Ni-Fe 合金占据很大的比例。除此之外, 为了得到大的磁导率, 人们还使用电镀方法制备 CoFeCu 合金。尽管 CoFe 合金具有高的饱和磁化强度, 但是其矫顽力太大。为了降低矫顽力, 提高磁导率, 在 CoFe 合金中加入适量的 Cu, 使得材料以 fcc/bcc 混合物的形式存在。例如, 5% ~ 12% Fe 和 6% ~ 10% Cu-Co 合金具有小晶粒尺寸, 矫顽力很低。尽管 Cu 对磁矩有一定的稀释作用, 但仍然有如下的性质: 饱和磁通密度为 1.8 ~ 2.0 T, 低磁滞伸缩 ( $0 \sim \pm 3 \times 10^{-6}$ ), 低矫顽力 (小于 80 A/m), 低的内应力, 这些性质使得材料可作为磁头的磁芯材料。另外, 与 NiFe 合金相比, CoFeCu 合金还有以下的一些优点: 稳定性更好, 电感特性更优, 巴克豪森跳跃引起的噪声更低。CoNiFe 三元合金也是一种软磁性能很好的合金。虽然成分控制非常困难, 但是人们仍然能够采用电镀方法制备出饱和磁通密度  $B_s > 2.0$  T 的磁头, 例如在玻璃衬底上首先溅射一层几十纳米的  $\text{Ni}_{45}\text{Fe}_{55}$  缓冲层。然后电镀一层 1 ~ 3  $\mu\text{m}$  厚的  $\text{Co}_{44}\text{Ni}_{27}\text{Fe}_{29}$ , 其饱和磁通密度为 2.0 T, 矫顽力为 96 A/m, 磁滞伸缩系数为  $3.5 \times 10^{-6}$ , 基本上也满足了作为磁头材料的要求。表 8.11-6 列出了几种常见的电镀材料的性能指标。

表 8.11-6 电镀材料

| 材料                             | 矫顽力<br>/A·m <sup>-1</sup> | 各向异性场<br>/A·m <sup>-1</sup> | 磁滞<br>伸缩 | 饱和磁化强度/ $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$<br>的饱和磁化强度 |
|--------------------------------|---------------------------|-----------------------------|----------|---|
| $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ | 24                        | 200                         | - 0 +    | 1   |
| $\text{Ni}_{45}\text{Fe}_{55}$ | 32                        | 760                         | +        | 1.6   |
| NiFeCo                         | 80                        | —                           | - 0 +    | 0.8 ~ 2.4   |
| NiFeCoB                        | 48                        | 1 120                       |          | 1.5   |
| CoNiFeS                        | 80                        | 1 600                       | +        | 1.7   |
| CoFe                           | 240                       | —                           | - 0 +    | 1.9   |
| CoFeB                          | 80                        | —                           |          |   |
| CoFeCr                         | 24                        | 1 600                       | -        | 1.7   |
| CoFeNiCr                       | 40                        | —                           | +        | 1.7   |
| CoFeP                          | 80                        | 1 200                       | - 0 +    | 1 ~ 1.5   |
| CoFeCu                         | 80                        | —                           | - 0 +    | 1.7 ~ 2.2   |
| CoB                            | 80                        | 3 200                       |          | 1.2   |
| CoFeB                          | 80                        | 1 200                       |          | 1.2   |

9 溅射薄膜

随着薄膜制备技术的发展, 其他的薄膜都也用做磁头磁芯材料。非晶金属薄膜, 如非晶 CoZr 及 CoZrNb 用来代替低饱和磁化强度的铁氧体, 在数字式高精细录像机的高带宽视频磁头中得到使用。由非晶层和非磁性绝缘层交替形成的多层膜, 总共几个微米厚, 可以提供优质的高频响应。人们一般知道, 孤立磁性颗粒由于磁化强度的一致转动因而具有大的矫顽力, 而当磁性颗粒之间存在铁磁性耦合时, 就会降低材料的矫顽力。纳米微晶材料如 Fe-N 系列具有低的矫顽力, 具有比较大的磁化强度因而具有大的磁导率, 从而在薄膜磁头中存在很大的应用价值。Fe (N) / $\text{SiO}_2$ , Fe (N) /NiFeCo (N), Ni-Fe-Cr/ $\text{SiO}_2$ , 利用多层膜进一步降低晶粒大小, 导致高的磁导率, 可以产生更好的高频效应。但是, 磁性层之间隔离层的选取非常重要。例如, 利用 rf 溅射制备了 FeAlN/ $\text{SiO}_2$  多层膜, 对于 5 个周期数, 得到的最小矫顽力为 24 A/m, 饱和磁化强度  $4\pi M_s = 20\ 000$  kA/m, 磁滞伸缩系数 2 为  $\times 10^{-7}$ , 磁导率为 4 000。其中 Al 的加入有利于退火处理过程中抑制晶粒尺寸的增大, 减少矫顽力和磁滞伸缩, 并且使得材料直到 360℃ 仍保持很好的热稳定性。除了微晶和非晶合金外, 一些均匀的单相合金也能满足磁头材料的要求。表 8.11-7 和图 8.11-6 分别给出了各种薄膜材料的性能和写入磁头材料随年代的演变过程。

表 8.11-7 高磁导率材料晶态 (c), 非晶 (Am), 纳米晶 (n), 多层膜 (M), 颗粒膜 (G)

| 合金  | 厚度<br>/ $\mu\text{m}$ | $B_s$<br>/T | $\mu$ ( $H_m =$<br>0.4 A/m,<br>1 MHz) | $H_c$ /<br>A·m <sup>-1</sup> | $\lambda_s$<br>/ $10^{-6}$ |
|---|-----------------------|-------------|---------------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| $\text{Ni}_{80} - \text{Fe}$ (c)                            | 0.6                   | 0.95        |                                       |                              |                            |
| $\text{Ni}_{44.5} - \text{Fe}$ (c)                          | 3                     | 1.6         |                                       | 32                           | 5                          |
| $\text{Ni}_{46.1} - \text{Cr}_{1.5} - \text{Fe}$ (c)        | 3                     | 1.5         |                                       | 24                           | 5.3                        |
| $\text{Ni}_{46.1} - \text{Mo}_{1.1} - \text{Fe}$ (c)        | 3                     | 1.5         |                                       | 48                           | 4.3                        |
| $\text{Fe}_{74}\text{Si}_{17}\text{Al}_9$ (c)               | 2                     | 1.0         | 1 850                                 | 12                           |                            |
| $\text{Fe}_{86.8}\text{Si}_6\text{Al}_4\text{Ni}_{3.2}$ (c) |                       | 1.58        |                                       | 160                          |                            |



续表 8.11-7

| 合金   | 厚度<br>/ $\mu\text{m}$ | $B_s$<br>/T | $\mu$ ( $H_m =$<br>0.4 A/m,<br>1 MHz) | $H_c/$<br>$\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$ | $\lambda_s$<br>/ $10^{-6}$ |
|--|-----------------------|-------------|---------------------------------------|--|----------------------------|
| $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{10}\text{Ga}_{13}\text{Si}_{13}$ (c)             | 2.2                   | 1.2         | 1 900                                 | 14.4                                     |                            |
| $\text{Fe}_{78}\text{Ga}_8\text{Si}_{14}$ (c)                              | 2.1                   | 1.3         | 2 000                                 | 7.2                                      |                            |
| $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{10}\text{Al}_{14}\text{Ge}_9$ (c)                | 2.1                   | 1.4         | 1 600                                 | 32                                       |                            |
| $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{11}\text{Ge}_9$ (c)                              | 2                     | 1.5         | 1 800                                 | 16                                       |                            |
| $\text{Fe}_{68}\text{Ru}_8\text{Ga}_7\text{Si}_{17}$ (c)                   | 8                     | 1.15        | 2 600                                 | 3.2                                      |                            |
| CoZr (Am)  |                       | 1.5         | 1 000 ~ 2 000                         | 4.8 ~ 8                                  | 1 ~ 3                      |
| CoNbZr (Am)  |                       | 0.8         | 4 000 ~ 5 000                         | 8 ~ 16                                   | 0                          |
| $\text{Fe}_{75.6}\text{Si}_{12.1}\text{Al}_5\text{Hf}_3\text{C}_{4.3}$ (n) | 5                     | 1.35        | 9 420                                 | 2  | 0.9                        |
| $\text{Fe}_{79.4}\text{Ta}_9\text{C}_{11.1}$ (n)                           | 5 ~ 6                 | 1.54        | 5 250                                 | 0.8                                      | -0.4                       |
| $\text{Fe}_{79}\text{Ta}_9\text{C}_{11}\text{Al}$ (n)                      | 2                     | 1.3         | 3 000                                 | 24                                       | 1.0                        |
| $\text{Fe}_{89.6}\text{Zr}_{7.7}\text{B}_{2.7}$ (n)                        | 0.5                   | 1.64        | 3 200                                 | 90                                       | 1.0                        |
| $\text{Fe}_{83}\text{Hf}_6\text{C}_{11}$ (n)                               | 5 ~ 6                 | 1.70        | 4 310                                 | 6.4                                      | -1.0                       |
| $\text{Fe}_{81.4}\text{Hf}_{8.2}\text{C}_{6.7}\text{N}_{3.7}$ (n)          |                       | 1.75        | 7 800                                 | 12                                       |                            |
| $\text{Fe}_{79.7}\text{Ta}_{9.3}\text{N}_{11}$ (n)                         | 3                     | 1.5         | 7 000                                 | 8.0                                      | 0.5                        |
| FeSiAl/Fe (M)  |                       | 1.6         | 1 300                                 | 6.4                                      |                            |
| FeSiAl/FeSi (M)  |                       | 1.45        | 2 300                                 | 48                                       |                            |
| FeSiAl/FeNi (M)  |                       | 1.05        | 3 800                                 | 32                                       |                            |
| $\text{Fe}_{82}\text{Hf}_{3.4}\text{O}_{14.6}$ (G)                         | 1.0                   | 1.77        |                                       | 80                                       |                            |
| $\text{Fe}_{65}\text{Mg}_{13}\text{Ag}_2\text{O}_{20}$ (G)                 | 0.82                  | 1.42        |                                       |  |                            |

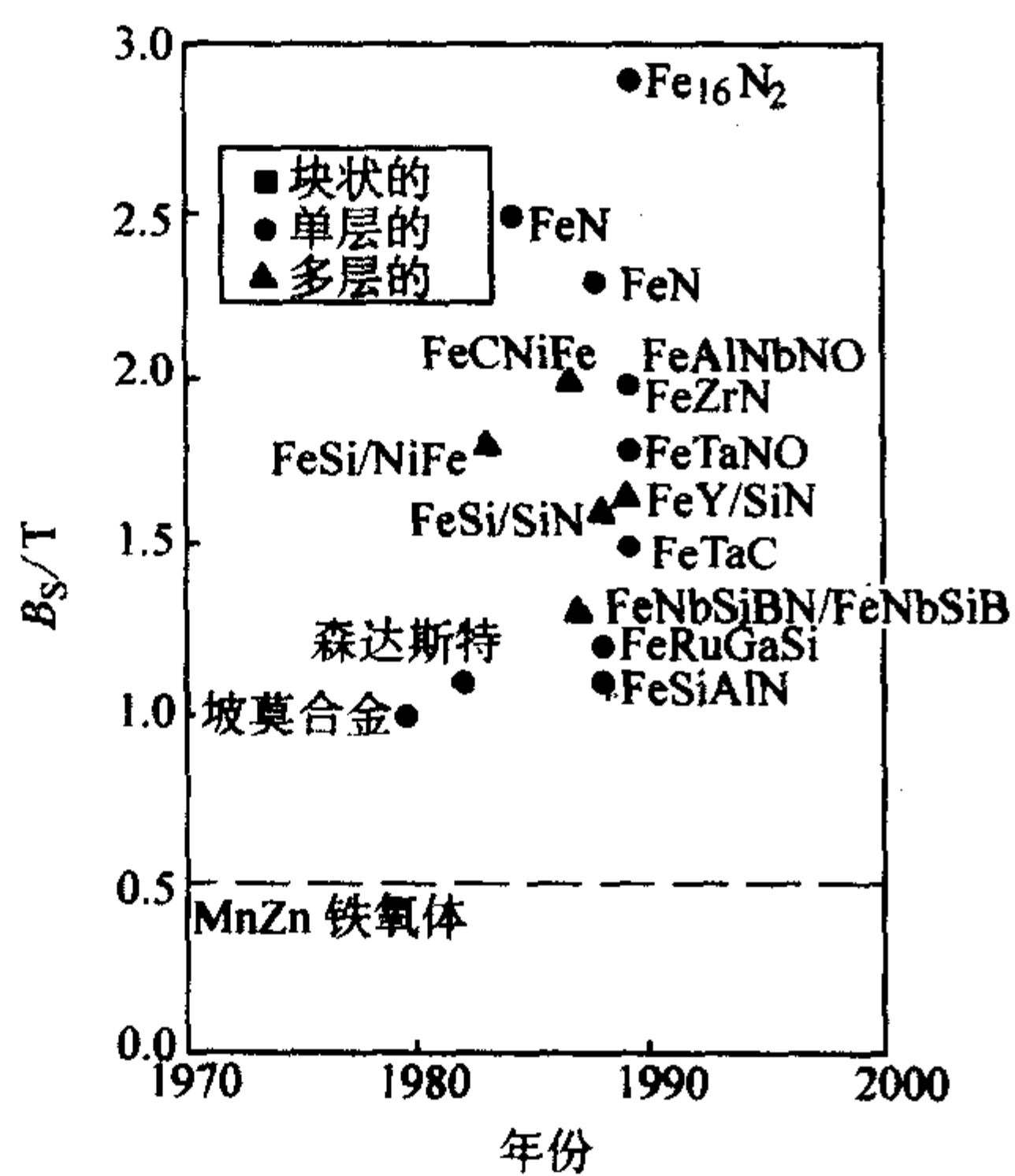


图 8.11-6 各种磁头材料随年代的演变过程

上面的一些例子中使用 Cu 作为导电线，可以用蒸发、溅射和电镀方法制备。事实上，如何选择导电材料，主要看材料的电导率和制备的难易。除此之外，还需要考虑导体随尺寸的不断减少而产生的电迁移现象，这是指随着导电线尺寸的进一步减少，电流密度迅速增加，由于电子动量传递作用，金属原子会发生迁移。当电流密度超过一定值时，导线中出现堆积现象，在某些区域形成空洞，导致导线短路或断路。这种现象在 Al 构成的导线中尤其明显。如果在其中适当加入少量的 Cu，有利于抑制电迁移现象。还可以使用

Au, Mo-Au-Mo 多层结构，及含 Cu 4% 的 Al。

在单匝和多匝薄膜磁头中，一开始人们使用 Cu 作为狭缝填充材料，但是 Cu 太软，而且在空气轴承的加工过程中及其在磁头的起降过程中容易遭受污染和腐蚀。为此，人们提出了利用射频磁控溅射制备  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  以及  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。在上述三种材料中， $\text{SiO}_2$  具有较低的线胀系数，在加热和降温过程中遭受应力作用，而  $\text{Si}_3\text{N}_4$  在刻蚀加工中存在困难，所以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  是最佳的选择。

## 10 磁电阻读出头材料

人们发现磁性合金存在磁电阻效应，具体可以分成两种现象。首先，磁性材料的电阻依赖于材料的自发磁化强度，具体有两种表现，由于磁化强度的温度特性导致电阻随温度的变化而存在附加的变化；无论磁场与电流的夹角如何，电阻都将随着自发磁化强度的增加而减少。

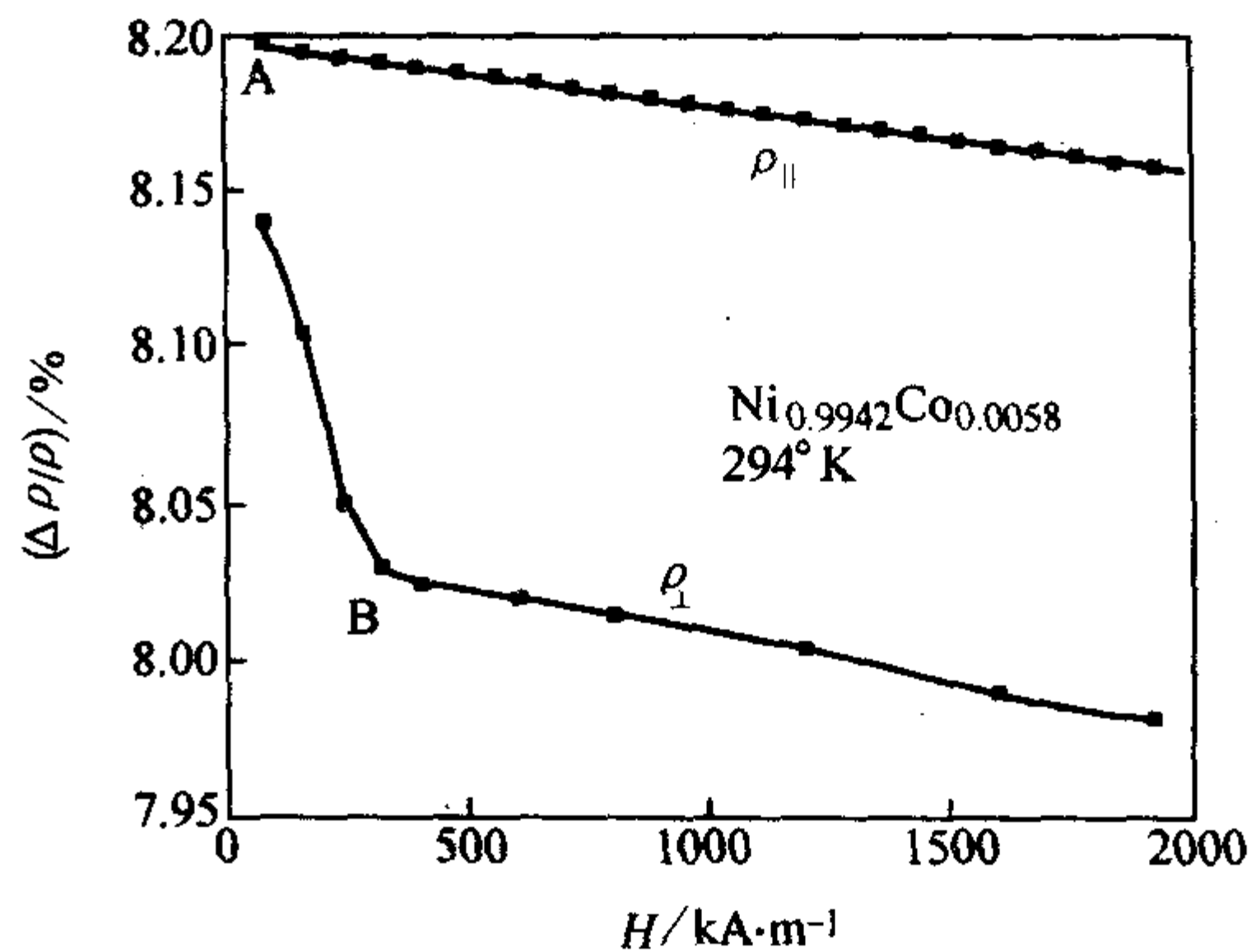


图 8.11-7 NiCo 合金的各向异性磁电阻

其次，金属磁性材料的电阻随着自发磁化强度方向的变化而变化，即各向异性磁电阻效应，简称磁电阻效应。图 8.11-7 给出了 NiCo 合金的各向异性磁电阻效应。试想，如果通过磁场而改变材料磁化强度的方向，从而改变材料的电阻，反过来就可以通过测定材料电阻的变化而知道材料所经受的磁场。据此，可以制成磁电阻传感器。磁电阻磁头通过对磁通的探测来测量磁场，而不是磁通变化来探测磁场，是一种磁通型磁头。由于磁电阻磁头的输出只与磁场以及单元所感受到的磁通密度有关系，而不与磁通密度的变化速率有关系，因此，它可以满足高频记录的要求，这是它最主要的优点之一。其二，由 NiFe 合金做成的磁电阻磁头及信号输出比薄膜环状磁头（线圈匝数为 20）的信号要大好几倍，所以从首次在 1971 年提出使用磁电阻磁头以来，人们对这种磁头的性能进行了广泛研究，1990 年正式投入商用。

磁性材料的电阻与磁化强度和电流之间的夹角有如下的关系。

$$\frac{\delta\rho}{\rho} = \frac{3}{2} \frac{\Delta\rho_{100}}{\rho} (\alpha_1^2\beta_1^2 + \alpha_2^2\beta_2^2 + \alpha_3^2\beta_3^2 - \frac{1}{3}) + 3 \frac{\Delta\rho_{111}}{\rho} (\alpha_1\alpha_2\beta_1\beta_2 + \alpha_2\alpha_3\beta_2\beta_3 + \alpha_3\alpha_1\beta_3\beta_1) \quad (8.11-9)$$

式中， $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$  和  $(\beta_1, \beta_2, \beta_3)$  分别为自发磁化强度和电流的方向余弦。这种效应被解释为近藤效应，即由于传导电子受到 3d 电子未淬灭轨道的散射，而通过自旋轨道耦合，表现为电子的散射与磁化强度的方向有关。如果上述方程中的  $\rho_{111} = 0$ ，就有如下的方程

$$\Delta R = \frac{\Delta\rho_{100}}{\rho} R \cos^2\theta = \frac{\Delta\rho}{\rho} R \cos^2\theta \quad (8.11-10)$$

式中， $R$  为电流和磁化强度相平行时材料的电阻； $\theta$  为电流和磁化强度之间的夹角；可以从实验上确定磁电阻效应比值



$\Delta\rho/\rho$ , 如图 8.11-7 中 A 点和 B 点的电阻分别定义为  $\rho_{\parallel}$  和  $\rho_{\perp}$ ,  $\Delta\rho/\rho = (\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}) / (\rho_{\parallel} + 2\rho_{\perp})$ 。如果合金薄膜具有单轴磁各向异性, 在难轴方向上磁化强度与磁场成正比例变化, 从而材料的电阻与磁场成抛物线变化。

磁电阻磁头的输出幅值为

$$\Delta V = IR \left( \frac{\Delta\rho}{\rho} \right) \int_0^h \sin^2 \theta dy \quad (8.11-11)$$

式中  $I$  和  $R$  分别为检测电流和直流电阻;  $\Delta\rho/\rho$  为传感器的磁电阻比值;  $h$  为磁电阻单元的高度;  $\theta$  为磁化强度的偏转角, 由内部偏置磁通和信号磁通两部分共同决定。

$$\sin \theta(y) = \frac{\phi_s(y) + \phi_b(y)}{M_s t} \quad (8.11-12)$$

$$\phi_s(y) = \phi_i \sinh\left(\frac{h-y}{l_c}\right) / \sinh\left(\frac{h}{l_c}\right) \quad (8.11-13)$$

$$\phi_i = \frac{2\mu_0 M_r \delta W}{\pi} \times \frac{d+a}{g}$$

$$\left\{ f\left(\frac{x + \frac{g+t}{2}}{d+a}\right) - f\left(\frac{x+t}{d+a}\right) + f\left(\frac{x - \frac{g-t}{2}}{d+a}\right) - f\left(\frac{x-t}{d+a}\right) \right\} \quad (8.11-14)$$

$$f(x) = x \arctan x - \frac{1}{2} \ln(x^2 + 1) \quad (8.11-15)$$

式中,  $M_s$  和  $t$  分别为磁电阻单元的饱和磁化强度和厚度;  $h$  为其高度;  $l_c$  为磁通衰减的特征长度  $l_c = \sqrt{\mu g t / 2}$ ;  $y$  为沿着 MR 单元高度的位置;  $x$  是 MR 传感器单元与介质中过渡区的距离;  $M_r$  和  $\delta$  分别为介质的剩磁和厚度;  $W$  和  $d$  分别为 MR 单元的宽度和介质与磁头之间的距离;  $a$  为介质过渡区的宽度。

人们对磁性金属及其合金的各向异性磁电阻效应进行了广泛研究。表 8.11-8 给出了几种薄膜材料的各向异性磁电阻比值, 可以发现它们具有不同的磁电阻效应。Fe、Co 及 Ni 的磁电阻比值比 FeNi 和 CoNi 合金小很多。同时图 8.11-8 给出 NiFe 和 NiCo 合金的磁电阻比值对成分的依赖关系, 同一种合金如果成分不同, 磁电阻比值也不同, 例如 NiCo 和 NiFe 合金的磁电阻比值分别在 Ni 含量  $x_{\text{Ni}}$  为 80% 和 90% 处达到极大值。由于它们具有大的磁电阻比值, 这两种材料都可以作为磁电阻磁头材料。正如下面将给出的, 除了考虑磁电阻比值外, 还需要考虑材料的磁各向异性和电阻率。我们已经知道,  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  合金的磁各向异性和磁滞伸缩系数接近零, 电阻率为  $25 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ , 可以满足磁电阻磁头的要求。另外一种可供选择的材料是 NiFeCo 合金, 其磁电阻比值比 NiFe 合金要大, 同时其各向异性场和磁滞伸缩也大于 NiFe 合金的相应值。NiFeCo 是三元合金, 制备相对比较困难。已有的研究表明, 对于同一种材料, 不但材料的磁电阻比值, 而且各向异性场和磁滞伸缩常数都与膜层厚度、使用的衬底以及衬底温度有关, 因此需要对制备工艺条件进行优化。例如, 对于  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  合金, 磁电阻比值随着厚度的增加而增加, 在  $40 \sim 50 \text{ nm}$  接近饱和。在膜层厚度小于  $30 \text{ nm}$  时, 磁滞伸缩系数很小, (约为  $\pm 1 \times 10^{-6}$ ), 当厚度增加时, 磁滞伸缩系数趋向于常数。研究还发现, 生长在玻璃/缓冲层 Ta 上的 NiFe 合金磁滞伸缩比在玻璃上的 NiFe 合金约大 1%。

表 8.11-8 各种薄膜的磁电阻比值

| 材料                              | 温度/K | MR 比值/% | 电阻率/ $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ |
|---------------------------------|------|---------|----------------------------------|
| $\text{Fe}_{0.9}\text{V}_{0.1}$ | 273  | 1.4     |                                  |
|                                 | 77   | 7.5     |                                  |
|                                 | 4.2  | 8.5     |                                  |

续表 8.11-8

| 材料  | 温度/K | MR 比值/% | 电阻率/ $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ |
|---|------|---------|----------------------------------|
| $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}$                        | 293  | 6.5     | 13.3                             |
|   | 77   | 16.4    | 3.9                              |
|   | 14   | 20      | 0.6                              |
| $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$                        | 293  | 3.8     | 13.3                             |
|   | 77   | 10.8    | 5                                |
|   | 14   | 12.7    | 4.2                              |
| $\text{NiFeCo}$                                       |      |         |                                  |
| $\text{Ni}_{0.922}\text{Fe}_{0.025}\text{Cu}_{0.045}$ | RT   | 3.6     | 14.4                             |
|   | 77   | 8.2     | 5.34                             |
|   | 14   | 9.2     | 4.51                             |
| $\text{Ni}_{0.355}\text{Co}_{0.496}\text{Cu}_{0.153}$ | RT   | 3.3     | 17.3                             |
| $\text{Ni}_{0.13}\text{Fe}_{0.15}\text{Mn}_{0.71}$    | RT   | 2.2     | 28.6                             |

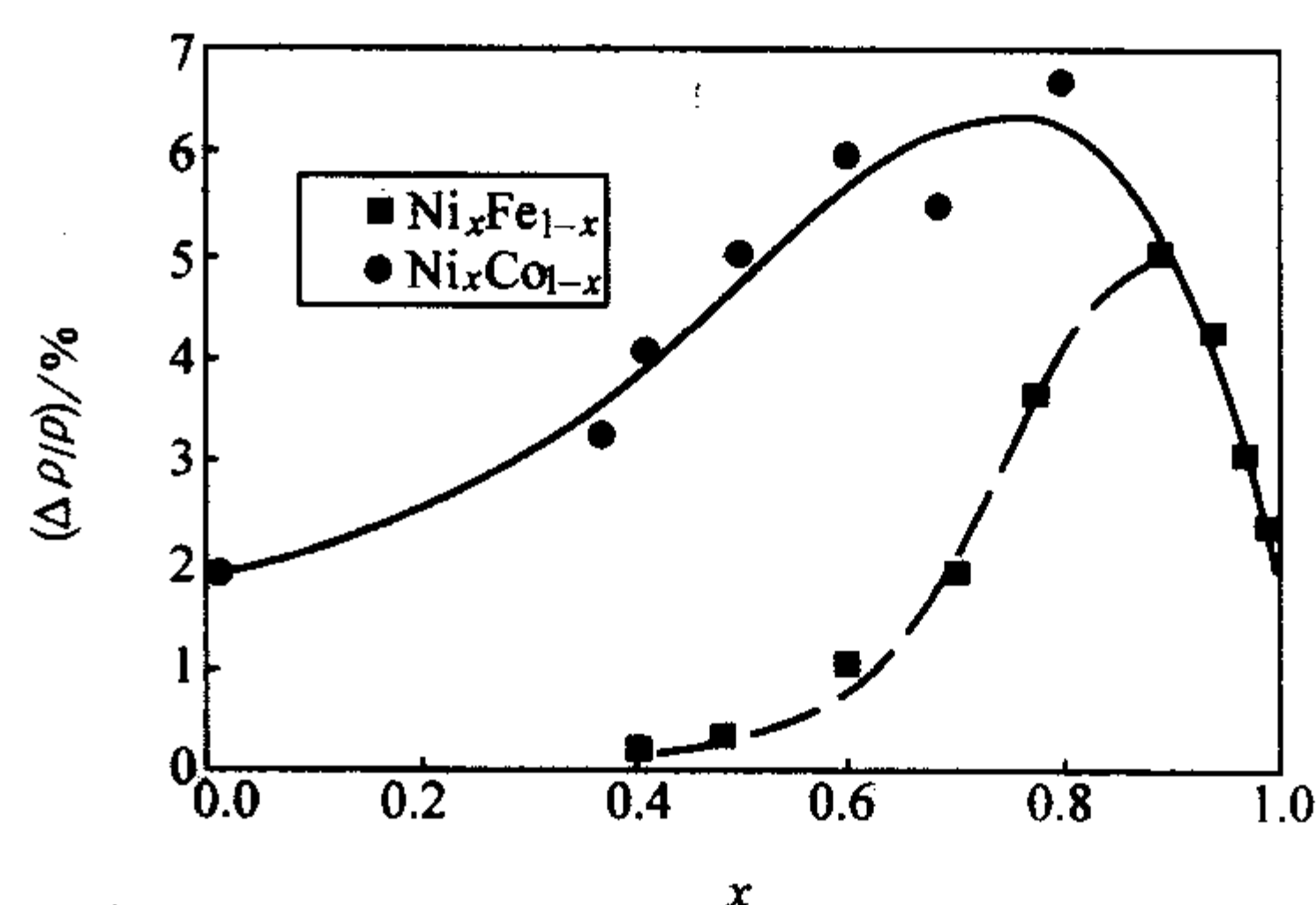


图 8.11-8 各向异性磁电阻与合金成分的关系

图 8.11-9 给出了薄膜双元磁头的示意图, 实际磁电阻磁头的设计比较复杂。首先, 为了提高读出头的线性分辨率, 需要在磁电阻单元的两边增加软磁屏蔽, 只有两个软磁狭缝中的过渡区才有贡献, 而其他的过渡区则没有贡献, 而狭缝之间的距离取决于线密度的要求。其次, 磁电阻传感器只具有读出功能, 因此, 还需要在它的附近制备写入头, 这就是典型的双单元薄膜磁头。由于 NiFe 合金的耐磨性和硬度不够, 在 MR 单元和介质/磁头界面之间插入一层软磁材料, 这个软磁插件可以将介质提供的磁通引入到 MR 单元中, 从而解决了这个问题, 而作为磁通引导材料可以为坡莫合金、非晶态 Co 合金及纳米晶 Fe 合金。其次, 在小磁场附近, 磁电阻比值随外加磁场的变化不敏感, 输出电压对磁场的响应表现出非线性, 传感器单元的电阻对磁场的响应比较复杂。

为了实现 MR 单元的线性响应, 提出了四种不同的方法, 如图 8.11-10 所示。下面进行简单介绍: ①在 MR 单元的旁边提供一个导电层 (Ti 或者 Nb), 并在其中通过电流, 该电流产生一磁场从而使 MR 单元内的磁化强度从本身的易轴偏转  $45^\circ$ , 一般的结构如图 8.11-10 (a) 所示; ②Beaulieu 等人在 1975 年提出, 在 MR 单元的旁边生长一层软磁, 如  $\text{NiFeX}$  ( $X = \text{Cr}, \text{Ir}, \text{Ti}, \text{Rh}, \text{Al}, \text{Au}, \text{Nb}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Zr}$ ) 或  $\text{CoZrX}$  ( $X = \text{Nb}, \text{NbTa}, \text{Mo}$ ), 而 MR 单元内的检测电流在软磁中产生一磁场, 饱和的软磁产生的磁场使得 MR 单元的磁化强度偏转  $45^\circ$ , 该技术在 IBM0663 和 0664 磁盘驱动器中得到使用, 其结构如图 8.11-10 (b) 所示; ③直接在 MR 单元的旁边制备一层硬磁材料, 其磁矩在 MR 单元产生磁场, 使 MR 单元的磁化强度偏转  $45^\circ$ ,  $\text{CoPt}$  和  $\text{Co}$ -稀土合金是可供选择的两种硬磁材料; ④Kuijk 等人在 1975 年提出了倾斜电流方法, 即理发师极技术, 就是在 MR 单元上制备一排导电



线, 这些导线与 MR 单元的易轴成  $45^\circ$ , 因此检测电流方向与易轴成  $45^\circ$ , 从而直接满足电流和磁化强度的易轴成  $45^\circ$ , 如图 8.11-10 (c) 所示。上述四种方法可以实现线性响应, 而且单位磁场产生的信号输出, 即磁电阻传感器的灵敏度达到最大。所有的偏置方法都要求磁化强度偏转的角度在 MR 单元中均匀分布。事实上要做到这一点非常困难, 其中第二种方法和第三种方法比第一种方法更均匀。第四种方法主要有以下一些担心: 首先, 主要关心电流分布是否均匀, 特别是在 MR 单元边缘的电流分布; 其次, 由于电流和磁化强度的角度关系, 信号输出本身会因此减少, 同时为了保证电流分布均匀, 电流极必须尽可能密集排列, 因此会减少 MR 单元的效率; 最后, 这会带来制备上的复杂性。

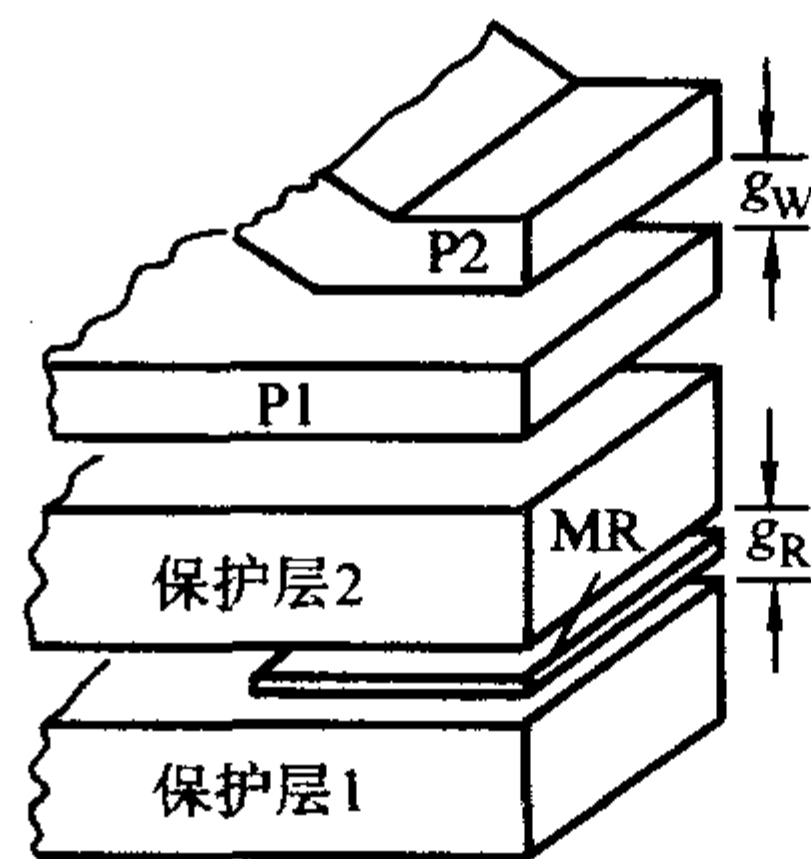


图 8.11-9 由磁电阻读出磁头组成的双元薄膜磁头

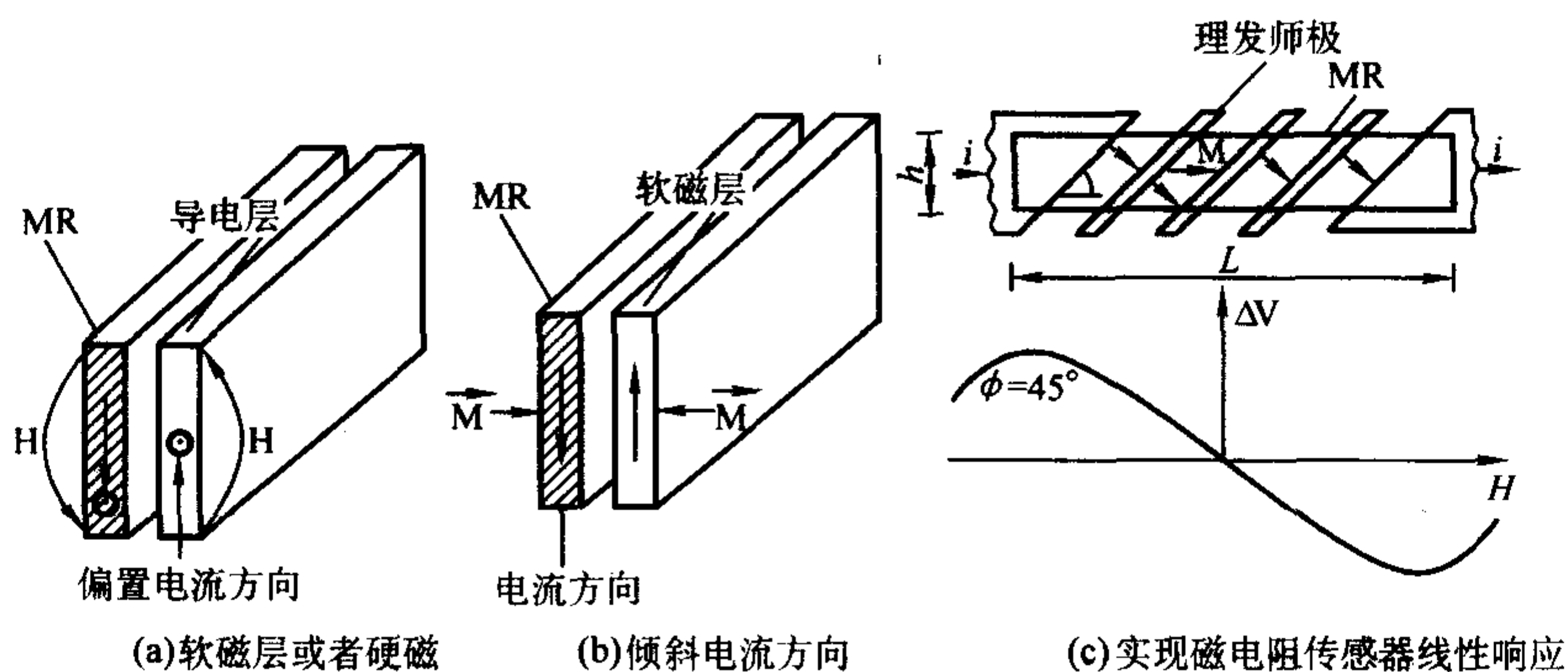


图 8.11-10 利用电流

对于磁性材料来说, 多畴结构来源于磁化强度在单元表面产生磁荷, 在材料内部产生退磁能。为了降低退磁能, 材料分成多个磁畴。由于 MR 传感器在外磁场作用下, 磁化翻转过程中会出现巴克豪森跳跃, 从而在传感器中输出的信号中产生了噪声, 因此抑制这种噪声就显得非常重要。人们提出了各种方法来保持 MR 单元具有单畴。由于材料的磁畴结构与材料的构形有很大的关系, 所以首先采用的办法就是改变 MR 单元的高度/长度之间的比值, 当这一比值越大, 越有利于得到单畴结构。第二种方法, 就是在 MR 单元上制备一层软磁层与 MR 单元层形成闭合磁回路, 从而减少退磁场, 但是在磁头/介质面上闭合磁路需要留有狭缝。第三种方法, 采用交换偏置方法, 即通过界面相互作用, 在 MR 单元的上部制备一层反铁磁层, 产生一个等效的偏置场, 对于 40 nm 的坡莫合金, FeMn 反铁磁可以产生 4 kA/m 的偏置场, 使得坡莫合金变成单畴。事实上, 除了反铁磁, 铁磁和亚铁磁也可以作为稳定层, 只要它们具有大的矫顽力, 例如 Tb-Co 可以产生 8 kA/m 的偏置场。上面介绍了在 MR 单元上产生纵向和横向偏置磁场, 其中纵向磁场使得 MR 单元实现单畴结构, 而横向磁场使得 MR 传感器的信号输出实现线性化。由于纵向磁场是用来克服 MR 单元内的退磁场, 所以纵向偏置磁场只需略微大于退磁场, 而不可以远大于退磁场, 否则将降低横向的磁导率和信号输出灵敏度。

## 11 巨磁电阻效应及其应用

磁性多层膜, 自旋阀和磁性隧道结中的巨磁电阻效应给磁记录密度的提高提供了前所未有的机会。事实上, CIP (电流平行于膜面) 自旋阀已经应用在商用硬磁盘上。目前, 人们正在研究 CPP (电流垂直膜面) 自旋阀在磁读出头中的应用。同时, 磁性隧道结在磁读出头中的应用也已经提到非常重要的研究地位。

1986 年德国 Grunberg 研究小组和 1988 年法国 Fert 研究小组分别在 Fe/Cr/Fe 和 Fe/Cr 多层膜中发现了巨磁电阻效应。当磁场和电流都平行于膜面, 即多层膜的电阻在外场接近零

磁场时存在最大值  $R_{\max}$ , 而当外磁场使得样品达到饱和时, 电阻减少到一个饱和值  $R_{\min}$ 。实验同时发现, 当外磁场为零时, 相邻两层 Fe 中的磁化强度互相反平行。因此电阻变化的过程中伴随着相邻的磁化强度从反平行到平行的排列过程。由于电阻的变化比磁性单层膜的各向异性磁电阻效应大很多, 因而被称为巨磁电阻效应。一般定义巨磁电阻比值  $\Delta R/R = \frac{R_{\max} - R_{\min}}{R_{\min}}$ , 用来表征巨磁电阻效应的大小。例如, 对于 20 个周期的 Co (2 nm) / Cu (2 nm) 溅射多层膜, 室温巨磁电阻比值可以高达 60%, 比坡莫合金的磁电阻比值大 12 倍。多层膜中的巨磁电阻效应可以通过自旋相关散射和双载流子模型来解释。

巨磁电阻效应是通过将相邻两层内的磁化强度从反平行到平行的转动过程来实现的, 而多层膜达到饱和所需要的外加磁场非常大, 几千奥斯特甚至几万奥斯特, 所以单位磁场引起的电阻变化很小, 约为 0.01%/Oe (1Oe = 80 A/m) 的量级, 而坡莫合金约为 0.1%/Oe。所以尽管巨磁电阻效应的发现非常重要, 但是多层膜本身并不能直接用于制作探测磁场的传感器。为此, Dieny 等人在 1991 年设计了如图 8.11-11 所示的自旋阀结构, 最底层的 Ta 为缓冲层, 用来改善 Co 层的结构, Cu 为相邻 Co 之间的隔离层, 下面的 Co 层为自由层, 其磁化强度在零磁场附近容易翻转, 而上面的 Co 层受到其上面反铁磁层的钉扎, 磁化强度指向特定的方向, 在零场附近不能因磁场而翻转, 换言之, 其磁滞回线偏离坐标原点, 所以很小的磁场就能够实现两层 Co 的磁化强度从平行到反平行的转变, 从而实现巨磁电阻效应。这种自旋阀由于反铁磁层在铁磁层的上面, 被称之为顶部自旋阀, 如果反铁磁在铁磁层的底部则构成底部自旋阀, 这两种自旋阀在巨磁电阻  $R-H$  曲线会有小的但是重要的区别。在磁记录读出头中, 一般采用顶部自旋阀。

在上述自旋阀中铁磁/反铁磁双层膜十分重要, 是自旋阀的核心结构, 有交换偏置场和矫顽力两个指标。为了使自旋阀具有高的磁电阻效应和好的热稳定性, 希望交换偏置场



越大越好，而矫顽力越小越好，因此需要选择合适的反铁磁材料，PtMn 和 IrMn 合金是理想的反铁磁材料，尽管 FeMn 合金产生的交换偏置比较合适，但是它的热稳定性不理想，Mn 容易向铁磁层扩散，NiO 构成的双层膜不但交换偏置场小，而且矫顽力大。

自旋阀磁电阻比值与其各层厚度密切相关。对于给定的反铁磁材料，交换偏置场与铁磁层厚度的倒数成正比，矫顽力随着铁磁层厚度的增加而减少，因此为了实现好的热稳定性要求铁磁层厚度越薄越好，但是巨磁电阻比值随着铁磁层厚度先增加后减少，钉扎铁磁层的最佳厚度为 2~4 nm 之间，同样底部铁磁层的最佳厚度也在这个范围。已有的实验表明，Co 及 CoFe 等合金作为磁性层，巨磁电阻比值比较大，而 Ni, Fe 和 NiFe 合金作为铁磁层其巨磁电阻比值比较小。一方面，希望具有大的巨磁电阻效应，另一方面希望具有小的矫顽力和各向异性场，为此 Co/NiFe 可以作为自由层，其中 Co 层靠近 Cu，Co/Cu 界面产生大的巨磁电阻比值，而  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  为典型的软磁，有利于提高自旋阀自由层的磁导率，提高灵敏度。已有的研究表明，在所有实用的自旋阀中，两个磁性层之间的隔离层均为 Cu，而其他材料作为隔离层，磁电阻效应一般均减少，巨磁电阻效应随着中间 Cu 厚度的增加先增加，到 2.0 nm 附近时达到极大值，进一步增加 Cu 层厚度时，巨磁电阻比值由于分流作用将减少，最佳 Cu 厚度选在 2.5 nm。事实上，由于分流作用，巨磁电阻比值随着铁磁层厚度、(金属)反铁磁层厚度、缓冲层厚度以及覆盖层(一般用 Ta)厚度的增加都将减少。顺便提出，除了上述钉扎的自旋阀外，还有膜自旋阀，它由两层矫顽力不同的铁磁层构成，隔离层仍然为 Cu。这种膜自旋阀将可能在磁随机存储器中获得应用，但是没有在磁记录磁头中获得应用。

为了进一步改善自旋阀的性能，提高热稳定性，人们使用合成反铁磁，即 Co/Ru/Co/反铁磁，其中 Ru 的厚度为 0.9 nm，用来传递反铁磁耦合，而且耦合强度非常大，当 Co 层厚度为 2.0 nm 时，饱和场大于 400 kA/m，因此在零磁场附近始终保持反平行排列。由于交换偏置与等效厚度倒数成正比，如果两个铁磁层厚度比较接近，如分别为 2.0 nm 和 2.2 nm，合成反铁磁的偏置场将是 Co (2.0 nm) /反铁磁结构的 10 倍。另外，由于合成反铁磁中两个铁磁层互相反平行，它们对自由层的静磁相互作用比铁磁/反铁磁对自由层的影响要小很多，因此自旋阀的热稳定性得到了极大的改善，尽管制备工艺复杂，但是已经被广泛使用。第二个改进，在自旋阀中插入一个几个零点几个纳米的氧化层如 NiO，利用电子镜面反射作用，使得电子能够在铁磁/Cu/铁磁界面多次反射，提高巨磁电阻效应，由于纳米氧化层的使用，巨磁电阻效应可以提高 60% 左右。也可以直接利用 NiO 作为反铁磁材料，既可以作为钉扎层，又可以作为镜面反射层。例如，对 Co/Cu/Co/FeMn 和 Co/Cu/Co/NiO 进行比较发现，巨磁电阻比值可以从 8% 提高到 13% 左右。另外研究发现，插入氧化层的位置非常重要，不但影响巨磁电阻比值，还影响自由层的交换场，进而影响器件的灵敏度。上面介绍的情况属于电流和磁场均平行于膜面，即 CIP (current-in-plane) 制式，目前商用的磁记录读出头均采用 CIP 制式。后来的研究表明，无论多层膜还是自旋阀，如果电流方向垂直于膜面，磁场仍然平行于膜面，即 CPP (current perpendicular to plane) 制式，则巨磁电阻效应大于 CIP 制式。例如，对于 Co/Ag 多层膜，CPP 制式的巨磁电阻比值是 CIP 的 5~10 倍。其次，CPP 磁头的输出信号不依赖于道宽度。最后，对于 CPP 制式读出头，为了增加线密度，屏蔽极之间的读出狭缝宽度可以不断减少以期提高线密度，同时能保持好的热稳定性。鉴于上述优点，预计在不久的将来，CPP 制式自旋阀将

被用到商用磁记录读出头上。提高巨磁电阻比值的另一个办法，就是设计双自旋阀，其核心结构为反铁磁 1/铁磁 2/Cu/铁磁 3/Cu/铁磁 4/反铁磁 5。与相应的单自旋阀相比，巨磁电阻比值可以提高约 50%。

与 AMR 传感器相比，自旋阀传感器由于具有如下的一些优点，因而最终取代 AMR 磁读出头，并在 1995 年商用磁记录磁盘中使用。首先，自旋阀的灵敏度更高，例如，对于 Co/Cu/Co 和 FeMn 组成的自旋阀，其巨磁电阻效应比值约为 8%~10%。由于 Co 层的矫顽力和各向异性场都很小，与坡莫合金相当，所以自旋阀的灵敏度比坡莫合金要高，自旋阀可以用在磁记录技术中，作为读出头。其次，与各向异性磁电阻传感器相比，自旋阀中铁磁层厚度小，有利于提高磁灵敏度。再者，自旋阀的巨磁电阻比值正比于  $\cos(\theta_1 - \theta_2)$ ，如图 8.11-11 所示， $\theta_1$  和  $\theta_2$  分别为自由层和被钉扎层的方位角，如果取  $\theta_2 = 90^\circ$ ， $\Delta R/R \propto \sin\theta \propto H$ ，与 AMR 相比的二次关系相比，自旋阀的响应曲线呈现线性，因此使得传感器的线性响应设计大大简化。最后，与 AMR 传感器相比，电流的方向不再重要。但是，与 AMR 相比，自旋阀的制备工艺更复杂，由于 GMR 比值强烈依赖于铁磁层和 Cu 隔离层厚度，尤其对 Cu 层厚度非常敏感，所以控制铁磁层和 Cu 层厚度非常重要。同时，由于自旋阀单元尺寸减少，静磁相互作用的不均匀性加剧，使得自由层内的磁化强度方向不均匀，给响应曲线的线性化带来困难。表 8.11-9 给出了几种基本的自旋阀材料(结构)的巨磁电阻比值。

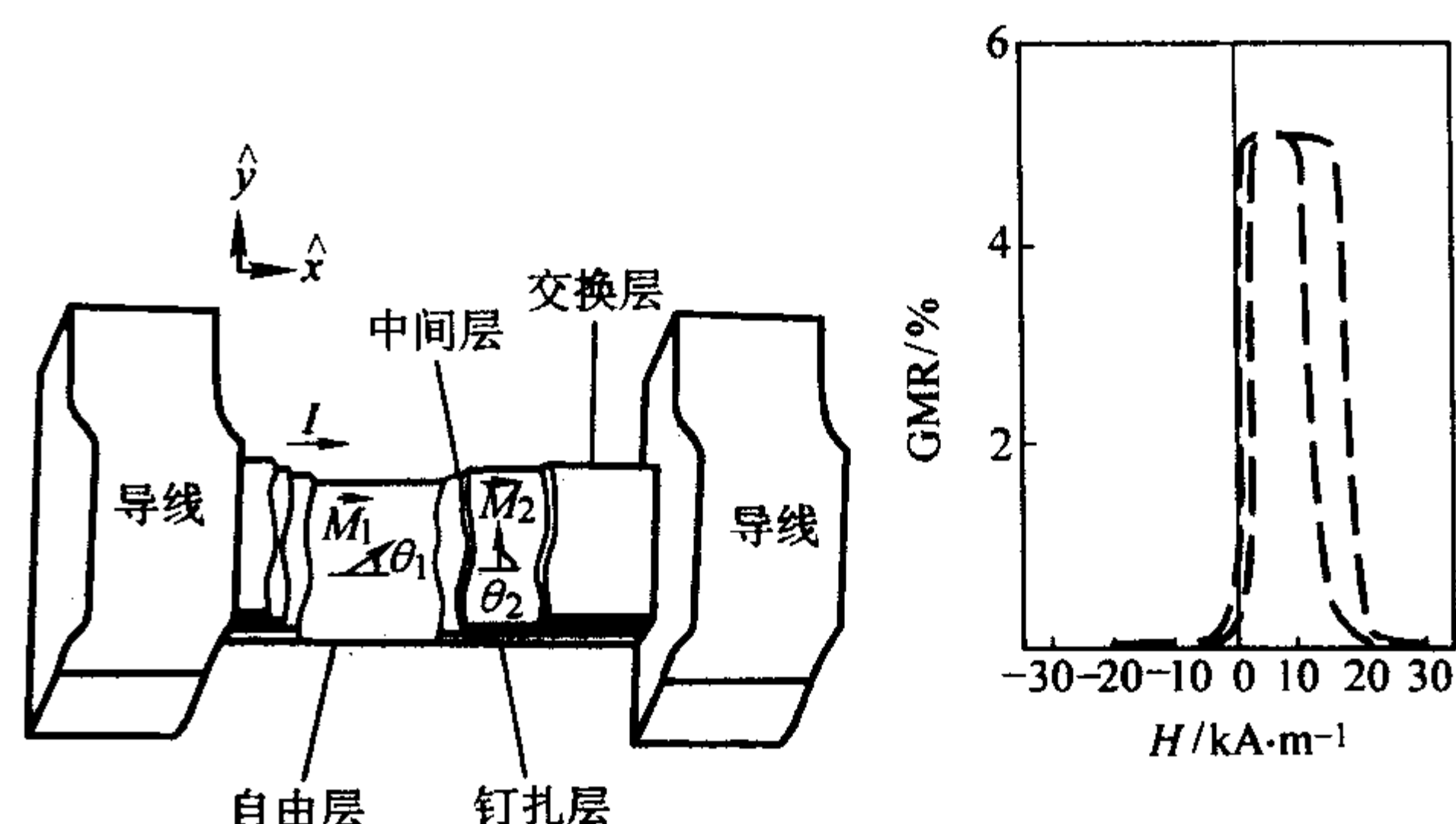


图 8.11-11 钉扎型自旋阀基本结构和典型的磁电阻曲线

表 8.11-9 自旋阀结构和磁电阻比值 (AF 为反铁磁)

| 结构                        | GMR/% |
|---------------------------|-------|
| AF/NiFe/Cu/NiFe           | 4     |
| AF/NiFe/Co/Cu/Co/NiFe     | 5~12  |
| AF/NiFeCo/Cu/CoNiFe       | 6     |
| AF/FeCo/Cu/CoFe           | 13    |
| AF/NiFe/CoFe/Cu/CoFe/NiFe | 6     |
| AF/Co/Cu/Co               | 5     |
| AF/NiFe/Ag/NiFe           | 4     |
| AF/NiFe/Au/NiFe           | 2     |

## 12 磁性隧道结

1975 年，Julliere 在 Fe/Ge/Fe 隧道结中发现隧道电导与 Fe 层中的磁化强度相对方向有关，从平行到反平行时，低温的隧道电导相对变化为 14%，其基本结构如图 8.11-12 所示。这是由于电子从一个铁磁层隧穿到另外一个铁磁层的隧穿几率与两层内的磁化强度方向密切相关，当两层的磁化强



度平行时,处于高电导状态,低电阻;而反平行时,隧穿几率很小,薄膜处于低电导、高电阻状态。根据 Julliere 模型,知道电导的相对变化和磁性层内的自旋极化率有关,即  $\Delta G/G_p = \frac{G_p - G_A}{G_p} = \frac{2P_1 P_2}{1 + P_1 P_2}$  和隧道磁电阻  $\Delta R/R = \frac{2P_1 P_2}{1 - P_1 P_2}$ , 其中  $P_1$  和  $P_2$  为铁磁层的自旋极化率。1982 年,人们开始对其他材料构成的磁性隧道结进行研究,但是这一现象在很长的时间内并没有引起人们的高度重视。一方面,隧道磁电阻效应没有相应的潜在应用价值。另一方面,隧道磁电阻与铁磁层的自旋极化率密切相关,利用隧道磁电阻比值和 Julliere 模型,原则上可以测量铁磁层的自旋极化率。由于样品工艺条件的限制,铁磁层自旋极化率的测量值和理论值有偏差。

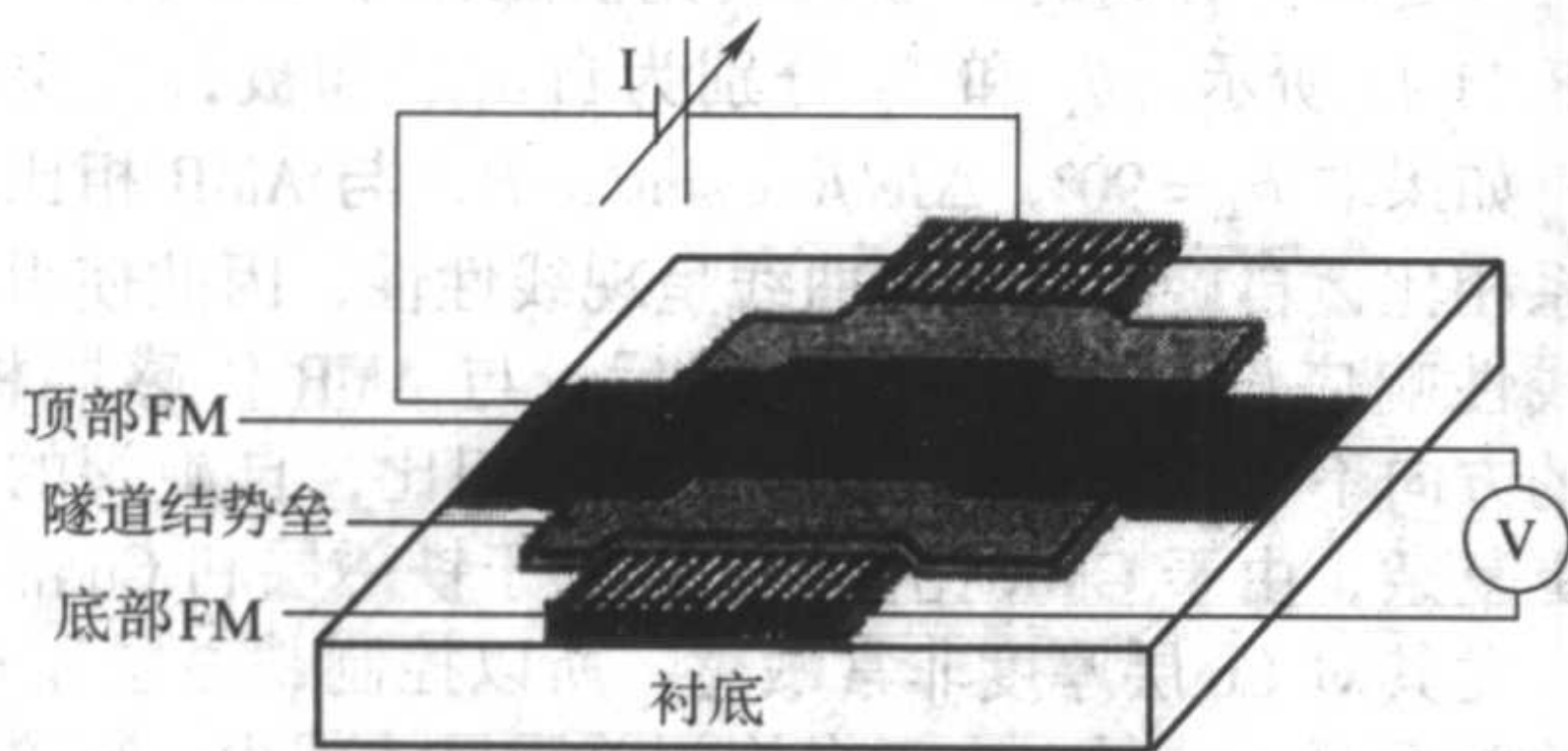


图 8.11-12 磁性隧道结的基本结构

直到 1995 年, Miyazaki 等人首次在  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$  中发现室温的隧道磁电阻高达 16.5%, 与此同时, 显示出其在磁电子学器件中重要的应用价值。随后, 美国麻省理工的 Moodera 等人利用低温薄膜技术改善中间绝缘隔离层的结构, 最终在  $\text{CoFe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$  中实现了室温 18% 的隧道磁电阻比值, 低温高达 25.6%, 该结果和 Julliere 的理论值接近。由此可见, 磁性隧道结的制备取得了突破。

事实上, 以铁磁/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /铁磁为例, 隧道结的磁电阻效应和很多因素有关。首先, 绝缘层的制备工艺非常关键, 要求绝缘层具有良好的致密度, 为此不是直接制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$  而是首先制备厚 0.9 nm 左右的 Al 层, 然而将样品取出到空气中或氧气气氛中, 或者在氧等离子气氛中, 将 Al 层氧化, 然后制备第二层铁磁层。在这种制备方法中, 控制氧化的程度非常重要, 如果 Al 层过渡氧化, 将导致铁磁层也被氧化, 从而减少隧道磁电阻比值, 同样, 如果 Al 层欠氧化, 铁磁层和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之间存在 Al, 也将导致隧道磁电阻比值的减少。所以严格控制氧化时间和氧气压非常重要。其次, 研究还发

现, 对隧道结进行退火处理, 在退火温度达到 200 °C 后, 隧道结的磁电阻和面电阻都达到极大值, 尽管势垒的宽度减少了, 但是势垒的高度增加了。再者, 正如上述公式所指出的,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  两面的铁磁层本身的自旋极化率对隧道磁电阻比值有重要影响, 一般选用 CoFe 和 CoFeB 合金等具有自旋极化率大的材料, 甚至使用半金属  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (具有 100% 的自旋极化率)。另外, 除了氧化程度,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层的厚度也将影响隧道结势垒的性质、隧道磁电阻比值以及隧道结本身的电阻。薄的 Al 层有利于提高磁电阻效应, 但是有两个制约因素, 对于太薄的 Al 层, 由于界面粗糙度的影响, 很难得到致密的绝缘层; 当隧道结用到磁记录读出头中, 有效控制隧道结的电阻和面积, 为了能够在磁读出头中使用, 要求 TMR 接近或超过 20%, 同时结电阻为几个  $\Omega \cdot \mu\text{m}^2$ , 如果结电阻太大, 不利于高频响应, 同时将增加焦耳热。另外, 还要注意到结电阻随着隧道结尺寸减少的情况。最后, 隧道磁电阻比值还与偏压有关, 增加偏压将减少磁电阻比值。

除了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  外, 其他的绝缘材料如 AlN, ZrO, ZrAlO,  $\text{HfO}_2$ , 特别是 MgO 也已经表现出很好的应用前景。目前, 为了进一步提高隧道结的磁电阻比值, 人们提出了双隧道结结构。例如, 由 MgO 和 Fe 构成的双隧道结结构, 其磁电阻比值由单隧道结的 88% 增加到 110%。由于磁性隧道结两层的铁磁层具有不同的矫顽力, 从而实现磁电阻效应, 为了更加广泛地使用磁性隧道结, 与自旋阀一样, 采用反铁磁材料钉扎其中一层铁磁层的磁化强度。值得注意的是, 隧道结的电流方向只能沿着薄膜法线方向, 和自旋阀的 CPP 制式类似。表 8.11-10 给出了几种典型 TMR 材料的磁性隧道结效应。

表 8.11-10 TMR 结构和磁电阻比值

| 结构  | MR/%    |
|---|---------|
| $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$                 | 18      |
| $\text{Fe}/\text{MgO}/\text{Fe}$                            | 80      |
| $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoFe}$               | 13.4    |
| $\text{NiFe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$               | 22      |
| $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}/\text{NiFe}$     | 24      |
| $\text{CoFe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoFe}$             | 24      |
| $\text{NiFe}/\text{CoFe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoFe}$ | 36 ~ 50 |
| $\text{CoFe}/\text{ZrAlO}_x/\text{CoFe}/\text{NiFe}$        | 15.2    |

编写: 周仕明 (复旦大学)



# 第 12 章 磁光光盘存储材料

## 1 磁光光盘存储技术

光存储技术已有近百年的发展历史，照相术是最早的光学存储技术，即感光技术。感光存储是光学模拟存储，随着计算机已渗透到科学技术和社会生活的各个领域和普及到了家庭，模拟光存储技术势必要由数字存储技术所替代。数字记录，尤其是彩色图像存储的信息量远大于模拟存储，这就要求大容量和高密度的外部存储器。磁记录技术（磁带、磁盘）能满足要求，它容量大，和计算机联用，且磁带和软磁盘可以自由插换，携带方便。在过去 30 年内，磁记录在外存储技术中占据了统治地位，但随着数字记录信息的剧增，磁盘的存储容量和磁带检索的速度已跟不上今后的发展需求。在要求磁记录技术自身发展的同时，激励科技工作者开发新型的高密度存储技术，光盘存储就是应运而生。

光盘中磁光盘为光存储技术中的佼佼者，因为它有光存储的大容量及可自由插换特点，又有磁存储的可擦重写和硬磁盘相接近的平均存取速度的优点。虽然相变光盘也能可擦重写，但和磁光盘比较，相变光盘的擦写功率大，重复擦写次数暂时还不能满足  $10^6$  次的要求，目前可以能和硬磁盘相竞争的也只有磁光光盘。

虽然，磁光盘商业产品是在 LD 和 CD 数字光盘之后推向市场，但数字光盘存储的尝试是在磁光存储基础上进行的。磁光存储原理由威廉姆斯（H.J.Williams）在 1957 年就提出，并在次年用居里点原理在磁化矢量垂直于膜面的 Mn-Bi 薄膜上实现了磁光记录和擦除功能，但由于当时激光技术和光存储系统尚不成熟，另外，也没有合适的磁光存储介质，研究工作进展缓慢。直至 1980 年，日本国际电报电话公司（KDD）的今村武修首次在论文中发表了磁光存储驱动器实验装置，选择的存储介质为非晶态 GdCo 薄膜，虽载噪比（C/N）与数据传输速率分别只有 35 dB 和 1 Mbit/s，但已表明了有实用化的可能。经过 10 余年的努力，目前磁光盘的 C/N 比已超过 67 dB，数据速率大于 30 Mbit/s，88.9 mm（3.5 in）盘片单面存储容量也从 128 MB 增加到 2.3 GB。表 8.12-1 列出 88.9 mm（3.5 in）磁光盘单片容量随年份的增加。其重复擦写次数  $10^7$  次以上，经纠错后出错率在  $10^{-12}$  以下，使用寿命大于 30 年。磁光盘的综合性能已能和在外存储中占统治地位的磁记录技术相媲美。

表 8.12-1 88.9 mm（3.5 in）磁光盘单片容量随年份的变化

| 1991   | 1994   | 1996   | 1999   | 2001   | 未来          |
|--------|--------|--------|--------|--------|-------------|
| 128 MB | 230 MB | 640 MB | 1.3 GB | 2.3 GB | 10 GB~20 GB |

磁光存储的基本原理是利用热磁效应来改变微小区域内的磁化矢量取向。磁光存储薄膜的磁化矢量必须垂直于膜面（各向异性常数  $K_0 > 0$ ），如果它的初始磁化状态一致向下，当一经光学物镜聚焦小于  $1\ \mu\text{m}$  的激光束瞬时作用于该薄膜的某一点时，此点的温度急剧上升，超过薄膜的居里温度  $T_c$  后，其自发磁化强度消失， $M = 0$ ；激光作用终止后温度下降，低于  $T_c$  温度后，磁化矢量方向被感生成和施加的偏磁场  $H_b$  方向相一致（向上）。因为薄膜的矫顽力  $H_c$  大于  $H_b$ ，所以偏场不会改变薄膜其他未经记录区域的磁化矢量方向。如果定义向下排列的磁化矢量作为计算机二进制的“0”，则经激光瞬时照射后向上排列的磁化矢量就是“1”，利用热磁效应实施了二进制的数字记录。改变  $H_b$  方向，经

同一激光作用后就可逐点擦除已被记录的信息位，采用极向克尔效应或法拉第效应两种方法对磁光盘的记录信息进行读出。当磁化强度矢量垂直于磁性薄膜表面，一束线偏振光入射到磁性薄膜表面后发生反射，反射光将变成椭圆偏振光，由于左、右圆偏振光的折射率不同，偏振面旋转一角度  $\theta_k$ ， $\theta_k$  正比于磁化强度  $M$ ，这就是磁光极向克尔效应。法拉第效应是指一束线偏振光沿着物质的磁化方向透过时，偏振面发生旋转的效应，旋转角与物质的厚度和沿光束前进方向的磁化强度大小成正比。当入射光  $I_0$  在记录面反射后，其偏振面相对于向上和向下的磁化方向，将分别旋转  $\theta_k$  和  $-\theta_k$ 。如薄膜的反射率为  $R$ ，其光强可表示为

$$I = I_0 R \sin^2 (\theta_1 \pm \theta_k) \quad (8.12-1)$$

式中， $\theta_1$  为起偏器的角度。代表“1”和“0”的上、下磁化方向信号差为

$$\Delta I = I_0 R [\sin^2 (\theta_1 + \theta_k) - \sin^2 (\theta_1 - \theta_k)] = I_0 R \sin 2\theta_1 \sin 2\theta_k \quad (8.12-2)$$

显然，当  $\theta_1 = 45^\circ$  时， $\Delta I$  为最大。

磁光存储技术总体上由盘片驱动、记录介质、衬底和光学系统构成。涉及到的单元技术有光学头、调焦伺服和道跟踪、盘片转速控制、信号检出、衬底预格式化、纠错码、数据压缩、材料、制盘工艺和应用软件等。

第一代磁光盘是由四层薄膜组成的，其中一层是磁光记录层，两层都为光学电介质层，另一层是 Al 反射层。图 8.12-1 第一代为 5.25 in 双面记录的盘片结构示意图，由二片盘片对向（衬底面向外）黏合而成。衬底的材料为 PC（聚碳酸酯，Polycarbonate），由母盘经注塑机复制而成，带有道跟踪伺服槽和预格式化信息。

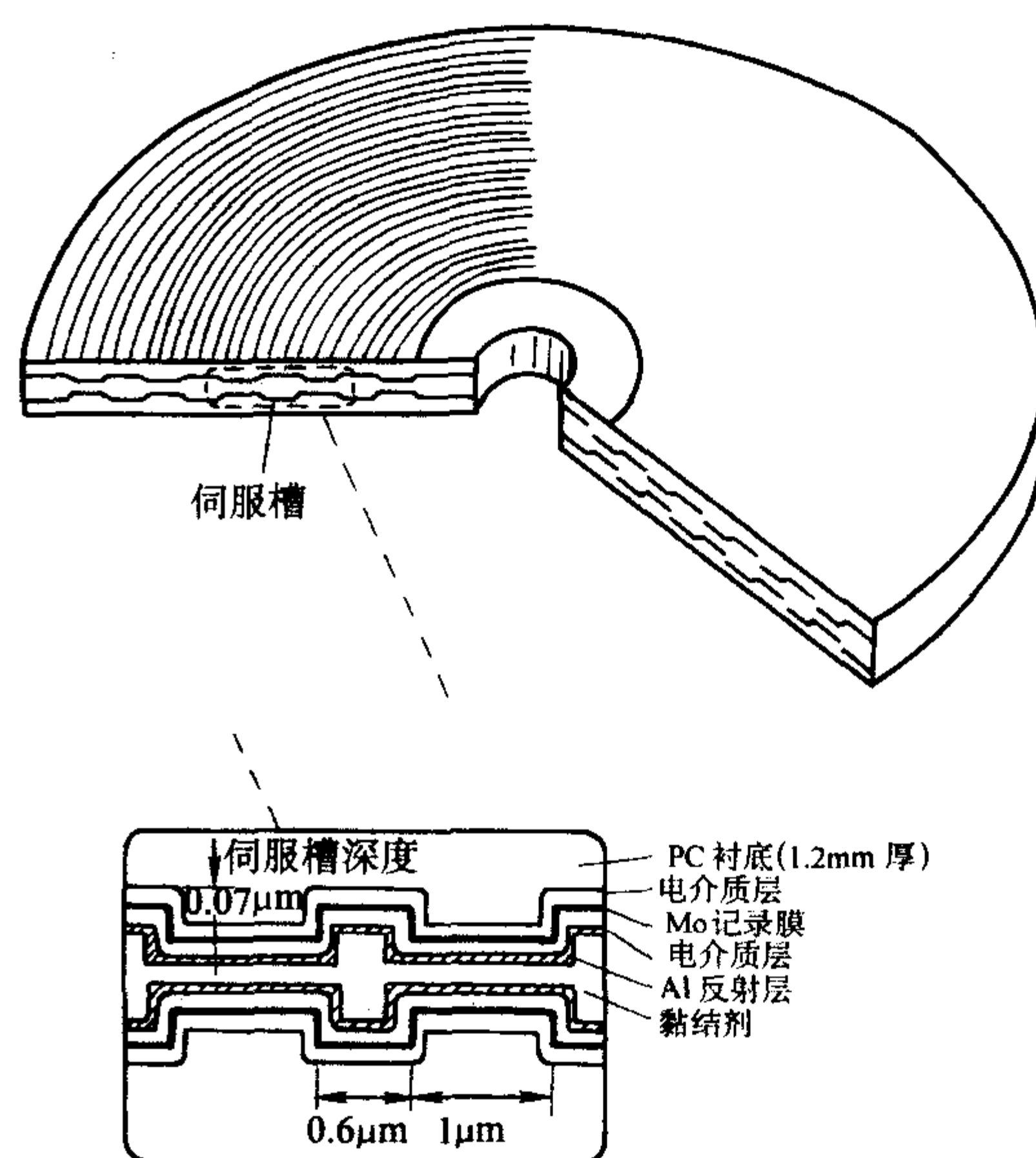


图 8.12-1 磁光光盘盘片结构示意图

图 8.12-2 给出磁光盘记录和读取信号的光学系统，它是由二个分束器 BS（beam splitter），1/2 波片（half wave plate）和偏光分束器 PBS（polarizing beam splitter）组成。激光通过 BS 成为线偏振光入射到盘片上，返回光束的偏振面，由于磁光效应而旋转  $\pm \theta_k$ ，再经 BS 通过 1/2 波片到 PBS 被分解



成 P 和 S 两个偏振分量, 进入光电探测器进行差分放大, 获得的信号足够使磁光盘的动态信噪比在 45 dB 以上。实际使用的磁光盘读取信号光学系统要复杂得多, 因为光波所经过的光学元件会使光波波前产生畸变, 从而使光点的成像质量变差。为了让整个光学系统达到衍射极限的成像质量, 必须附加经精密设计的光学准直透镜和光学整形系统。

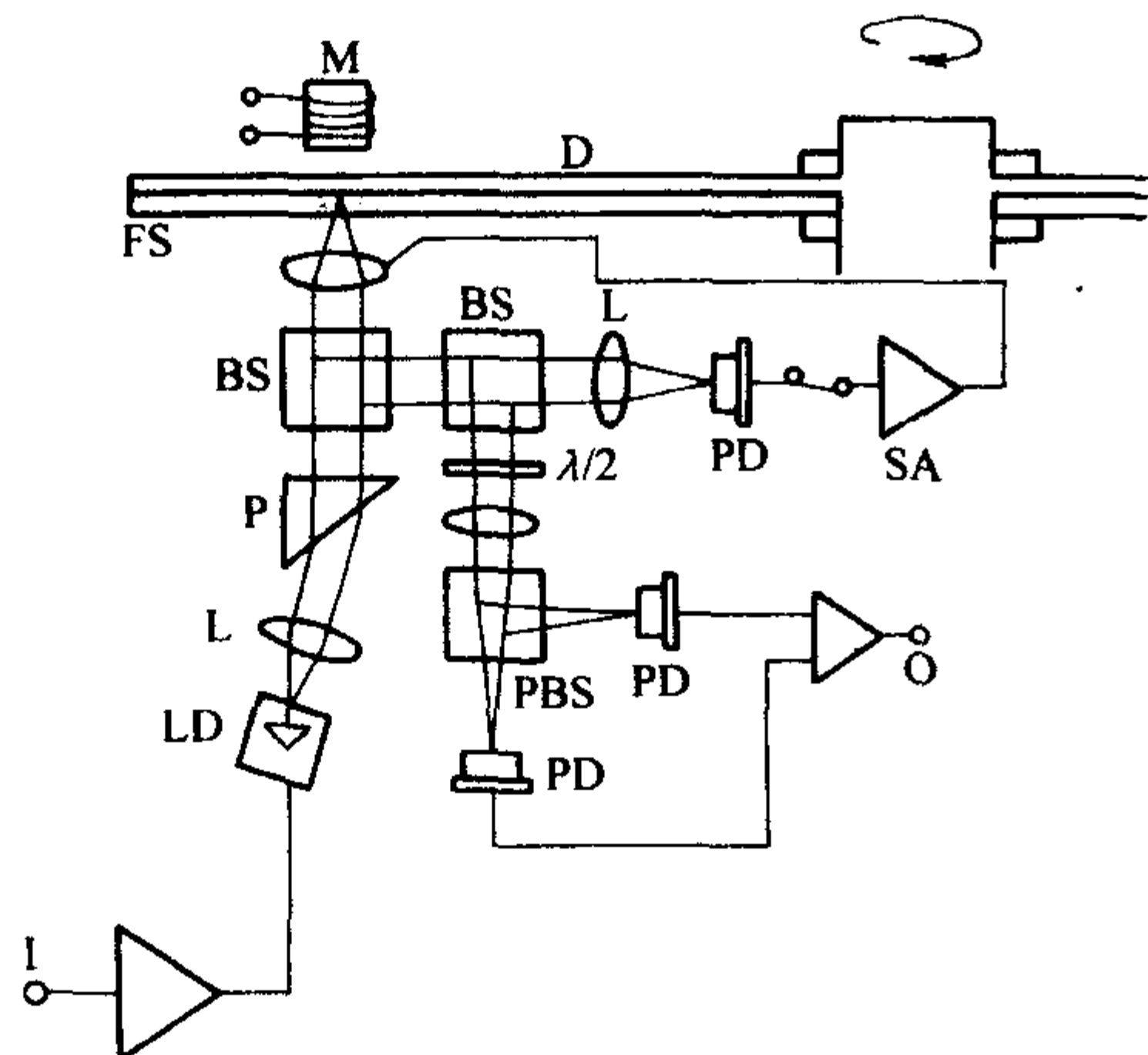


图 8.12-2 磁光盘记录和读取信号光学系统示意图

M—磁头; D—光盘; I—记录信号; O—读出信号;  $\lambda/2$ — $\lambda/2$  波片; LD—半导体激光器材; P—偏振片; BS—分束器; FS—聚焦物镜; SA—伺服放大器; PD—光电二极管; PBS—偏光分束器; L—透镜

光电二极管能把从记录位信息反射光强信号转化成电流的变化, 它是读取信号和处理调焦伺服和道跟踪误差信号的接收器件。可将多个二极管集成在一块基板上, 构成 2 象限、4 象限等两极管 (2D-PD、4D-PD), 它们的光电参数一致, 在上述伺服光路中获得广泛应用。对 PD 的要求是: 暗电流小、响应时间快、温度特性变化小和动态范围大等。

数字光存储的诞生是存储技术的一大突破, 20 世纪 80 年代初期第一张激光视频光盘出现后, 光盘迅速在娱乐、商业、电子出版物和计算机外部存储等领域中获得了广泛应用。磁光盘目前主要应用在文件存档、医疗档案、银行账目保存等专业领域, 在商业娱乐中有可录迷你唱片 (mini disk) 等。磁光盘的初期产品的记录密度就很高, 这归结于它的道密度高, 因为在磁光盘的衬底上刻有道跟踪预刻槽, 依靠反射光跟踪信号的作用, 道的间距远比磁盘的小。目前磁盘和磁光盘的存储密度已能平分秋色。今后和磁存储的竞争会十分激烈。性能价格比将是互相竞争的关键。

磁光盘未来的目标是实现存储密度大于  $3.94 \text{ Gbit/mm}^2$  ( $100 \text{ Gbit/in}^2$ )。目前研究工作已取得了突破性的进展, 下面略作介绍:

光存储技术中, 记录点的尺寸取决于聚焦光的衍射极限。我们知道, 在光的衍射极限下, 光线聚焦的直径 ( $d$ ) 由下式给出

$$d = \lambda / (2NA) \quad (8.12-3)$$

式中,  $\lambda$  为光波长;  $NA$  系物镜的数值孔径。显然, 记录点的大小与光波长成正比而与物镜的数值孔径反比。表 8.12-2 列出记录波长与最小记录位的长度之间的关系 (随记录波长的缩短,  $NA$  也有所增大)。

表 8.12-2 记录波长与最小记录位长度的关系

| 记录波长/nm                | 780  | 630/650   | 430~500 | 200~300  |
|------------------------|------|-----------|---------|----------|
| 最小记录位长度/ $\mu\text{m}$ | 0.83 | 0.44~0.28 | <0.2    | 0.05~0.1 |

磁光存储和磁记录一样, 信号读出是关键, 它直接关系到动态载噪比的性能。高密度磁记录中记录磁头和读出磁头

是分开的。读出磁头在磁记录发展进程中经历了四个重要的飞跃阶段, 即体型磁头—薄膜磁头—磁阻磁头 (MR)—巨磁阻磁头 (GMR)。自使用 MR 和 GMR 磁头后, 磁记录密度每年都有大幅度的提高。

磁光存储中记录和读出为一个光头, 记录时激光脉冲功率大, 产生的热效应呈高斯分布, 中间温度高, 故记录位的尺寸比聚焦光斑小。读出时激光为恒激光, 光斑作用的尺寸比记录时同一光头产生的光斑大 (读出信号为光反射的克尔效应), 这样由大光斑去读小尺寸的记录位时, 会受到两旁记录位的干扰而降低载噪比。图 8.12-3 给出直观的解释。激光经物镜聚焦后的光斑直径  $d = 2.44\lambda / (2NA)$  (图中 a),  $\lambda$  为激光波长,  $NA$  系物镜的数值孔径。两个记录位的间隔由  $D$  表示, 当  $D > \lambda / (2NA)$  时, 信号读出不受干扰 (图中 b), 但当  $D < \lambda / (2NA)$  时, 读出光斑内会有二个以上的记录位, 无法读出图中 (c)。磁致超分辨 (magnetically induced super resolution, MSR) 读出是解决这一难题的最佳方案。

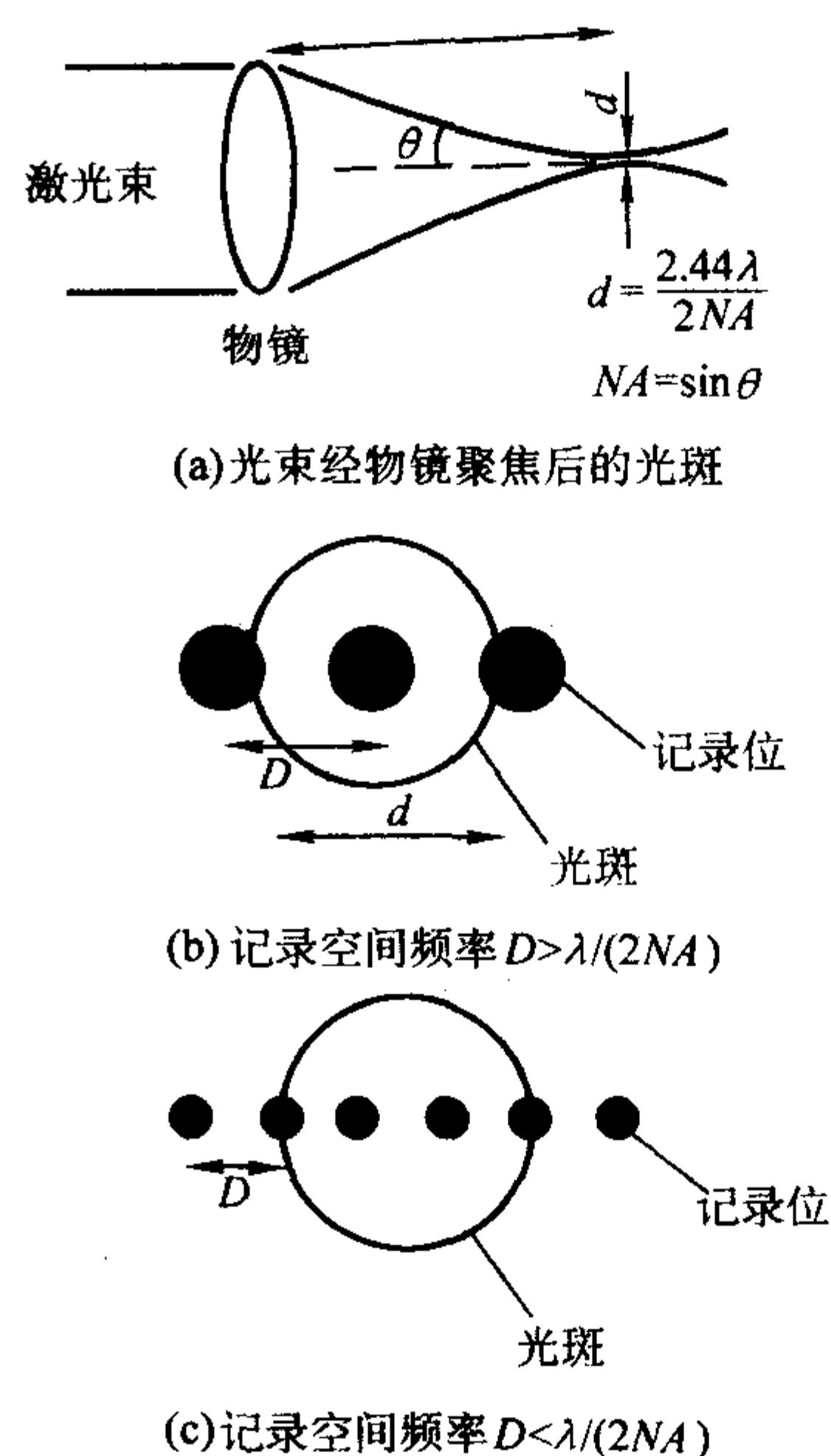


图 8.12-3 常规读出信号的极限

磁致超分辨读出最初方案是 SONY 公司的金子等人提出的, 其基本原理如下: 记录位存储在光学性能不受读出激光影响的记录层上 (高矫顽力), 而读取信息的功能由光学性能受读出激光控制的读出层来完成 (低矫顽力), 读出层记录位的磁畴磁化方向事先按初始化磁场方向排列, 而读出光斑在读出层上产生的温度分布是不均匀的, 其高温区偏向盘运动方向的前方, 这样由于记录层和读出层在高温区内因为交换耦合力很弱, 在读出层的记录位磁畴方向都按偏置磁场方向排列, 而低温区的磁畴方向通过耦合作用仍按记录层的磁畴方向排列, 高温区由于热虹食效应 (iris thermal eclipse reading, IRISTER) 起到了一个掩膜的作用。因为掩膜在光斑的前方, 所以这种热蚀读出方法称之为后方开孔检出 (rear aperture detection, RAD)。在记录层和读出层之间添加一层磁中间层, 也可以在前方开孔 (front aperture detection, FAD)。经过改良后的 RAD 已应用于 2.3 GB 的 88.9 mm (3.5 in) 磁光盘片上。

继 RAD、FAD 技术之后, 又开发了几类超分辨技术:

1) 中间开孔超分辨读出技术 (Central Aperture Detection, CAD) 读出层的磁化矢量平行于膜面, 记录层是磁化矢量垂直于膜面的高矫顽力磁光薄膜, 在读出激光作用的区域



内,通过磁交换耦合作用,平面磁化会转向垂直磁化,其两旁的磁畴乃保持平面状态,从而提高了载噪比。CAD技术已用于50.8 mm (2 in) 的ID-PHOTO盘片,其存储密度达 $1.81 \text{ Gb/cm}^2$  ( $4.6 \text{ Gb/in}^2$ )。

## 2) 磁畴扩大读出技术 (magnetic domain expansion readout)

其原理如下:由二层膜构成实验样品,一层为信息记录层,另一层是磁畴扩大层。当读出聚焦光束照射时,中心温度高于某一温度后,记录层的记录磁畴位向读出层复制(这时外加磁场为零)。当读出磁畴位受到一外加磁场(约8 kA/m)的作用时,其磁畴会扩大,因而读出信号的幅度成数倍地增大。当外加磁场反向时,被扩大的磁畴记录位将收缩至破灭。记录层的矫顽力远大于外加磁场,被记录的信息不会受到干扰。后来把这种检出技术称之为MAMMOS (magnetic amplifying magneto-optical system)。具有MAMMOS结构的磁光盘片,即使使用680 nm红光激光,数值孔径NA为0.65时,也能读出0.08  $\mu\text{m}$ 长度的记录位磁畴的信息,68.9 mm (3.5 in) 磁光盘的容量可达7 GB。如果使用蓝光激光,光斑直径0.6  $\mu\text{m}$ ,这时记录密度可达 $23.62 \text{ Gb/cm}^2$  ( $60 \text{ Gb/in}^2$ ),直径120 cm磁光盘的容量达90GB,用MPAG-2压缩技术,可连续播放10几小时的电影。

3) 畴壁位移读出技术 (domain wall displacement detection, DWDD) 畴壁位移广义上讲也是一种磁畴扩大。盘片由低矫顽力读出层、低居里温度开关层和高矫顽力记录层组成。当用激光读出时,记录位磁畴的畴壁会向高温一端移动,因为在低温区的温度低于开关层,通过磁交换耦合,增加了这一端畴壁移动的阻力。移动层的畴壁是非闭合的,只是记录位磁畴前后两端生成畴壁,磁畴在相邻非磁性区(道跟踪轨迹)的两端边缘并不生成畴壁,因而无畴壁位移。借助畴壁位移读出技术磁光盘存储密度可达 $5.9 \text{ Gbit/cm}^2$  ( $15 \text{ Gbit/in}^2$ )。

上面阐述的都是远场光存储技术。为了进一步提高存储密度,必须突破光的衍射极限的限制,从光的远场记录发展到近场记录,这是实现超高密度磁光记录的主要途径。

近场磁光存储技术尚处在实验室研制阶段,无商用产品。近场技术有以下几种:

1) 固体浸没式透镜 (solid immersion lens, SIL) 这是一种具有高数值孔径 (NA) 的光学系统,其球面透镜的半径为 $r$ ,将球面透镜以 $r(1-1/n)$ 半径研磨,激光通过普通物镜在研磨面形成焦点,这时的 $\text{NA} = n \sin \theta_2$  ( $\theta_2$ 为物镜对物点的张角),NA增加了 $n$ 倍,达到了近场短波长化的效果( $1/n$ ),光斑直径为通常光学系统的 $1/n^2$ ,实现了光斑的微小化。使用SIL透镜时,激光从膜面入射 (front surface, FS),光头贴近膜面,像磁记录中飞行磁头一样,采用飞行光头。如果NA限制在1以下,光头和盘片的间距可保持在数百微米以上,和磁记录比较,其间距大千倍。

2) 近场扫描光学显微镜 (near-field scanning optical microscope, NSOM) NSOM磁光存储是指光束通过一个足够小的孔径 ( $< \lambda/2$ ),当它非常靠近小孔的近场区域时,光束的束径在近场区域就等于小孔的尺寸。小孔可由光纤作成针尖并耦合到存储介质表面,通过扫描即可完成信息的记录和读出。已在Co/Pt多层膜样品上实施了直径60 nm磁畴的记录。

3) 超分辨近场结构 (super resolution near-field structure, super RENS) 超分辨近场结构是一种利用薄膜的掩膜效应来获得近场超分辨效果。掩膜在激光照射下会产生纳米小孔或散射中心,通过此孔或散射中心,入射到记录介质层,由于在近场范围,从而实现近场记录。掩膜开孔为可逆反应,故小孔相当于一种动态近场光头。Sb膜为开孔型,而 $\text{Ag}_2\text{O}$ 开孔后形成的Ag颗粒成为散射中心,为散射型。超分辨近场光学是用远场光来实现近场光的效果,因而是最理想的近

场光技术。但对Ag颗粒产生的等离子体的散射效应机理还不十分清楚,目前读出的反射光很弱,动态载噪比不高。

## 2 磁光光盘存储材料

理想的磁光存储材料需具备下列基本性能:

1) 磁光存储薄膜的磁化矢量垂直于膜面,因而其单轴各向异性常数 $K_u$ 大于薄膜的自身退磁场 ( $2\pi M_s^2$ ),是最基本的要求。为满足 $K_u > 2\pi M_s^2$ ,材料的饱和磁化强度 $M_s$ 应小,故亚铁磁性材料具有明显的优点。

2) 薄膜的磁滞回线必须是矩形,即剩磁比为1,从而确保良好的记录开关特性。

3) 适中的居里温度,对记录用半导体激光器的功率要求降低。

4) 材料的矫顽力 ( $H_c$ ) 要足够大,因为稳定的记录位尺寸 $d$ 可以粗略地用 $d \propto 1/H_c$ 来表示。亚铁磁性材料的补偿温度在室温附近时,其 $H_c$ 很高。

5) 在改变材料的组分和成分时能在较大范围内改变薄膜的磁性能 ( $H_c$ ,  $T_c$ ,  $M_s$ ),从而能设计出各种超分辨读出所需的多层耦合膜的结构。

6) 记录材料要有高的热传导率,当记录的激光作用时,记录介质能快速升温 and 冷却。

7) 磁光盘的载噪比直接与极向克尔旋转角 $\theta_k$ 和低的动态噪声相关。要求材料有大的 $\theta_k$ ,成膜后膜面光滑平整,晶粒大小为纳米量级,非晶薄膜最佳。

8) 热稳定性好。在记录/擦除激光光束的反复作用下,材料的结构不发生变化,要求可擦写次数在 $10^6$ 次以上。

9) 抗氧化、抗腐蚀性能强,要求存储介质经长期存放后性能不变。

10) 能使用廉价的塑料衬底。要求制备盘片的衬底温度或成膜后的热处理温度不应高于塑料衬底的软化温度,不然需用玻璃衬底,其价格昂贵。

11) 大面积成膜容易。为了能大批量生产,要在连续通过型溅射设备上成膜,因此采用合金靶或烧结靶最为合理,从商业角度考虑,靶材要能回收利用。

能满足上述要求的磁光材料首选应是稀土-过渡族金属非晶态薄膜,也是目前唯一实用化的材料。Pt-Co系列和石榴石氧化物薄膜有可能用于短波长磁光记录,其他材料,如Mn-Bi, PtMnSb, 合金薄膜,尖晶石型铁氧体薄膜,磁铅石型铁氧体氧化物薄膜等,尚待在工艺上或在性能上进一步深入研究。下面对此略作介绍。

### 2.1 稀土-过渡族金属非晶态材料

第一代磁光盘选用稀土-过渡族金属 (RE-TM) 非晶态合金薄膜作为存储介质,发展到今天的10倍密度磁光盘存储介质仍使用这种材料,可见它的魅力非同一般,这主要归结于非晶态合金的特性。非晶态合金,从结构上看,和液态金属相似,原子分布是一种无序或短程有序的排列,从热力学观点看非晶态是亚稳定相,但众多的非晶态合金在室温下是稳定的。非晶态合金的独特优点是其成分可以连续变化,而不会像晶态合金一样会出现某种特定的相,从而可获得成分连续变化的均匀合金系,这对磁光存储介质十分重要,这样可以在较大范围内调节磁光存储介质的磁性能,如饱和磁化强度 ( $M_s$ ),补偿温度 ( $T_{\text{comp}}$ ) 和矫顽力 ( $H_c$ ) 等,对设计磁光存储介质的磁和磁光性能十分有利,特别是上面提到的磁光多层耦合膜的设计,可通过不同层的磁性膜的磁耦合作用,制备直接重写和高密度磁光记录盘。

从结构上看,非晶态合金与液态金属相似,原子分布是一种无序或短程有序的排列,从热力学观点看非晶态是亚稳



定相,但众多的非晶态合金在室温下是稳定的。

产生磁光效应的物理原因是磁性原子或离子的光跃迁,因为这些跃迁导致磁场中两个旋转方向的两种相反的圆偏振波之间色的散差,磁偶极子和电偶极子的两种跃迁对此都有贡献,但在光频范围内,磁耦极子跃迁对磁光效应贡献与波长无关,是一个恒量。电偶极子的贡献来源于常态与激发态之间的跃迁,它和光的波长,辐射吸收跃迁概率以及激发态的自旋-轨道相互作用有关。

稀土-过渡族金属非晶态磁光效应可以沿用立方对称晶体的磁光理论。稀土元素在短波长时对  $\theta_k$  贡献大,过渡族金属 Fe, Co 则在长波长时磁光效应大。这里要指出的是,稀土元素有重稀土和轻稀土之分, Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y 为重稀土, La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu 为轻稀土。重稀土元素的  $\theta_k$  符号在短波长时为负,长波长时为正。Fe, Co 金属从可见光到紫外光范围内  $\theta_k$  符号为负,所以 RE-TM 亚铁磁非晶态物质在短波长范围内,重稀土元素和 Fe, Co 的  $\theta_k$  符号相异,互相补偿,  $\theta_k$  降低。轻稀土-过渡族金属的磁性为铁磁体,磁化矢量叠加,因而磁光效应随波长变短而增大,因此,短波长磁光存储应采用轻稀土-过渡族金属非晶态薄膜。重稀土-过渡族金属的  $4\pi M_s$  小(亚铁磁),来源于 4f 轨道矩和晶场作用的磁晶各向异性也大,有利于克服薄膜的退磁场使其磁化矢量垂直膜面。单原子各向异性性能大的 Tb, Dy 和 Co 感生的非晶薄膜的各向异性性能也大,相反,含有单原子各向异性小的轻稀土 Gd 合金薄膜,其感生的各向异性性能就小。Tb-Fe-Co 非晶态薄膜是磁光盘使用最为普遍的合金成分。如能结合轻、重稀土的上述特性,稀土-过渡族金属非晶态薄膜同样能应用于高记录密度的磁光盘。有多种方法可以采纳:在 Tb-Fe-Co 合金中适当添加轻稀土,如 Nd, Pr 等;采用耦合膜层结构,如轻稀土 (LRE)-TM 薄膜作为读出层,它的平行于膜面的磁化矢量经重稀土 (HRE)-TM 薄膜耦合,在读出激光的作用下,记录层的记录磁畴复制到读出层,从而读出信号增强;多层膜结构,如 NdGd/TbFeCo 多层膜。

RE-TM 非晶态磁光存储介质由直流磁控溅射制备,溅射靶可采用合金靶(按配比的合金成分经真空熔炼加工成所需形态的溅射靶)、复合靶(如在单金属 Co 盘上放置 Fe 和 Tb 片构成 TbFeCo 靶)和共溅靶(如 FeCo 合金靶和 Tb 靶同时溅射,用不同的溅射功率来控制成分)。合金靶适合工业生产线上使用,复合靶和共溅靶便于研究试验。

RE-TM 非晶磁光薄膜存储介质的记录原理是热磁记录,记录和擦除的激光作用温度一般都超过介质的居里温度,在使用过程中又必然要经历上百万次的反复擦写。我们知道,非晶物质在热力学上是亚稳态,在一定温度和时间作用下,其非晶结构易向晶化方向转变,即使在室温下,也有一个弛豫过程。所幸,对磁光盘使用的 RE-TM 存储介质,其弛豫过程十分缓慢,在室温下放置几十年也不影响其使用要求。

磁光盘的使用寿命与 RE-TM 非晶材料的热稳定性直接相关,当 RE-TM 非晶态薄膜表面覆盖保护膜后(实用磁光盘的记录层表面镀有电介质层,如 AlN, Al 金属反射膜和紫外固化树脂层),由于非晶结构弛豫效应和氧化引起的热稳定性要比预料的好,完全能满足实用的要求。有两种评价磁光盘使用寿命的方法:一是重复擦写次数在 100 万次后其 C/N 比下降不大于 3 dB;二是记录后的信息要大于 10 年不丢失。前者在动态测试仪上测量,实验证明,磁光盘可以经历几百万次的重复擦写;后者的放置寿命定义为存储介质的矫顽力变化不超过 10%,实验的方法是要作出样品在恒温恒湿条件下(如 100℃,相对湿度为 85%)矫顽力与时间的关系,然后外推至室温(Arrhenius 方法),求出放置寿命,实验数据表明其寿命可达几十年。以 133.35 mm (5.25 in) 为

例,衡量盘片的使用寿命要以盘片径向方向的内周(33 mm)为基准,因为盘片内周的存储密度高,其使用寿命要比外周处(55 mm)短。

## 2.2 金属合金铁磁性磁光多晶薄膜

以 Mn 为基的材料,如 Mn-Bi, Pt-Mn-Sb 等,具有大的磁光效应,有希望成为下一代磁光存储介质。

### 2.2.1 Mn-Bi 磁光薄膜

铁磁性金属间化合物 MnBi 和铁磁金属 Fe, Ni, Co 一样有很大的法拉第磁光效应(约为  $10^5$  deg/cm),且随波长的不同变化不大。1983 波斯科(K.H.J. Buschow)等人在系统研究和整理了 200 余种以 Fe, Co, Ni 和 Mn 为基的金属合金以及金属间化合物的磁和磁光性能后指出, Mn-Bi 有希望使用于磁光存储介质。

MnBi 的晶体结构为 NiAs 型六方晶体,具有大的结晶各向异性,曾一度作为永磁材料的研究对象。因为六方晶体 MnBi 的 C 轴垂直于膜面,  $K_u > 0$ , 矫顽力大(160~320 kA/m),所以威廉斯(H.J. Williams)于 1957 年选择了 MnBi 作为磁光记录的介质研究。20 世纪 60 年代至 70 年代初出现了研究 MnBi 磁光记录性能的高潮。

MnBi 在晶体结构上有两个相:低温相(low temperature phase, LTP)和高温淬火相(quenched high temperature phase, GHTP)。低温相是通常的 MnBi 相,有高的居里温度(360℃),当低温相加热至居里温度以上时, Mn 原子产生位移,进入晶格的间隙位置,部分转变成顺磁性相,从而导致磁矩下降。高温相急冷至室温(淬火)时,将保持高温相的结构。高温相的居里温度低(180℃),对磁光记录有利,但由于  $M_s$  低,相应的  $\theta_F$  也低,读出信号变小。

高温相经加热到约 360℃后,慢冷至室温又能形成低温相,其性能和初始的低温相基本相同。表 8.12-3 列出了它们的不同记录性能。高温相作为记录介质是不稳定的,因为 MnBi 高温相的居里温度低,但低的居里温度有利于降低激光记录功率,所以试图采用掺杂的方法来稳定高温相。用 Ti 替代部分的 Mn 取得了较好的结果,居里温度为 125℃,在 150℃放置数星期后才发现有相转变,说明在室温下高温相向低温相的转变要经历几年的时间,但还没有达到实用化的程度。

表 8.12-3 Mn-Bi 的低温和高温相以及高温相退火后的薄膜记录性能比较

| Mn-Bi 相的状态 | 初始记录功率 /mW | 相对读出信号 | 法拉第旋转角/(°) | 矫顽力 /kA·m <sup>-1</sup> |
|------------|------------|--------|------------|-------------------------|
| 低温相        | 5.5        | 1.0    | 4.1        | 240                     |
| 高温相        | 1.7        | 0.6    | 1.6        | 380                     |
| 退火后        | 5.5        | 1.0    | 3.9        | 330                     |

降低低温相的居里温度和晶粒尺寸是 Mn-Bi 薄膜实用化的关键。人们试图通过用各种元素替代部分 Mn 原子的方法来改变 Mn-Bi 薄膜的磁和磁光性能,添加的元素有 Al-Si, 重稀土或轻稀土元素(Ho, Tb, Dy, Ce, Pr, Sm, Nd)。发现, Ce, Pr, Sm, Al-Si 等元素对极向克尔角( $\theta_k$ )的提高和晶粒尺寸的减小有贡献,分别达到 2°~2.5°和 20~40 nm,但居里温度乃和没有添加元素的 MnBi 一样没有变化。记录温度还是过高,另外,也不见有高的动态信噪比(C/N)报道。这可能和 MnBi 大面积成膜工艺困难有关,因为 Mn 比较容易氧化, Bi 的熔点又低,流动性大,很难得到 MnBi 光盘在有效存储面积内的均匀薄膜,从而导致磁和磁光性能的不一致而使 C/N 下降。



### 2.2.2 Pt-Mn-Sb 磁光薄膜

1983年 Van Engen 发现 Pt-Mn-Sb 合金在波长为 740 nm 时有大的磁光效应,  $\theta_k$  达  $1.25^\circ$ 。它是一种称之为霍伊斯勒 (Heusler) 合金,  $Cl_b$  立方晶体结构, 居里温度为  $310^\circ\text{C}$ 。1994年 M. Takahashi 又发现用 Pt 替代 NiAs 型结构 MnSb 中 Sb 的溅射薄膜, 经  $300^\circ\text{C}$  热处理, Mn ( $x_{\text{Mn}} = 50\%$ ) Sb ( $x_{\text{Sb}} = 44\%$ ) Pt ( $x_{\text{Pt}} = 6\%$ ) 的  $\theta_k$  可达  $0.9^\circ$ , 居里温度为  $280^\circ\text{C}$ , 其磁和磁光性能十分适合于磁光记录, 但 Pt-Mn-Sb 和 Mn-Sb-Pt 的各向异性低, 磁化矢量不容易垂直于膜面或垂直于膜面的分量不大, 垂直各向异性的物理起因和制膜工艺是这类薄膜今后研究的重点。

### 2.2.3 Pt/Co 成分调制磁光薄膜

成分调制 (composition modulation) 薄膜是指两种以上不同材料按一定厚度作周期性交替生长的多层薄膜, 其两层薄膜的厚度之和就是调制周期 D。具有这种结构的材料利用磁性超薄膜自身的性能和磁性体与异种膜的界面效应可以期望得到新的人造功能材料, 故对磁性成分调制多层膜的研究具有重要意义, 如磁性层间耦合、界面磁性、低微磁效应和层间扩散等。

用于磁光存储的成分调制膜 (下面简称多层膜, multilayers, ML) 多数是以贵金属 (Pt, Pd, Au) / 过渡族金属 (Fe, Co, Ni) 作为周期沉积的多层膜, 它们中间多数在室温下具有垂直各向异性, 即  $K_u > 0$ , 其中 Pt/Co 和 Pd/Co 的磁光性能最佳, 在短波长范围约 350 ~ 230 nm, 其克尔角有较宽的峰值,  $\theta_k > 0.30$ , 加之反射率高, 品质因子大, 载噪比高。成分调制磁光膜有望成为短波长高密度磁光记录介质, Pt/Co 的磁和磁光性能已达到实际使用的要求。

Pt/Co 等成分调制膜的有效垂直各向异性由两部分组成, 即界面各向异性  $K_s$  和体积各向异性  $K_v$ 。

$$K_{\text{eff}} = 2K_s/t_{\text{Co}} + K_v \quad (8.12-4)$$

式中,  $t_{\text{Co}}$  为每层 Co 的厚度, 常数 2 表示每层 Co 有两个面与 Pt 层交界。从式 (8.12-4) 可以看出, 有效各向异性和 Co 层的厚度有关, 要求将 Co 层厚度控制在 0.6 nm 之内, 超过这一厚度,  $K_{\text{eff}}$  将变为负值, 垂直各向异性向平面各向异性转变。Pt (Pd) 层的厚度可以在 3 ~ 4 nm 之间变化。沉积 Pt/Co 多层膜前, 在衬底上镀一层 Pt 缓冲层能改善 Pt/Co 多层膜的 (111) 取向, 它说明  $K_s$  对晶粒取向的依赖关系很大。

高矫顽力是确保超高密度记录位 (磁畴) 稳定的必要条件, RE-TM 亚铁磁非晶态薄膜的矫顽力可达 400 ~ 800 kA/m, 而 Pt (Pd) /Co 多层膜一般则在 8 ~ 120 kA/m 内变化。增大多层膜表面的粗糙度, 如以低原子能量溅射气体 (Kr, Xe) 替代高原子能量 Ar 气体, 矫顽力有较大幅度的提高, 适当的热处理 ( $200 \sim 300^\circ\text{C}$ ) 也能起到增大矫顽力的效果, 这可能与界面原子扩散导致了层间的合金化有关。

多种制膜手段可以制备多层膜: 多靶溅射 (多靶同时溅射, 样品旋转, 不同膜层依次轮流沉积, 厚度由按不同靶磁材的溅射功率控制); 多靶电子束沉积 (样品固定, 电子束轮流轰击靶材); 分子束外延 (MBE) 等。多靶溅射为最常用而简单的方法, 磁和磁光性能也佳, 但作为今后在线批量生产方法, 并不现实。

### 2.2.4 PtCo 合金磁光薄膜

在研究 Pt (Pd) /Co 多层膜磁和磁光性能的基础上, 于 1992 年报道了用电子束两源共蒸发 PtCo 合金薄膜具有垂直各向异性, 后来相继用双靶共溅射、分子束外延、复合靶 (Pt 靶上放置 Co 片)、PtCo 合金靶溅射等方法也制备出性能优异的 PtCo 合金薄膜。Co<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub> 合金薄膜的成分比 X 可在 0.8 ~ 0.5 范围内变化, 但一般取 0.75 左右。无疑, 合金靶溅射是规模生产所必须具备的技术条件, 和 RE-TM 薄膜的

制备方法相同, 可以在线连续批量生产。

用合金靶溅射 CoPt 合金薄膜的磁和磁光性能基本上与 Pt/Co 多层膜的相同, 但垂直各向异性的物理机制不同。由应力感生而引起的物理原因可以排除, CoPt 合金的长程有序相 (LRO-L1<sub>2</sub>) 和无序相 (fcc) 不具有垂直于膜面的各向异性, 它的垂直各向异性可能是由于在薄膜生长过程中构成 Co 和 Pt 的富集区, 呈层状结构, 层间表面的 Co-Co 对增多, 对垂直各向异性有贡献。富 Co 区域的 Co-Co 对可以由生长感生的化学不均匀性、相分离等引起。在生长 PtCo 合金过程中衬底加热至一定温度后, 或在适当的温度进行热处理都有利于 Co-Co 对原子的择优排列。

图 8.12-4 示出 Pt (Pd) /Co 多层膜和 PtCo 合金膜的磁光克尔信号与 TbFeCo 非晶态薄膜的信号比较, 显然, PtCo 系列合金薄膜在短波长方面具有极大的优势, 是下一代最有竞争力的磁光记录材料之一。

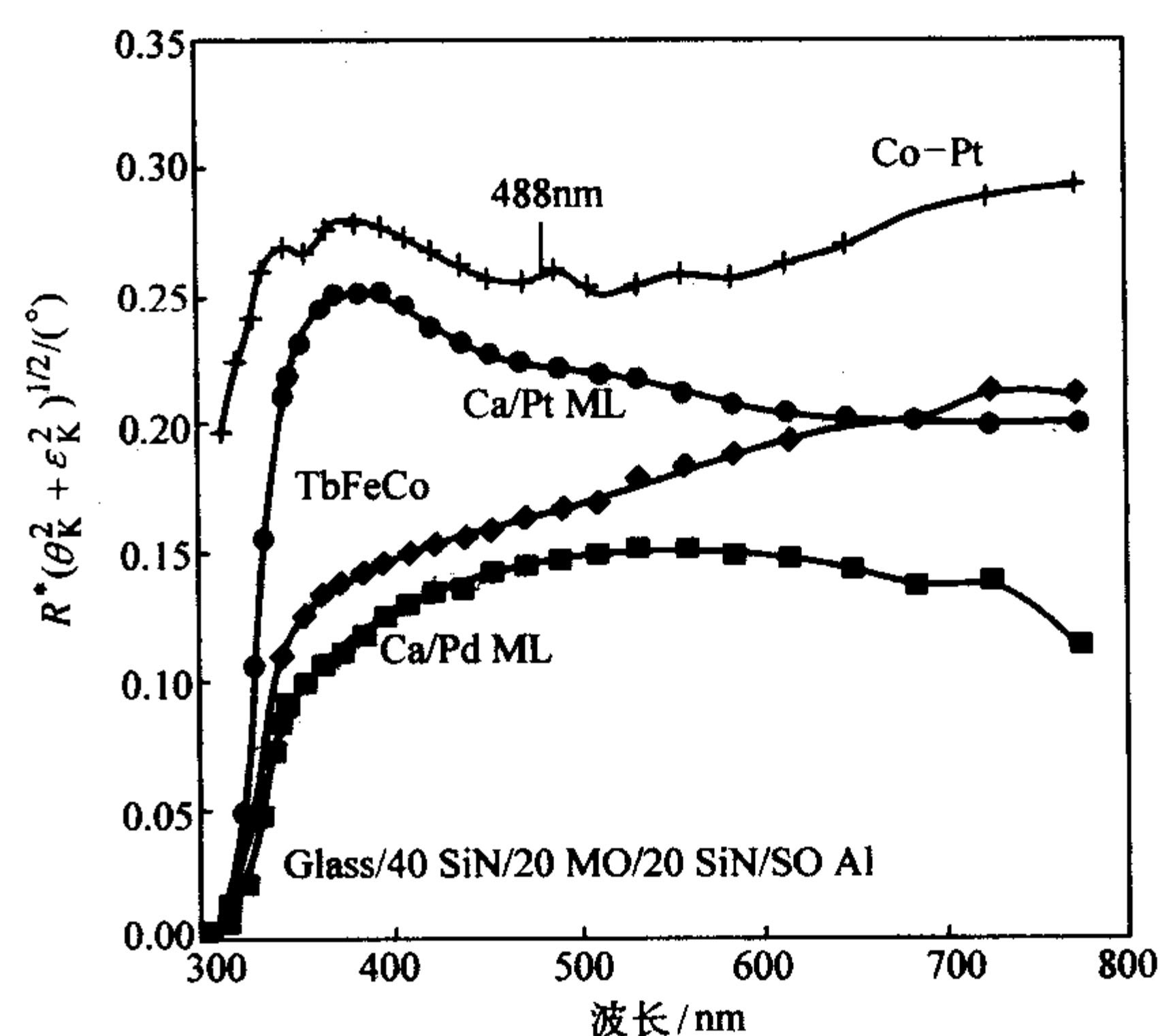


图 8.12-4 贵金属/Co 系列薄膜与 TbFeCo 非晶态薄膜读出信号的比较  
R - 反射率;  $\theta_k$  - 克尔角;  $\epsilon$  - 克尔椭圆率

## 2.3 氧化物系列磁光存储薄膜

众多铁氧化物磁性体 (铁氧体) 都具有优良的磁光效应, 如石榴石型、尖晶石型和磁铅石型铁氧体, 其中石榴石型铁氧体 - 铈铁石榴石 (YIG) 在偏光显微镜下于 1936 年首先被观察到磁畴结构, 从此磁光效应的应用取得了快速的发展。1960 年激光器问世后, 一系列磁光器件被开发, 并获得广泛应用。磁光器件有偏转器、磁光调制器、隔离器、环行器、磁光开关等, 成为光纤通信中不可缺少的部件。近年来在磁光存储方面也取得了实质性的进展。

虽然 RE-TM 磁光薄膜在磁光存储中取得了巨大的成功, 但从长远的角度看, 尚有以下不足之处:

- 1) 稀土元素的抗氧化性能差, 对需永久保持的文档资料是一个隐患。
- 2) 短波长记录是进一步提高存储密度的主要途径。随着光斑尺寸的减小, 为保持高的信噪比, 信号输出要大, 即短波长的磁光效应要大, 氧化物存储介质处于十分有力的竞争地位。
- 3) RE-TM 靶材的制作和回收困难, 这不利于降低盘片制作成本。

有三种类型的铁氧体可被选择作为磁光存储介质: 尖晶石型、磁铅石型和石榴石型铁氧体薄膜。本节着重阐述石榴



石铁氧体薄膜。

### 2.3.1 尖晶石型铁氧体薄膜

尖晶石型铁氧体的化学式为  $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4$  ( $M = Fe, Co, Ni, Mn, Zn$ )，有望用于磁光存储介质的是  $CoFe_2O_4$ ，因为  $Co$  铁氧体系反尖晶石结构，通常  $Co^{2+}$  处于八面体位置，但在四面体位置上也有  $Co^{2+}$ 。四面体位置上的  $Co^{2+}$  的电子云呈各向异性，且对称性低，因而有大的磁各向异性和磁致伸缩，易获得磁化矢量垂直于膜面的薄膜；其次，四面体位置上的  $Co^{2+}$  在可见光范围内对磁光效应的增大有贡献。实验表明，700 nm 波长处  $CoFe_{1.7}Al_{0.3}O_4$  的多晶薄膜克尔转角  $\theta_k$  大于  $0.4^\circ$ ，但居里温度高，约  $520^\circ C$ ，实用化困难。

### 2.3.2 磁铅石型铁氧体薄膜

磁铅石铁氧体的化学式为  $MFe_{12}O_{19}$ ，其中  $M$  型的特点是具有大的磁各向异性，自发磁化垂直于六角轴 ( $C$  轴)，即垂直于膜面， $M$  为  $Ba, Sn, Pb$  等。 $BaFe_{12}O_{19}$  的居里温度约为  $450^\circ C$ ，可以通过非磁性离子的替代 (如  $Al^{3+}, Ti^{4+}$  替代  $Fe^{3+}$ ； $Na^+, K^+$  替代  $M$ ) 来降低  $T_c$ 。这类薄膜在可见光范围内吸收较大 ( $Fe$  离子占的比例大)，法拉第转角也小 (约  $0.001^\circ/cm$ )，目前无望用于磁光存储，但它的特性适用于作垂直记录的存储介质。

### 2.3.3 石榴石型铁氧体薄膜

磁性石榴石与天然石榴石晶体  $(Fe, Mn)_3Al_2Si_3O_{12}$  具有同一类型的晶体结构，属体心立方晶系，用  $\{R_3\}[Fe_2]$  ( $Fe_3$ ) 上  $O_{12}$  分子式表示。石榴石氧化物作为磁光材料的应用起始于 20 世纪 60 年代初。1958 年发现钇铁石榴石 ( $Y_3Fe_5O_{12}$ ) 单晶能传递红光及近红外光，且有较大的法拉第旋转角。1963 年用其单晶作成磁光调制器。20 世纪 70 年代初，液相外延石榴石单晶薄膜成功地用于磁泡器件。这是一种不挥发、全固态存储器。80 年代初期石榴石薄膜的磁光盘研究成了热门课题。

磁性石榴石晶体属亚铁磁性，其磁矩由 3 个四面体位置的  $Fe^{3+}$  离子，2 个八面体位置的  $Fe^{3+}$  离子和稀土离子  $R^{3+}$  磁矩贡献。由于四面体和八面体的  $Fe$  离子磁矩相互反平行，合成的磁矩又和  $R^{3+}$  离子磁矩反平行，故其磁矩总和为  $(3-2) \times 5\mu_B + 3\mu_R$ ，但  $R-R$  和  $R-Fe$  间的磁耦合十分弱，在室温附近，由铁离子磁矩感生的  $\mu_R$  值为弱的顺磁，而被感生的  $\mu_R$  磁矩方向，视  $4f$  电子填充程度而定。 $4f$  电子小于半满的元素，如  $Sm^{3+}, Nd^{3+}, Pr^{3+}$  磁矩方向同四面体中的  $Fe$  磁矩方向一致； $4f$  电子大于半满的元素，如  $Gd^{3+}, Dy^{3+}, Er^{3+}$ ，其磁矩相反，在适当的温度下，由  $Fe$  贡献的磁矩和稀土的磁矩相一致，石榴石薄膜和 RE-TM 材料一样会出现补偿温度，如  $Gd$  石榴石 ( $GdIG$ ) 的  $T_{comp}$  约为  $13^\circ C$ 。利用离子替代的方法可适当改变亚铁磁性的大小，从而使  $T_{comp}$  处于室温附近，使  $H_c$  提高。如在  $Bi_1Dy_2Fe_{4.3-x}Ga_{0.7}Cu_xO_{12}$  中，当  $Cu=0.9$  时， $H_c$  可达  $1040 kA/m$ 。极高矫顽力的获得不能简单地用钉扎效应来解释的，它与  $Cu^{2+}$  离子进入晶位的情形有关。首先  $Cu^{2+}$  离子进入晶位改变  $T_{comp}$ ，当  $Cu$  含量为  $0.9$  时， $T_{comp}$  在室温附近；其次， $Cu^{2+}$  离子可能进入石榴石晶体中的  $c$  位对磁致伸缩系数  $\lambda_s$  的负值有贡献，而进入  $a$  和  $d$  位对  $K_1, K_2$  有贡献，有利于各向异性和  $H_c$  的提高。

为了降低石榴石薄膜的  $M_s$ ，通常用  $Ga^{3+}$  或  $Al^{3+}$  来替代  $Fe^{3+}$  离子。用分子场理论计算，发现  $Ga$  置换  $Fe$  离子的  $M_s$  下降较之  $Al$  置换的快，这是由于  $Ga$  比  $Al$  容易优先占据四面体的缘故。从降低退磁场和保持高各向异性考虑，含  $Ga$  的石榴石磁光记录薄膜要比含  $Al$  的好，但磁光效应恰好相反， $Al$  置换的薄膜其  $\theta_F$  要高一些。

$R_3Fe_5O_{12}$  石榴石薄膜磁光效应来自于电子自旋-轨道相

互作用，其能量大小可由式 (8.12-5) 表达

$$H_{LS} = \lambda_b LS \quad (8.12-5)$$

式中， $L, S$  分别为轨道和自旋角动量； $\lambda_b$  为自旋-轨道耦合系数。

实验证明， $\lambda_b$  随原子序数增加而增大， $4d$  的  $\lambda_b$  比  $3d$  的大  $2.5 \sim 3$  倍， $5d$  要比  $3d$  的大  $7 \sim 10$  倍。用  $Bi$  部分替代  $R^{3+}$  离子，可增大  $H_{LS}$ ，从而增强磁光效应。同时，在可见光至近红外的光波长范围内吸收几乎不增加，这样就提高了在该光波长范围内的品质因子，有利于实际应用。

多晶石榴石薄膜单轴各向异性的机制和 RE-TM 薄膜不同，归因于应力感生，各向异性常数由下式给出

$$K_u = -\frac{3}{2}\lambda_s\sigma \quad (8.12-6)$$

这里为多晶薄膜的饱和磁致伸缩系数， $\sigma$  为由薄膜与衬底不同的热膨胀而引起的应力。玻璃的线胀系数  $\alpha_s$  一般在  $4 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6}$  之间，薄膜的线胀系数  $\alpha_f$  在  $10^{-5}$  量级，故  $(\alpha_f - \alpha_s)$  大于零。为使  $K_u > 0$ ， $\lambda_s$  必须是负值。表 8.12-4 列出经整理后的各类稀土石榴石多晶材料在室温下的  $\lambda_s$  值。 $DyIG$  的  $\lambda_s$  负值最大，其次是  $Ho$ ，它们有利于获得  $K_u > 0$  的磁光薄膜。

表 8.12-4 各类稀土石榴石单晶和多晶材料的室温磁致伸缩系数

| 石榴石单晶                   | YIG  | SmIG | EuIG | GdIG | TbIG | DyIG  | HbIG | ErIG | TmIG | YbIG |
|-------------------------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|
| $\lambda_{100}/10^{-6}$ | -1.4 | 21   | 21   | 0    | -3.3 | -12.5 | -4.0 | 2.0  | 1.4  | 1.4  |
| $\lambda_{111}/10^{-6}$ | -2.4 | -8.5 | 1.8  | -3.1 | 12   | -6.9  | -3.4 | -4.9 | -5.2 | -4.5 |
| $\lambda_s/10^{-6}$     | -2.0 | 3.1  | 9.5  | -1.8 | 5.9  | -9.1  | -3.6 | -2.1 | -2.6 | -2.1 |

薄膜的应力由下式给出

$$\sigma = \frac{Y}{1-\mu} (\alpha_f - \alpha_s) \Delta T \quad (8.12-7)$$

式中， $Y, \mu$  分别为薄膜的弹性模量和泊松比； $\alpha_f$  和  $\alpha_s$  分别是薄膜和衬底的线胀系数， $\alpha_f$  约为  $10^{-5}$  量级； $\Delta T$  表示薄膜热处理温度与室温之差。石榴石氧化物光盘一般采用玻璃作为衬底，式中的  $\alpha_s$  值小， $(\alpha_f - \alpha_s) > 0$ ，故选择玻璃做衬底时必须考虑其线胀系数，Corning 7050 玻璃的线胀系数  $\alpha_s$  约为  $10.5 \times 10^{-6}$ ，普通的载玻片为  $10 \times 10^{-6}$ ，显然用前者作为衬底为好。溅射制备石榴石薄膜时，其衬底需加热，温度在  $350 \sim 500^\circ C$  之间，制备态为非晶薄膜，磁化矢量不垂直于膜面，晶化温度约  $600^\circ C$ ，超过此温度衬底会变形。

石榴石氧化物薄膜不同于 RE-TM 合金薄膜，它对使用的激光波长吸收小，入射光的反射也小，因此在实际应用中必须蒸镀金属反射膜，主要是提高记录介质的吸收效果，从而降低结构记录功率，同时使入射光反射。反射的磁光效应称为有效法拉第效应，用  $\theta^*$  表示，等效于 RE-TM 薄膜的克尔效应，从而可以和 RE-TM 记录介质兼用测试仪器和驱动器。基于石榴石氧化物薄膜自身的不同厚度会引起光学干涉效应，因此无需像 RE-TM 存储介质那样，要借助于电介质薄膜 (如  $AlN$  等) 来获得克尔效应的增强。反射层一般为金属膜  $Cr, Al$  和  $Cu$ ，在计算不同反射层 ( $Cr, Al, Cu$ ) 时发现对  $\theta^*$  的效果是： $\theta_{Al}^* > \theta_{Cu}^* > \theta_{Cr}^*$ ， $R_{Cu} > R_{Al} > R_{Cr}$ ，因



此, 对品质因子  $F$  是:  $F_{Al} > F_{Ga} > F_{Gr}$ , 但考虑到吸收大的反射膜对降低激光记录功率的作用, 采用 Gr 反射层是合理的, 其次是 Al 反射层。

氧化物薄膜通常用射频磁控溅射方法制备。由氧化物原料按成分配比混合并形成所需尺寸, 经烧结制成靶材料。烧结温度约 950℃, 溅射时气氛一般单用 Ar, 但可加入 O<sub>2</sub>, 以保证薄膜不致缺氧。稀土石榴石氧化物在实验室获得最佳的磁光存储性能是在 GGG 衬底上制备的, GGG 是钆镓石榴石的英文简称, 其晶格常数和 Bi 置换的石榴石薄膜几乎一致, 又如外延生长的薄膜, 其薄膜表面要比沉积在玻璃衬底上的薄膜表面光滑, 从而降低动态噪声, 提高 C/N 比。但 GGG 衬底价格昂贵, 带预刻槽的 GGG 衬底制作更困难。溅射制备态的石榴石表面一般是非晶态, 其后热处理使其晶化, 热处理温度控制在 650℃ 左右。晶粒尺寸的大小是决定载噪比高低的关键。采用快速加温 (50℃/s), 其晶粒尺寸可在 30 nm 范围之内, 有利于提高 C/N 比。

日本富士通研究所的庄野敬二等人报道, 在预刻槽 GGG 衬底上用 127 mm (5 in) Bi<sub>2</sub>Dy<sub>1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Fe<sub>4.2</sub>O<sub>12</sub> 靶溅射, 薄膜厚度 120 nm, 在溅射中结晶, Al 做反射膜。光盘性能的测试波长为 514 nm (Ar 离子激光), 记录功率为 4.5 mW, 读出功率为 1.5 mW。记录记号长度为 5 μm 时 C/N 达 60 dB, 0.5 μm 时为 53 dB, 0.4 μm 时为 50 dB。这已超过了双层膜 GdFeCo/TbFeCo 和 Pt/Co 多层膜的动态性能。石榴石氧化物光盘的应用困境在于昂贵的 GGG 衬底, 由它制备的磁光盘不能商品化, 因此对石榴石氧化物薄膜在玻璃衬底上成长的表面质量和晶粒尺寸研究十分重要。

图 8.12-5 示出石榴石氧化物薄膜在不同波长下随厚度  $d$  变化的克尔信号, 同时与 TbFeCo 和 Pt/Co 多层膜的信号进行了比较, 可以看出, 石榴石氧化物在 450 ~ 650 nm 波长范围内具有很大的竞争优点, 也是能永久性保持存储信息的优良存储介质。

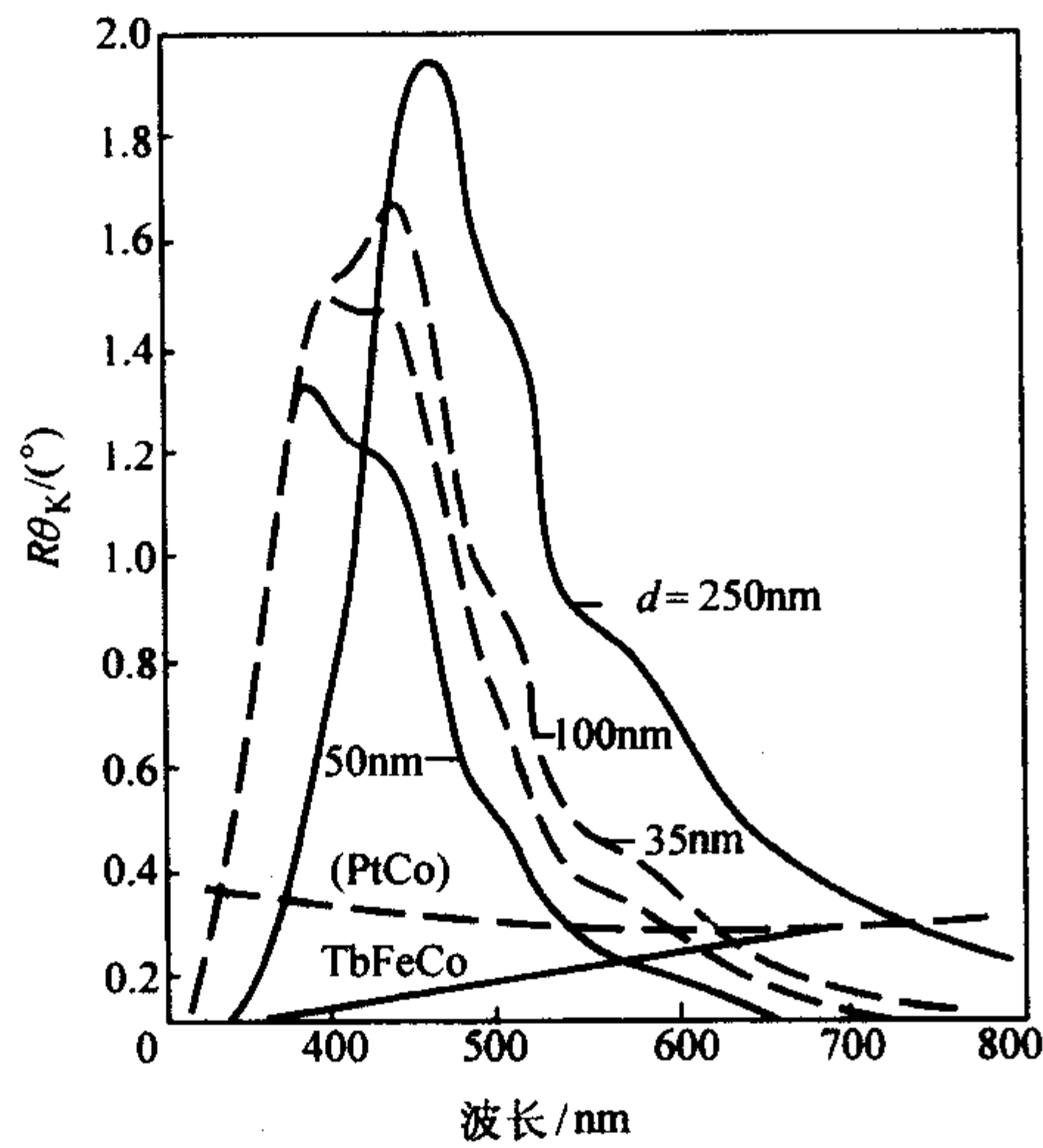


图 8.12-5 石榴石氧化物薄膜在不同波长下随厚度变化的读出信号与 TbFeCo 和 Pt/Co 多层膜信号比较  
 $R$  - 反射率;  $\theta_K$  - 克尔角

表 8.12-5 简单总结了这一节讲述的磁光盘目前正在使用和下一代有望采用的磁光存储材料。

表 8.12-5 目前使用和正在研究的磁光存储材料

| 材料     | 组分  | 主要性能特征   |
|--------|---|--|
| 非晶态合金  | RE-TM 非晶态薄膜<br>Gd-Co, Gd-Fe, Tb-Fe, Tb-Fe-Co, Gd-Tb-Fe, Dy-Fe-Co, Nd-Gd-Tb-Co, Pr-Gd-Fe-Co 等      | 有两个特征温度: $T_c$ , $T_{COMP}$ , 故 $H_c$ , $M_s$ 值可大范围调节, 有利于耦合膜的设计, 克尔角不大, 掺轻稀土可提高短波长克尔角, 抗氧化性能一般, 但能满足实用, 是目前普遍使用的磁光存储材料  |
| 金属多晶合金 | MnBi 系合金<br>MnBi, MnBiCu 等  | 六方晶体结构, 各向异性大, 有两个结晶相: 低温相和高温相, 低温相 $T_c$ 高, 可通过掺杂 (Ce, Pr, Sm, Al-Si 等) 降低 $T_c$ , 改良型 MnBiCu 的 $T_c$ 为 180℃, 由于多晶, 噪声大, 载噪比低                                 |
|        | PtMnSb 合金<br>PtMnSb, MnSbPt   | Heusler 合金, Cl <sub>b</sub> 立方晶体结构, 居里温度 310℃, 740 nm 时有大的磁光效应, $\theta_K$ 达 1.25°, MnSbPt 的居里温度 280℃。各向异性小, 不容易垂直于膜面或垂直于膜面的分量不大, 垂直各向异性的物理起因和制膜工艺是这类薄膜今后研究的重点 |
|        | 贵金属/Co 多层膜<br>Pt/Co, Pd/Co, Pt/Fe 等   | 系人造功能材料, 界面效应贡献垂直各向异性, 短波长 (约 300 nm) 磁光效应大, 反射率高, 有利于载噪比提高, 但多层膜制备工艺不适于工业化  |
|        | Pt (Pd) Co (Fe) 合金<br>PtCo, PdCo, PtFe 等  | 沉积态有两个相: 有序相和无序相, 垂直各向异性的物理机制尚待研究, 磁和磁光性能和多层膜相当, 制备工艺和目前磁光盘生产工艺相容  |
| 多晶氧化物  | 尖晶石铁氧体<br>CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CoFe <sub>1.7</sub> Al <sub>0.3</sub> O <sub>4</sub> | 系反尖晶石结构, 在波长 700 nm 处 $\theta_K$ 等于 0.4°, 居里温度高, 约为 520℃, 实用化困难  |



续表 8.12-5

| 材料    | 组分          | 主要性能特征   |
|-------|-------------|--|
| 多晶氧化物 | 磁铅石铁氧体      | BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub><br>有多种晶体结构, M型(BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> )自发磁化垂直于膜面, 各向异性大, 居里温度 450℃, 可用非磁性离子替代降低 $T_c$ , 光吸收大, 用于磁光记录困难, 有望在光磁混合记录中获得应用  |
|       | 石榴石铁氧体      | Bi <sub>1</sub> Dy <sub>2</sub> Fe <sub>1-x</sub> Ga <sub>x</sub> O <sub>12</sub><br>亚铁磁性, 立方晶系, 掺 Bi 的石榴石克尔角大, 沉积态为非晶, 经热处理变成多晶后才具备垂直各向异性, 各向异性来源于应力感生, 450 ~ 650 nm 波长范围内克尔角大, 是下一代有竞争力的磁光存储材料, 但必须要用玻璃衬底或 GGG 衬底, 工业化困难 |
| 多层磁结构 | RE-TM 多层耦合膜 | 以 RE-TM 磁光薄膜为主, 按功能区分有记录层(高矫顽力)、读出层(高克尔角)、开关层、中间层、初始层, 由调节组分来设计它们的耦合功能<br>直接重写磁光盘, 各种超分辨读出磁光盘(前开空、后开空、中间开空、磁畴放大、畴壁位移)都必须采用多层膜结构, 是目前超高密度磁光盘的发展方向   |

## 2.4 光磁混合记录技术

近 10 年来, 磁记录的记录密度以每年 60% 的速度递升。提高磁记录密度和磁记录介质的矫顽力密切相关, 由下式表示

$$D = \frac{H_c/B_r m}{C} \quad (8.12-8)$$

式中,  $B_r$  和  $H_c$  分别为剩余磁化强度和矫顽力;  $m$  是和磁滞回线的矩形度有关的因子;  $C$  为膜厚; 显然, 欲提高记录密度, 必须增大介质的  $H_c/B_r$  比值和矩形比, 减薄介质的厚度。记录后的输出信号正比于  $B_r$ ,  $B_r$  不能太小, 故要保持高的  $H_c/B_r$  值, 提高介质的矫顽力是主要途径。

垂直磁记录的两种记录剩磁状态的磁化矢量呈垂直正反方向排列, 由正、负脉冲电流通过磁头正、反方向磁化介质来完成, 要求磁头提供高的磁化磁场。正在开发高性能磁头用的软磁材料(非晶纳米软磁材料、巨磁饱和材料等), 其磁饱和强度( $B_s$ )可达 1.3~2 T, 但即使用这种材料制作的记录磁头, 对  $H_c$  很高的记录介质, 还是不够理想。磁光记录的基本原理为热磁记录, 它启发了研究者利用光的热效应, 在进行磁记录过程中, 用聚焦光斑使磁记录介质的矫顽力下降, 从而降低了对记录磁头磁场的要求, 提高了记录磁头的灵敏度。光磁混合记录应运而生。

磁存储和光(磁光)存储是当今信息外部存储的主要方式, 磁存储已有上百年的历史, 将两种(磁和光)存储方法(近场光学, GMR 磁头, 光学跟踪和伺服, 非晶态磁性物质, 飞行磁头等)结合起来, 开发一种全新的存储技术, 可谓强强联合。光磁混合记录技术又称为光辅助磁记录(laser assisted magnetic recording, LAMR), 它集光记录和磁记录优点的同时又克服了光记录中光衍射极限和磁记录介质高矫顽力的需求。光辅助的作用是通过激光聚焦光斑的加热, 使被记录位上的矫顽力下降, 提高了磁头的记录灵敏度, 读出采用巨磁阻(GMR)薄膜磁头, 提高了信号读出的分辨率。开发光磁混合记录驱动器和寻找最佳存储介质应是当前研究的重点。

光磁混合记录的记录方案有两种技术方法: 磁光记录和磁头记录。前者和磁光盘居里温度记录相同(激光调制, 施加正负偏场); 后者和磁记录一样, 有磁头产生的磁场来完成。读出信息都采用巨磁阻磁头。故光磁混合记录有光记录-磁读出和磁记录-磁读出之区分。

### 2.4.1 光磁混合记录材料

由上述可知, 光磁混合记录材料必须具备高的垂直各向异性、高矫顽力、优良的热传导性能和大的剩余磁化强度。迄今为止仍没有找到适合光磁混合记录的最佳存储介质。正在研究的材料有以下三类。

1) 磁光型亚铁磁薄膜 如 TbFeCo, 它是目前磁光盘最基本的存储介质, 制备工艺成熟, 性能研究充分, 是最早用做光磁混合记录实验的存储介质, 其基本磁性能如图 8.12-6 所示。不足之处是读出时也要激光辅助加热, 热效应会在读出时增大噪声。亚铁磁非晶态薄膜的优点是成分连续可调, 因而磁性能  $M_R$ 、 $H_c$ 、 $T_{\text{COMP}}$  能在较大范围内变化。

实验举例: 63.5 nm (2.5 in) 盘片的结构为: 玻璃衬底/60 nm 电介质层 AlN/50 nm 记录层 Tb<sub>9</sub>Fe<sub>69</sub>Co<sub>12</sub>/20 nm 保护层非晶态  $\alpha$ -C 膜。图 8.12-6 给出记录介质的剩余磁化强度与矫顽力和温度的关系。蓝激光(波长 405 nm, 光斑 0.55  $\mu\text{m}$ ), 感应薄膜磁头写入(宽 1.06  $\mu\text{m}$ , 缝隙长 0.27  $\mu\text{m}$ ), GMR 磁读出。实验获得的道间距为 0.25  $\mu\text{m}$ , 道密度达 100 kTPI, 载噪比为 36~38 dB。

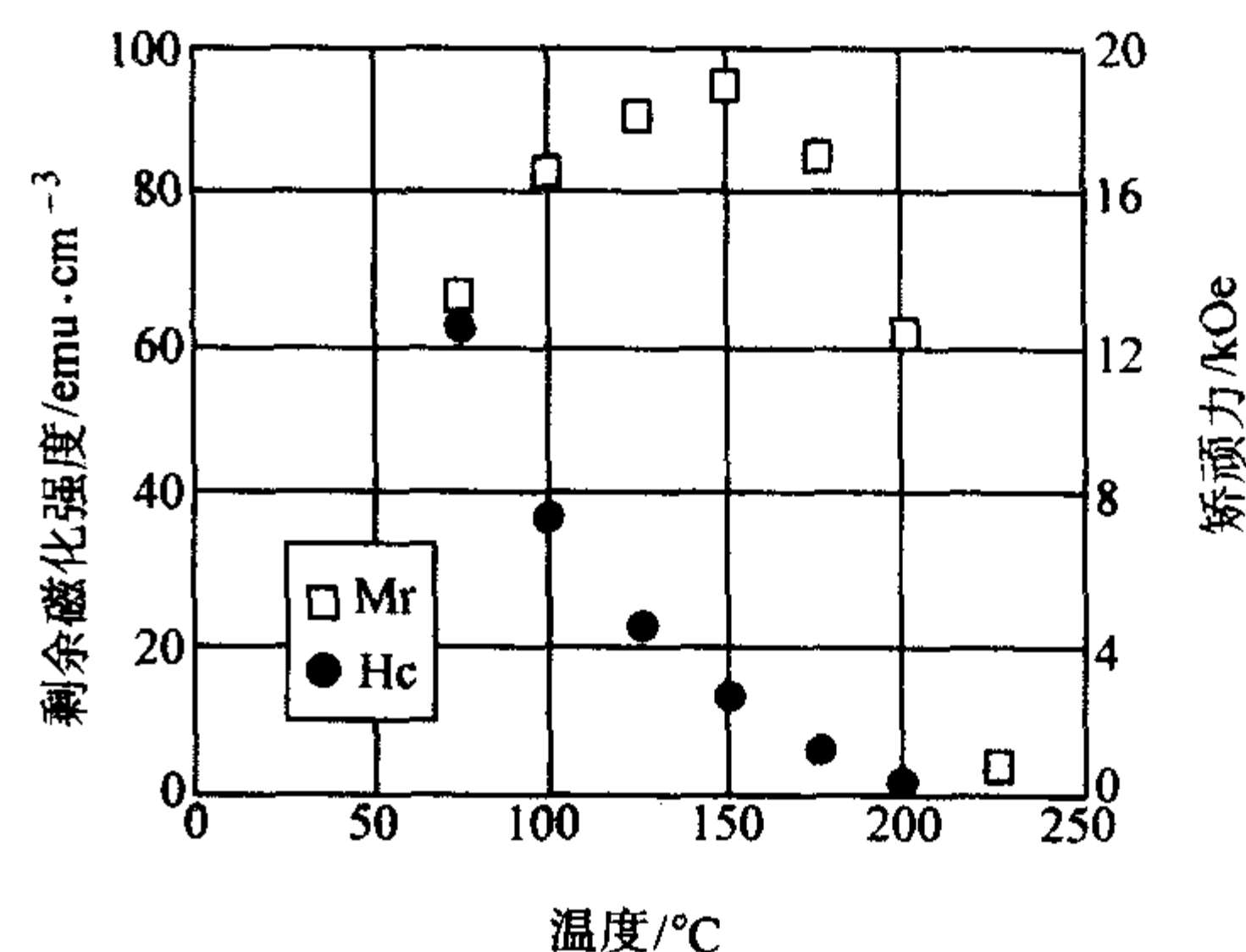


图 8.12-6 TbFeCo 非晶态薄膜的剩余磁化强度与矫顽力和温度的关系  
1Oe = 80 A/m

2) 铁磁性薄膜 有两类铁磁性薄膜: 磁记录型薄膜, 如 Co<sub>0.73</sub>Cr<sub>0.18</sub>Pt<sub>0.09</sub>合金, 和磁光型薄膜, 如 Pt-Co (Fe) 合金薄膜和 Pt/Co (Fe) 成分多层膜 (ML)。铁磁性薄膜有大的各向异性, 矫顽力高, 剩余磁化强度大, 读出时无需激光辅助加热,  $H_c$  随温度变化缓慢, 故写入激光功率较亚铁磁薄膜的大, 需要进行膜层的热学和光学设计。

实验举例如下。Pt/Co 多层膜层盘片结构: 玻璃衬底/减反层/缓冲层/记录层 (1.0 nmPt/0.35 nmCo) × 16/润滑层 C



膜。辅助激光波长 680 nm, 最大功率 30 mW, 写入头间隙宽  $1.2\ \mu\text{m}$ , 长  $0.3\ \mu\text{m}$ , 读出头间隙宽  $0.9\ \mu\text{m}$ , 磁头飞行高度为 25 nm。图 8.12-7 示出 Pt/Co 多层膜矫顽力与温度的变化关系, 室温的矫顽力大于 640 kA/m。实验证实, 经激光辅助加热后由原来不能记录变为有较高的写入灵敏度。

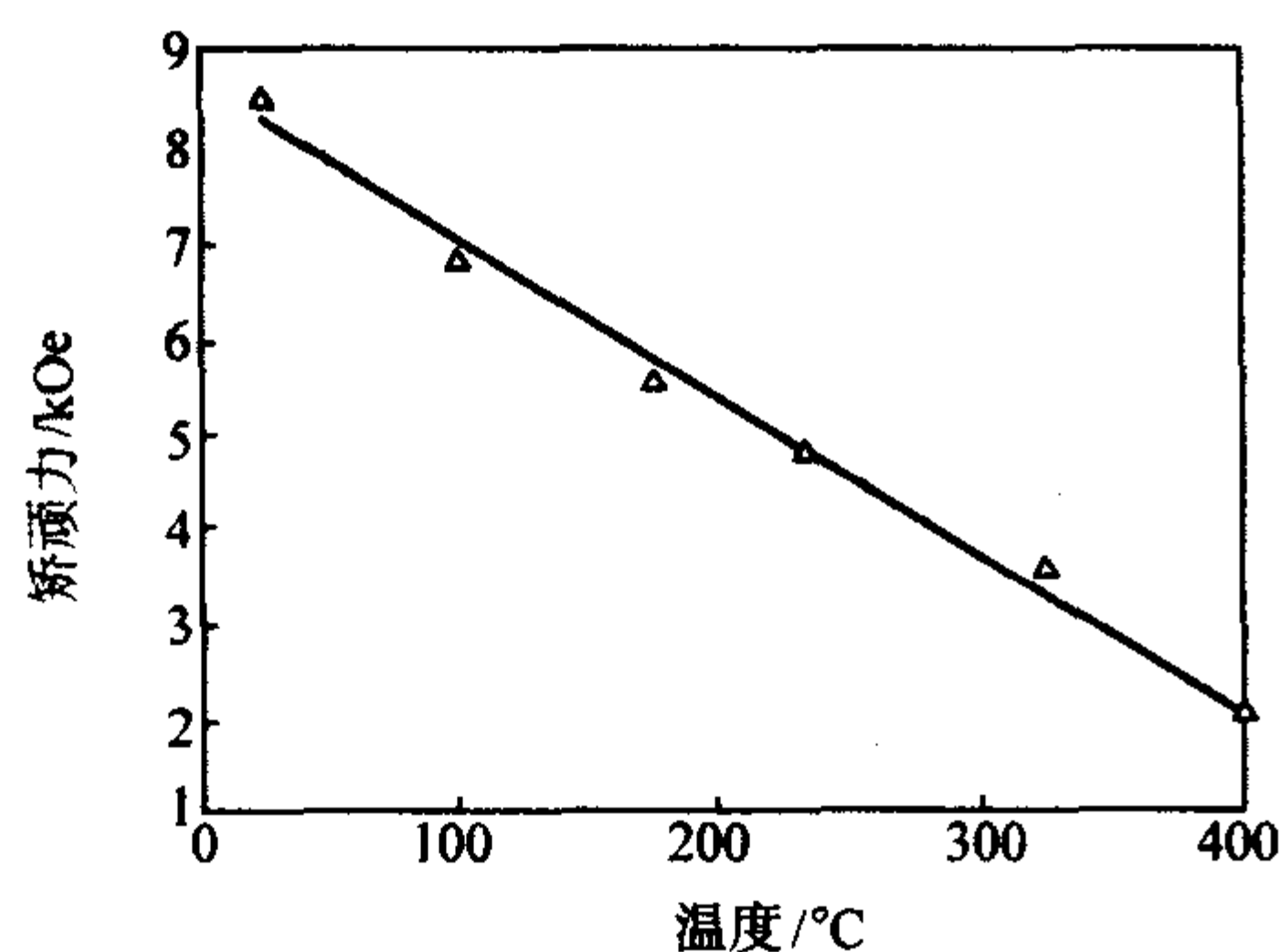


图 8.12-7 Pt/Co 多层膜矫顽力与温度变化的关系  
1kOe = 80 kA/m

3) 磁性耦合膜 参考磁光盘多层耦合膜的结构, 将记录层和读出层分开, 充分利用 RE-TM 非晶态的磁和磁光性能, 设计在记录时经激光辅助加热后矫顽力低和读出时剩余磁化强度高的膜层结构。

实验举例如下。混合记录光盘的膜层结构为: PC 衬底/电介质层 AlN (60nm) /记录层 TbFeCo (40 nm) /读出层 Tb-DyFeCo (75 nm) /表面保护层 SiN (20 nm)。图 8.12-8 是两层膜的矫顽力和剩余磁化强度分别与温度的关系, 从图可以看出, 在 200°C 附近其矫顽力最低而剩余磁化强度落在峰值区

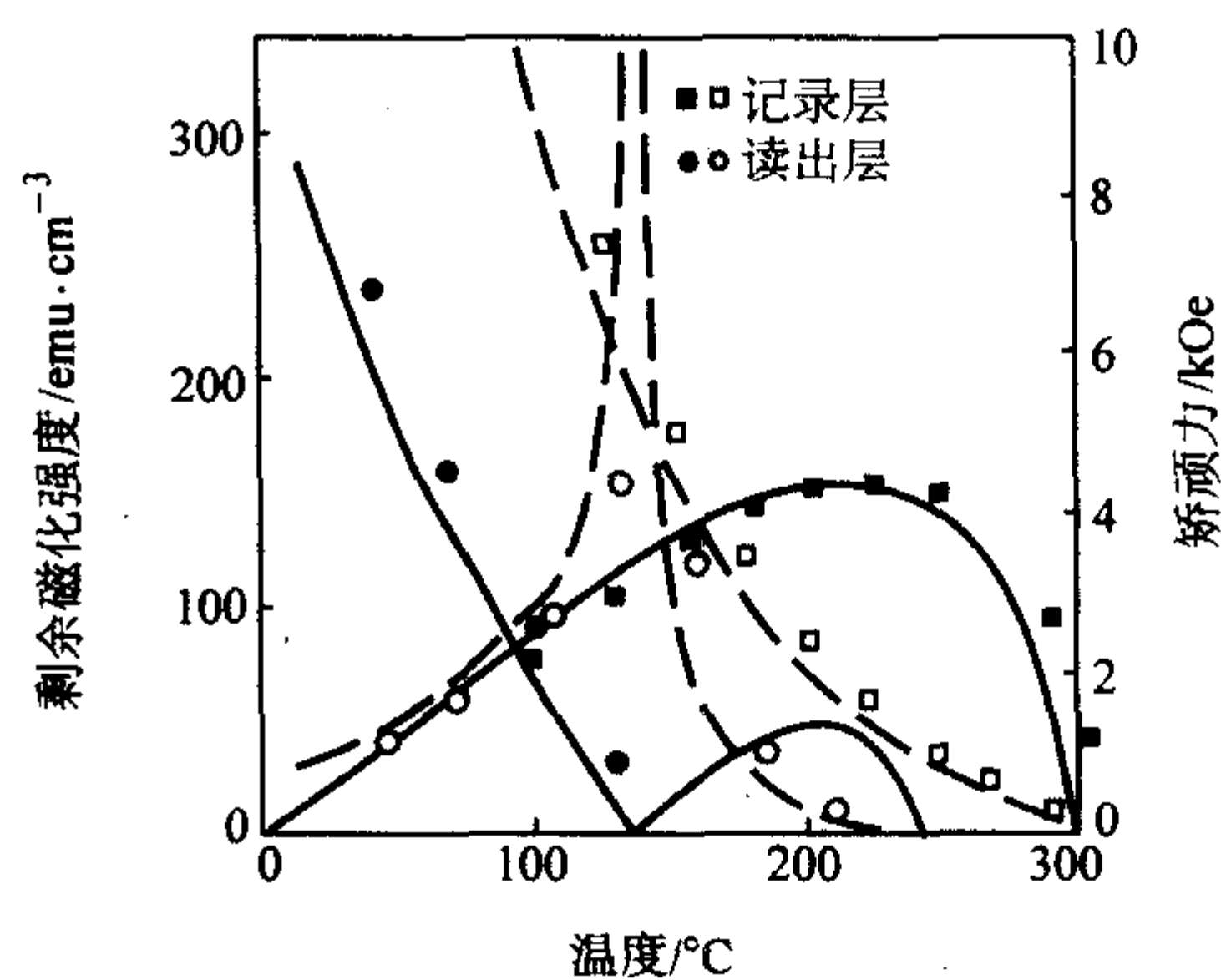


图 8.12-8 记录层和读出层各层的矫顽力和剩余磁化强度与温度的关系  
直线为剩余磁化强度 ( $M_R$ ),  
虚线为矫顽力 ( $H_C$ ), 1kOe = 80 kA/m

内。实验表明, 存储密度可大于  $15.75\ \text{Gb}/\text{cm}^2$  ( $40\ \text{Gb}/\text{in}^2$ )。

磁存储和光 (磁光) 存储是当今信息外部存储的主要方式, 磁存储已由上百年的历史, 光存储急起直追, 二者的存储密度每年都有很大的提高, 但至今都遇到了上面提到的某些各自因素的制约。将两种 (磁和光) 存储方式的顶尖技术 (近场光学, GMR 磁头, 光学跟踪和伺服, 非晶态和纳米磁性物质, 飞行磁头等) 结合起来, 开发一种全新的存储技术, 其中开发集合在一起的光和读写磁头以及寻找高垂直各向异性和高饱和磁化强度的最佳存储介质应是当前研究的重点。

编写: 沈德芳 (中国科学院上海光学精密机械研究所)



## 第 13 章 光磁混合存储及其材料

光磁混合存储是将激光引入磁性介质并将信息记录在其中的一门存储技术，它可以分为三类：光记录光读出、光记录磁读出和光辅助磁记录磁读出。光记录光读出实质上就是传统的磁光记录，即：使用激光加热稀土过渡族（RE-TM）非晶薄膜记录介质，并在线圈提供的外加磁场下完成信息的写入（热磁写入）；然后利用磁光克尔效应来实现记录信息的读出。随着超分辨技术等新技术的运用，磁光记录已能实现很高的记录密度。光记录磁读出技术试图结合磁光记录和硬盘记录的优点来实现超高密度记录。在这种记录方式中，信息记录时采用和磁光记录一样的热磁写入方法，但读出时采用巨磁电阻磁头实现信息的检测。巨磁电阻读出头分辨率很高，可以解决衍射光斑尺寸大于记录位时邻近记录位对克尔偏转读出的影响，能够实现更高的记录密度。光辅助磁记录磁读出也称为热辅助磁记录技术，比光记录磁读出技术范围更广一些，使用磁头和激光（或别的加热方式）组合进行热磁写入，而读出仍然采用巨磁电阻读出头。

在磁光记录中，由于线圈提供的磁场约为  $15\,916\text{ A/m}$  ( $200\text{ Oe}$ )，远小于室温下介质的矫顽力（磁光 RE-TM 记录介质的矫顽力超过  $795\,800\text{ A/m}$  ( $10\,000\text{ Oe}$ )），因此在记录时，需要将记录位的温度加热到居里点附近才能进行写入。在实际使用中，记录介质被限定为具有独特温度特性的稀土过渡族非晶薄膜（居里温度在  $200\sim 300^\circ\text{C}$  左右），使得热磁写入方式在技术上容易实现。在磁记录中，磁头提供的最大磁场可超过  $795\,800\text{ A/m}$  ( $10\,000\text{ Oe}$ )，比线圈提供的磁场约大 2 个数量级，可以在室温下（不需要加热）完成写入（对应记录密度超过  $23.62\text{ Gbit/cm}^2$  ( $60\text{ Gbit/in}^2$ ) 的介质，其矫顽力接近  $318\,320\text{ A/m}$  ( $4\,000\text{ Oe}$ )）。利用磁性材料的矫顽力随温度升高而降低的特性，并使用高写入场的磁头来实现热磁写入，可以极大地拓宽记录介质的选择范围，允许采用高磁各向异性材料作为记录介质，使超高记录密度存储变得可行。理论上，热辅助磁记录技术可实现近  $39.37\text{ Tbit/cm}^2$  ( $100\text{ Tbit/in}^2$ ) 的面记录密度，故而成为美国、日本等国的硬盘公

司、科研机构密切关注的方向。

由于磁光存储材料在第 12 章中已有详细的描述，本章将不再涉及；同时，热辅助磁记录技术和磁光记录的区别较大，运用范围也较光记录磁读出技术更广一些，因此，本章将以热辅助磁记录技术为主介绍光磁混合存储材料。

### 1 热辅助磁记录技术 (HAMR)

热辅助磁记录技术 (heat-assisted agnetic recording, HAMR)，也被称为混合记录 (hybrid recording)；这项技术提出时，还是利用激光加热进行热磁写入，所以还被称为激光辅助磁记录技术 (laser-assisted agnetic recording)。图 8.13-1 给出了热辅助磁记录技术的示意图。图 (a) 表示的是商用硬盘的磁记录方式，图 (b) 表示的是磁光记录方式；图 (c) 表示的就是热辅助磁记录方式。这项技术借鉴了磁光记录的热磁写入方式，在磁头进行信息写入时，通过激光局部、瞬间加热，使记录位在短时间内达到很高的温度。由于磁晶各向异性随温度的减小比磁化强度快得多，因此，材料的矫顽力随温度的增加就会以较快的速度降低。当介质矫顽力降低到写入头磁场以下时，信息就被记录下来了。当温度进一步升高到铁磁材料的居里点以上时，铁磁性消失，材料处于顺磁状态；此时外加一个很小的磁场，当温度降低到居里点以下时，介质从顺磁状态回到铁磁状态，与此同时，磁矩沿外加磁场的方向排列，信息就被记录下来了，这种方式通常被称为居里点记录，如图 8.13-2 所示。比较这两种热磁写入方式，前者虽然需要加较大的磁场，但能在较低的温度下进行信息写入；后者虽然对温度要求高，但可以在很小的磁场下进行写入，并且效果也较好。因此，对于不同的介质材料，可以采用不同的写入方式以获得最佳的记录效果。

存储信息的读出仍然采用具有巨磁电阻效应的自旋阀磁头，或者未来将在硬盘中使用的隧道结磁头，这两类磁头都具有很高的灵敏度，详细的介绍可参阅第 11 章。

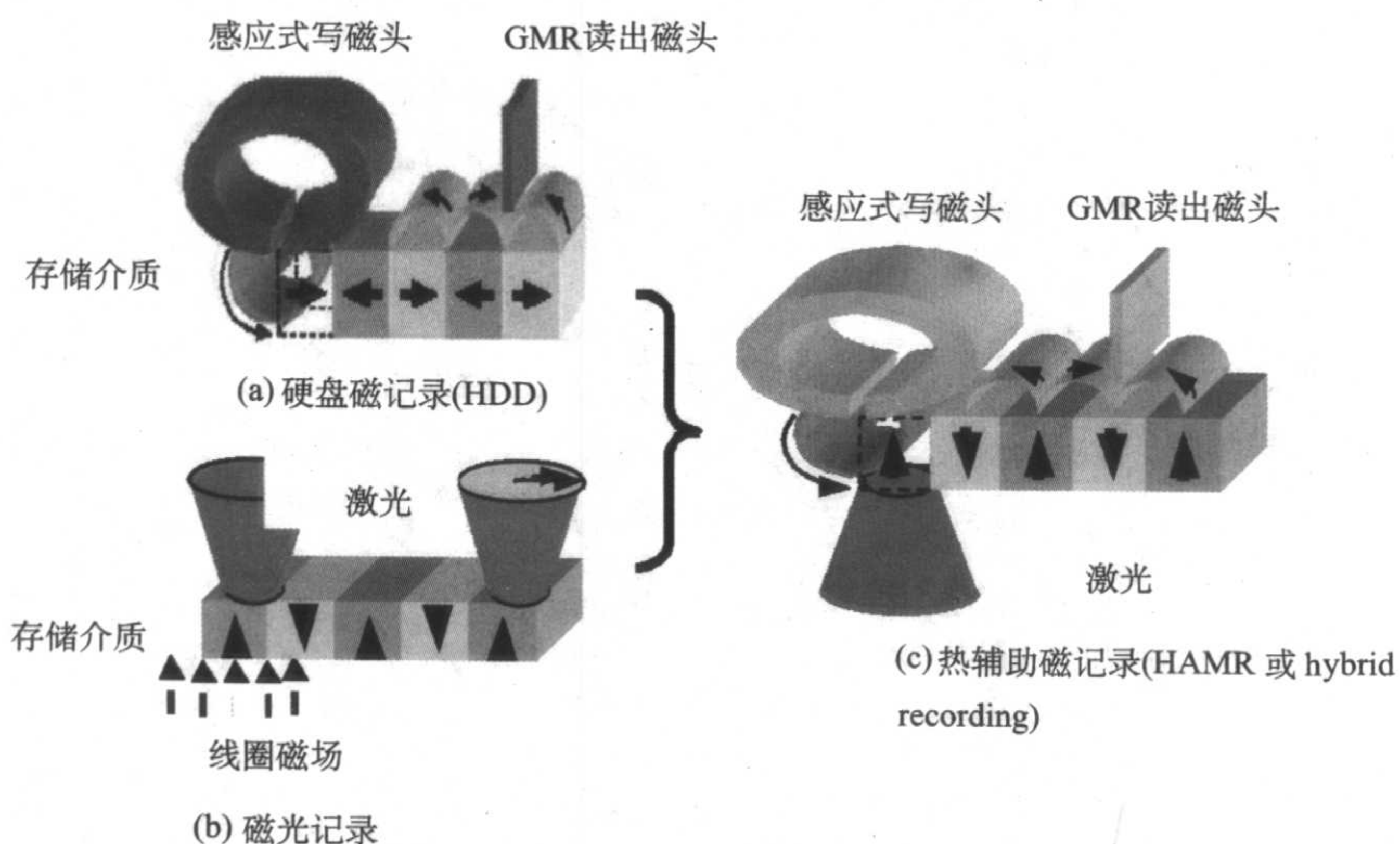


图 8.13-1 热辅助磁记录技术与硬盘记录和磁光记录的关系

(a) 硬盘记录示意图，包括环形写入磁头和巨磁电阻读出磁头；

(b) 磁光记录示意图，包括加热激光光束、线圈磁场和偏振面旋转的光束；

(c) 热辅助磁记录技术示意图，在磁头写入时用激光加热介质，可在较低的写入场下进行信息写入



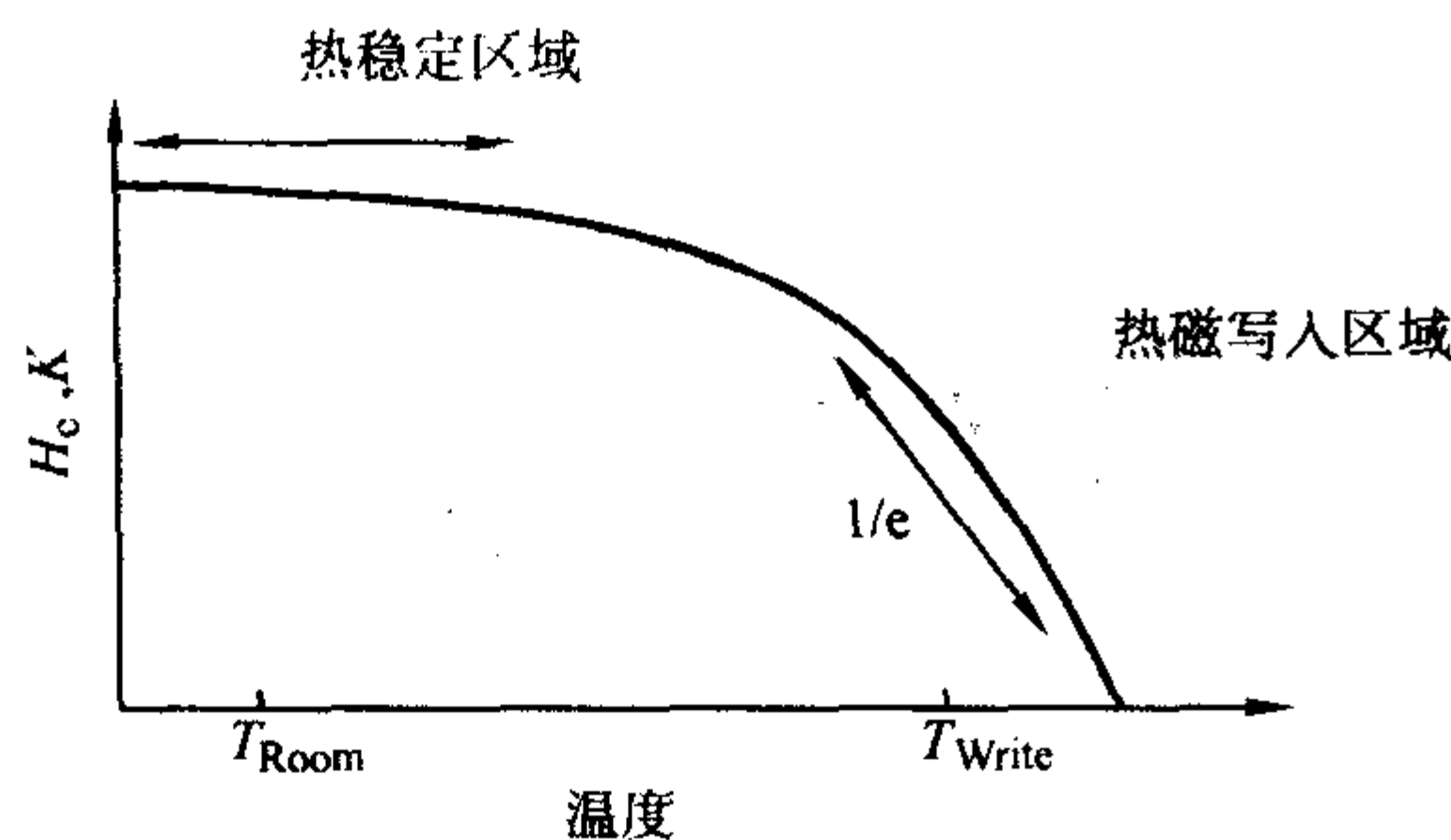


图 8.13-2 热磁写入的居里点写入方式以及介质材料的矫顽力  $H_c$  和磁各向异性常数  $K$  随温度的变化

热辅助磁记录技术的提出，与提高磁存储面记录密度的努力是分不开的。随着以数字化为代表的信息社会的逐步确立，电子文档正取代纸质文档成为信息存储的主要载体，这种对海量信息存储的需求，推动了信息存储技术的迅猛发展，作为主要设备的磁存储器件——硬盘的面记录密度近年来迅速提高。图 8.13-3 给出了 IBM 公司生产的商用硬磁盘的面记录密度逐年变化，可以看到面记录密度的年增加率逐渐增加，最近几年，面密度的年增长率更达到 100%。从图中还可以看到，随着记录密度的提高，现在已经非常接近硬盘所用介质的超顺磁效应的作用范围了。

超顺磁效应指的是这样一种现象：当磁性颗粒的体积逐渐减小时，室温下的热能对颗粒磁矩的影响逐渐增大，最终将使颗粒的磁矩在两个不同的易轴方向跳跃；也就是说，颗粒虽是铁磁性的，但磁化强度的方向会随时间而变化。由于

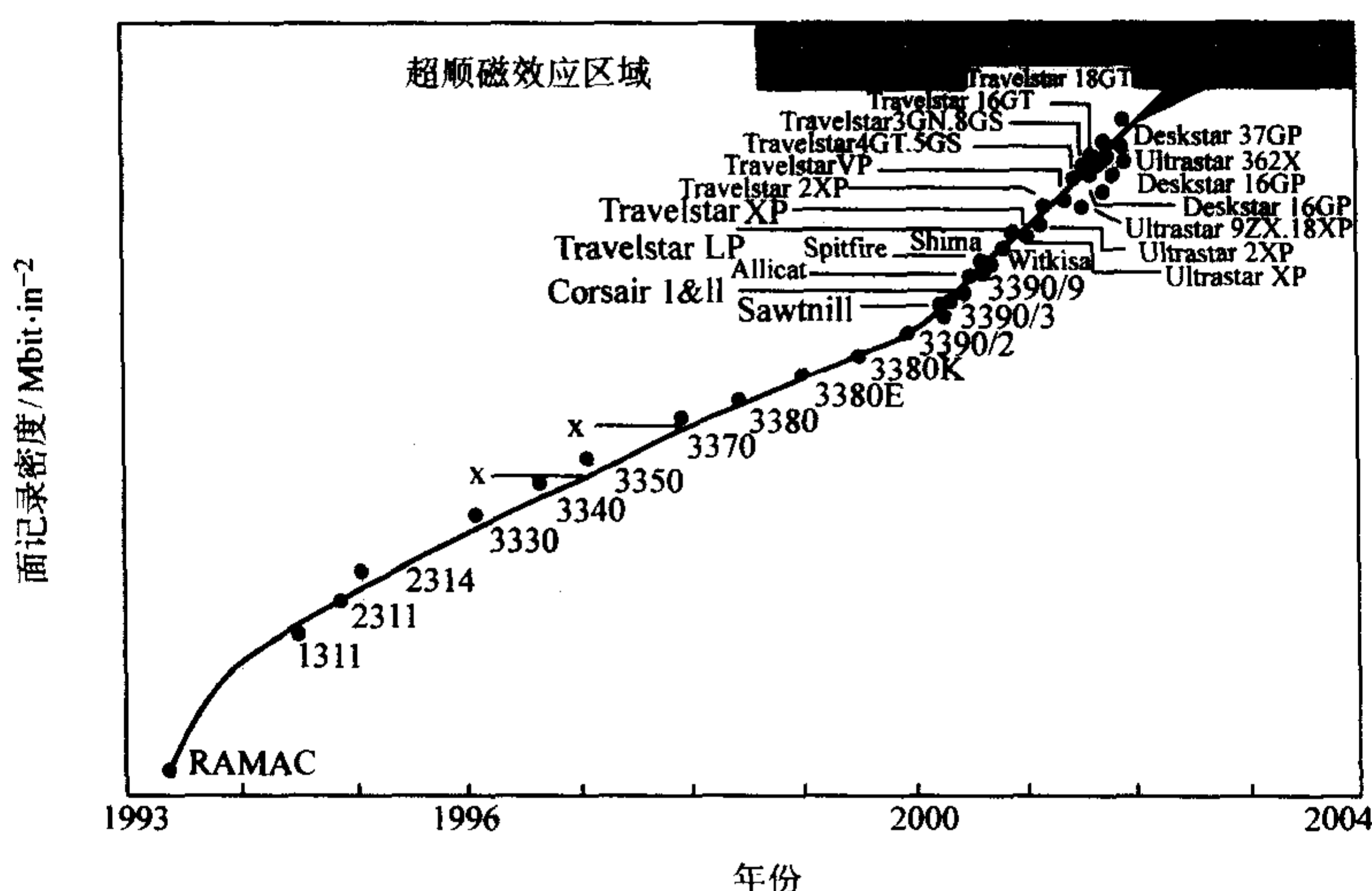


图 8.13-3 IBM 公司商用硬盘面记录密度随时间的变化  
顶部黑线区域为超顺磁效应作用范围

这种热运动是随机的，对单个颗粒的时间平均，或经过一段时间后的较多颗粒组成的系统，零场下的磁化强度的平均值为零，显示为顺磁性。在磁存储中，记录信息实际上是由很多磁性颗粒组成的记录畴表示出来的，这些磁性颗粒的磁化强度方向排列相同或相近，使得记录畴表现为单一取向，代表“1”或“0”。因此，超顺磁效应将导致磁存储信息的丢失，使信息难以长期保存。

为了在不断提高记录密度的同时，使信息能稳定保存 10 年以上，要求磁存储介质材料具有高的磁各向异性性能，一般要求满足下式

$$\frac{K_u V}{kT} \geq 60 \quad (8.13-1)$$

式中， $K_u$  为材料的磁各向异性常数； $V$  为记录位磁性颗粒的体积； $k$  为玻耳兹曼常数； $T$  为环境温度。也就是说，随着记录密度的提高，磁性颗粒的体积会不断减小以满足读出信噪比的要求，为了补偿颗粒体积减小带来的热稳定性的问题，需要选用具有高磁各向异性的材料作为介质。对于  $K_u V / (kT)$  的比值，不同的研究单位有不同的观点，大约介于 40~80 之间，但都要求介质具有高的磁各向异性使信息能长期保存。

某文献列举了 9 种具有高磁晶各向异性的材料，其中  $Ll_0$  相的 FePt、 $Co_3Pt$ 、SmCo 等材料的磁晶各向异性常数大于  $1 \times 10^7 \text{ emu/cm}^3$ ，热稳定晶粒尺寸小于 5.0 nm。高磁各向异性材料具有比较高的矫顽力，而我们知道，自然界现有磁性材料的饱和磁化强度是有限的，限制了磁头写入场的不断增

加，如 FeCo 合金的饱和磁化强度最大，也仅  $1950 \text{ emu/cm}^3$ ，饱和磁感应强度约为 2.45 T，最大的缝隙磁场是该值的 80%，约 1512 kA/m (19 kOe)；即使在有软磁层存在的垂直磁记录方式中，记录场也需要比介质矫顽力大 1.2 倍，也就是说介质的矫顽力不能够超过 1273 kA/m (16 kOe)。相比  $Ll_0$  相的 FePt 薄膜所能达到的高达 70 kOe 的矫顽力，信息根本就写不进去。而热辅助磁记录技术通过加热的方法可以使介质矫顽力下降到磁头写入场以下，能很好的解决这一问题。

## 2 热辅助磁记录技术的特性

相比于商用硬盘所采用的纵向磁记录技术和即将采用的垂直磁记录技术，1999 年提出的热辅助磁记录技术仍然处于实验室研究阶段。从理论上讲，热辅助磁记录技术能解决信息写入和长久保存的问题，可以实现非常高的记录密度；但这项技术能否应用到产品上，替代即将推出高用产品的垂直磁记录技术还有很多不确定的因素，如最终将以何种方式实现对磁记录的热辅助作用，以及热辅助磁记录能否实现  $1 \sim 10 \text{ Tbit/in}^2$  超高面记录密度 (ultra-high magnetic recording areal density)，在投入大量资源进行工业规划之前，细致地研究每一个可能出现的问题，提出解决方案并加以验证，是这项技术实用化前需要做的工作。

热辅助磁记录技术的特点是热能和写入磁场同时作用于记录位的磁性颗粒上。其中，热能可以由激光二极管提供，或者由高温探针提供，而写入磁场由磁头或者线圈提供。一



般采用如图 8.13-1 所示的结构实现热磁写入, 热源 (光头, 或探针) 和磁头分别位于盘片的两侧。日立公司 (Hitachi) 使用光记录磁读出方式在远场光和近场光两种条件下演示了光磁混合存储, 图 8.13-4 是远场记录的实验装置图。该实验装置实际上就是经过改进的商用磁光盘驱动器。记录位上部的线圈 (recording coil) 产生记录磁场, 波长为 635 nm 的激光 (laser diode) 通过分光镜和物镜后, 聚焦在介质表面对记录位加热, 数据信号 (data signal) 通过磁场调制 (MFM) 或光强调制 (LIP) 两种方式产生, 采用稀土过渡族非晶薄膜介质, 结构为  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TbDyFeCo}/\text{TbFeCo}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{PC}$  基板, 适当地设计介质的结构和磁性能 (成分和补偿点), 沿道方向的记录位尺寸可小于 100 nm。存储信息的读出除了磁光克尔效应 (MO signal) 外, 还可通过贴在滑块 (slider) 侧面的巨磁电阻传感器 (GMR sensor) 将信号读出 (GMR signal)。用固体浸润透镜 (SIL) 取代通常的物镜后, 即可得到近场光记录的实验装置。使用这种超球形的透镜和蓝色激光, 光斑尺寸可缩小到 143 nm, 透镜的参数如下: 折射率  $n = 2.0$ , 数值孔径  $NA = 0.7$ , 在上述条件下可获得超过 39.37 Gbit/cm<sup>2</sup> (100 Gbit/in<sup>2</sup>) 的记录密度。

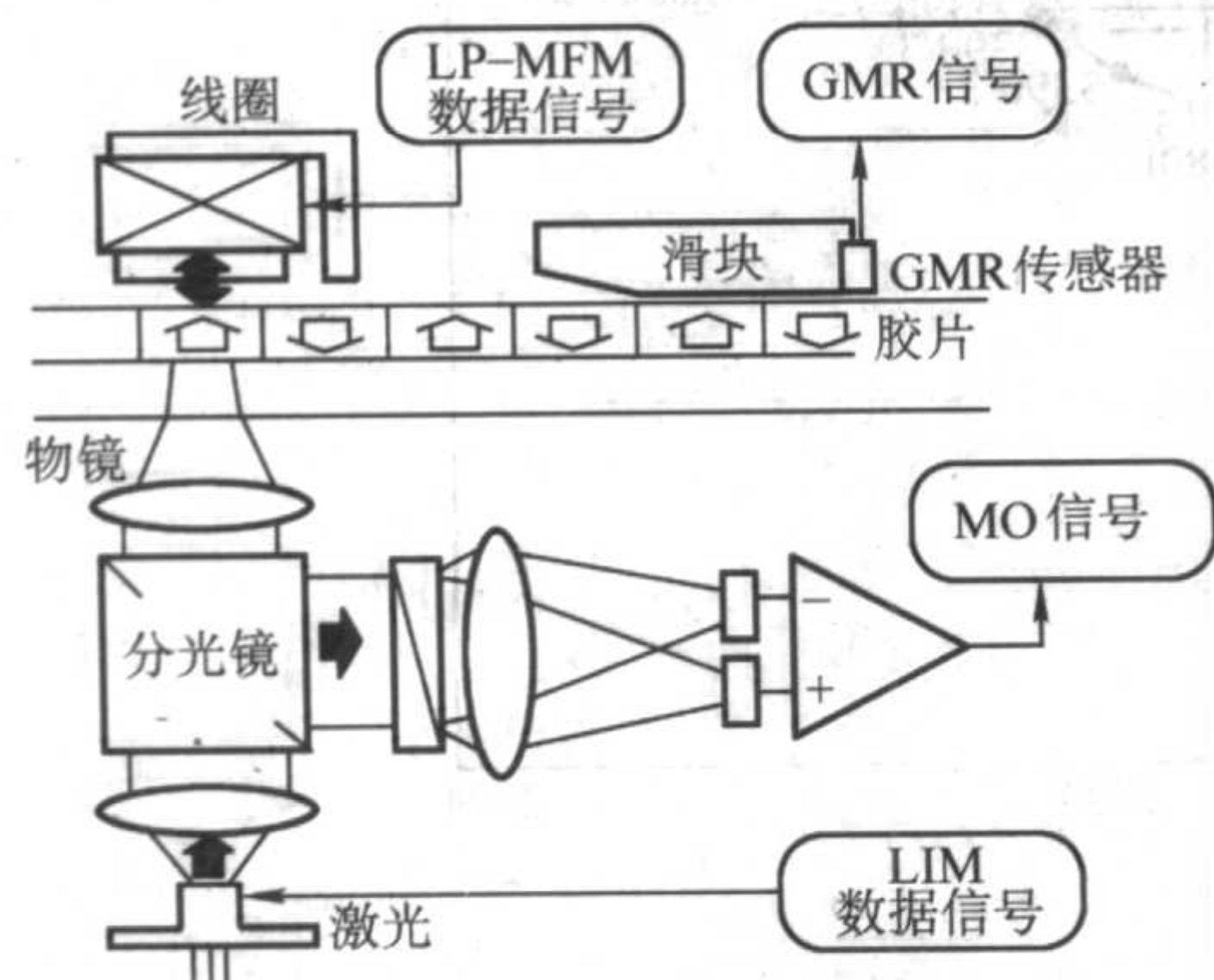


图 8.13-4 光磁混合存储的光记录磁读出方式装置图  
激光通过透镜会聚到介质上, 写入磁场由线圈产生, 通过光强调制或磁场调制模式实现信息的记录

夏普 (Sharp)、飞利浦 (Philips) 和希捷 (Seagate) 等公司研究了热辅助磁记录技术的记录特性。在这种方式中, 采用感应式磁头提供写入场, 并采用硬盘测试常用的空气轴承转动机构 (spin-stand) 来实现动态测试, 将光耦合进记录点对介质加热, 并和感应式记录磁头对准; 除了前面所用的稀土过渡族非晶薄膜介质外, 还在商用硬盘介质上使用热辅助磁记录技术实现了信息记录。由于在稀土过渡族介质上的记录和磁光记录一样, 下面以硬盘记录介质和激光加热组合为例对热辅助磁记录技术做详细的介绍。

图 8.13-5 给出的实验结果揭示了实现热辅助磁记录的两个关键因素: 介质加热和写入磁场。表 8.13-1 给出了所用实验装置的参数。在没有加磁场之前, 没有有效的记录信息产生; 在 4  $\mu\text{s}$  后, 在磁头线圈中通入写电流  $I = 10 \text{ mA}$ , 此电流远小于同等条件下硬盘记录所需要的写电流大小 (40 mA), 因此, 仍然没有任何信息记录上去。在 8  $\mu\text{s}$  后, 将激光照射到介质表面, 由于激光对介质有加热的作用, 记录位温度将升高, 在与磁头写入场的共同作用下, 介质上开始有记录信息产生。当激光在 18  $\mu\text{s}$  时停止作用后, 记录位温度降低, 小的写电流不能产生足够的写入场, 就又不能继续在介质上进行记录了。这表明, 在热的帮助下, 系统可以在很低的记录场下 (约为原来的四分之一) 实现信息的记录, 这正是热辅助磁记录的优点所在。

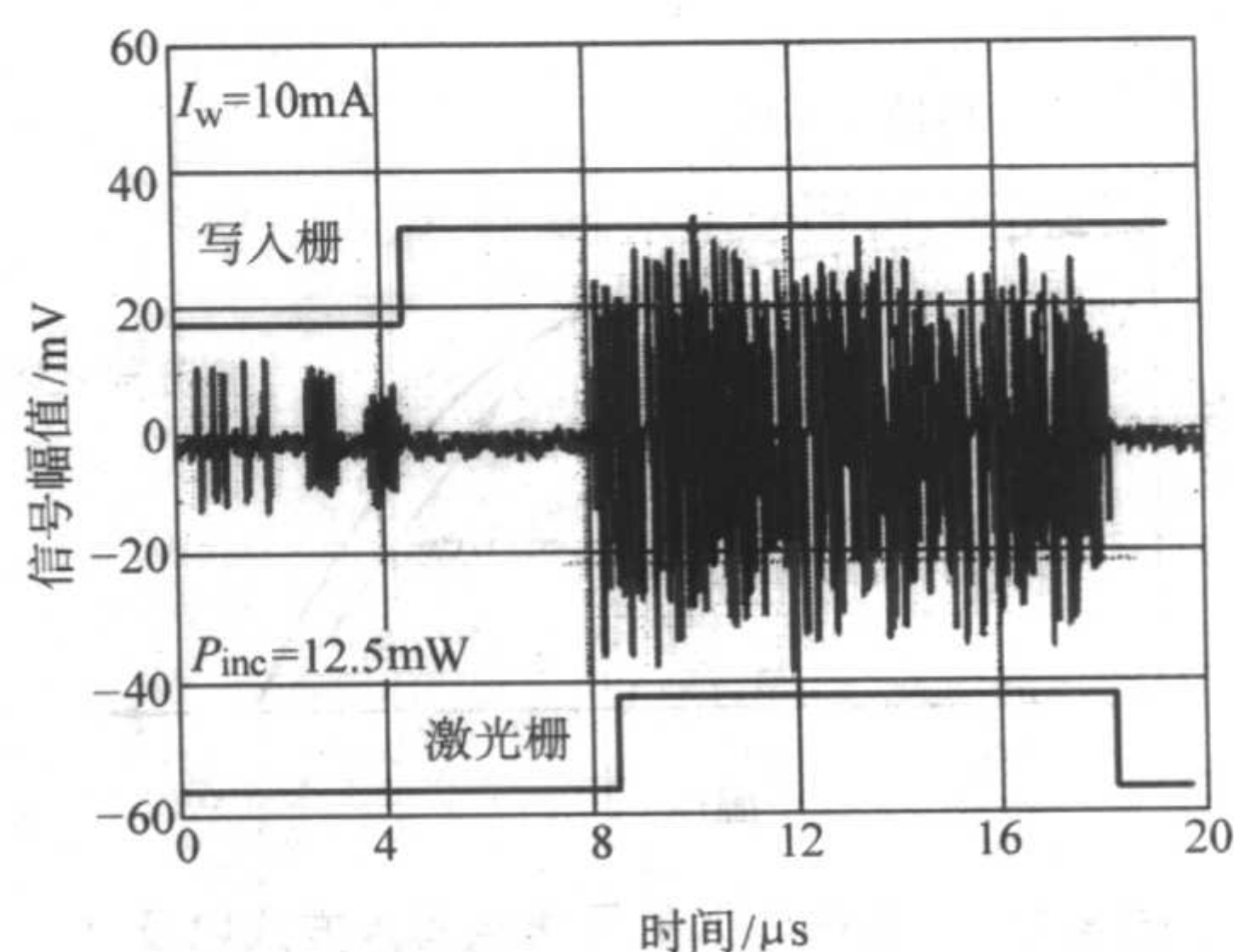


图 8.13-5 热辅助条件下的信息写入  
磁头电流  $I_w = 10 \text{ mA}$ , 激光功率  $P_{\text{INC}} = 12.5 \text{ mW}$ ,  
4  $\mu\text{s}$  时在磁头中加入写电流 (写入栅打开),  
在 8  $\mu\text{s}$  使用激光对介质进行加热 (激光栅打开),  
并在 18  $\mu\text{s}$  时停止 (激光栅关闭)

热辅助磁记录技术在信息重写上也有很明显的优势, 如图 8.13-6 所示。在常规硬盘磁记录中, 反映重写效率的信噪比随写入电流的增加而增加, 在写入电流约为 40 mA 时达到最大值, 并在附近很窄的范围内保持了较好的信噪比。我们知道, 在磁头材料饱和之前, 磁头场与写电流成正比。也就是说, 必须要有足够的写入场才能很好地擦除掉原有信息, 并记录下新的信息。而在激光加热的帮助下, 写入电流在 20 mA 时就可以获得很好的重写效率, 写入磁场只有常规记录的一半; 并且, 很好的重写效率可以在很宽的写入电流范围内保持, 增加了系统容错的能力, 对工业生产是有利的。

表 8.13-1 热辅助磁记录的记录参数

| 参数  | 数值   | 参数   | 数值                  |
|---|------|--|---------------------|
| 写入头宽度/ $\mu\text{m}$                      | 1.2  | 矫顽力 (室温)<br>$/\text{A} \cdot \text{m}^{-1} (\text{Oe})$                      | 318 320<br>(4 000)  |
| 写头缝隙宽度/ $\mu\text{m}$                     | 0.90 | 矫顽力 (300 $^{\circ}\text{C}$ )<br>$/\text{A} \cdot \text{m}^{-1} (\text{Oe})$ | 约 19 580<br>(1 000) |
| 读头宽度/ $\mu\text{m}$                       | 0.30 | $\text{Mr}^* t / \text{Imu} \cdot \text{cm}^{-3}$                            | 0.34                |
| 飞行高度/nm                                   | 25   | 激光功率/mW  | 12.5                |
| 光点尺寸/ $\mu\text{m}$                       | 0.72 | 写入电流/mA  | 10                  |
| 激光波长/nm                                   | 680  | 正常记录下的写入电流<br>/mA  | 40                  |
| 头盘相对速度<br>$/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ | 12.5 |  |                     |

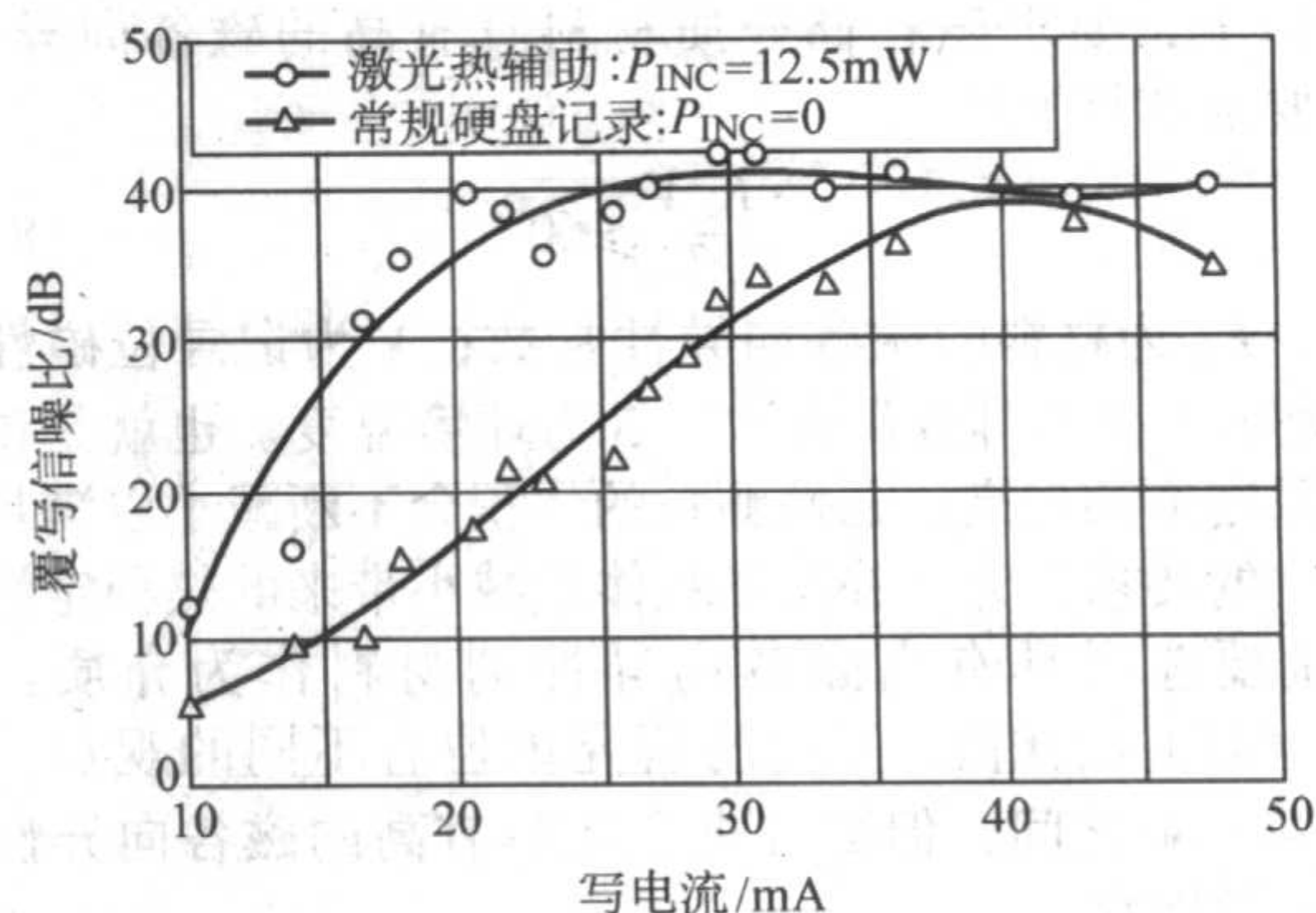


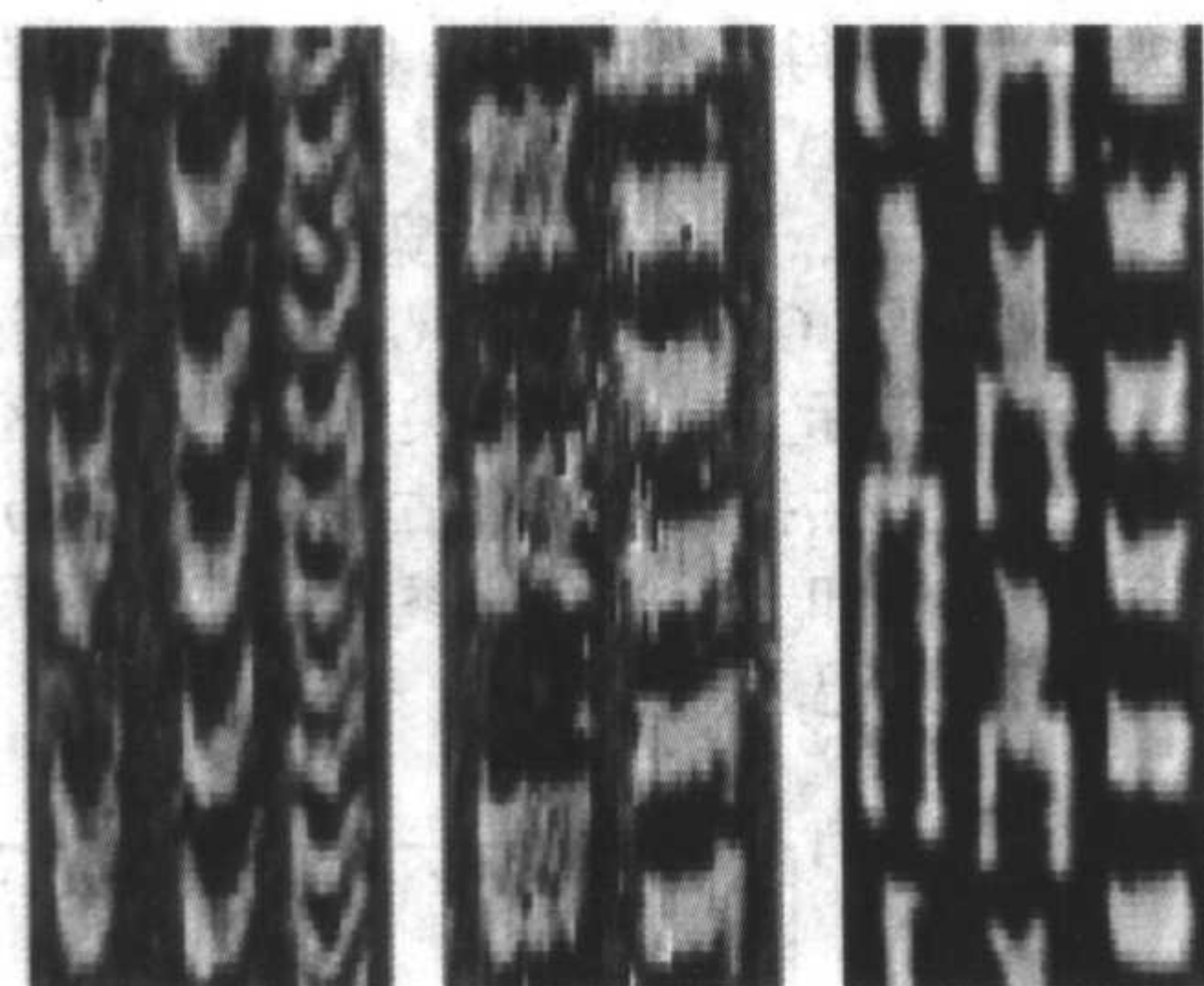
图 8.13-6 热辅助磁记录和常规磁记录  
的重写效率随写入电流的变化

三角形表示的是常规硬盘记录 (conventional) 的情形,  
圆形表示的是激光热辅助 (thermally assisted)  
条件下的记录, 激光功率  $P_{\text{INC}} = 12.5 \text{ mW}$

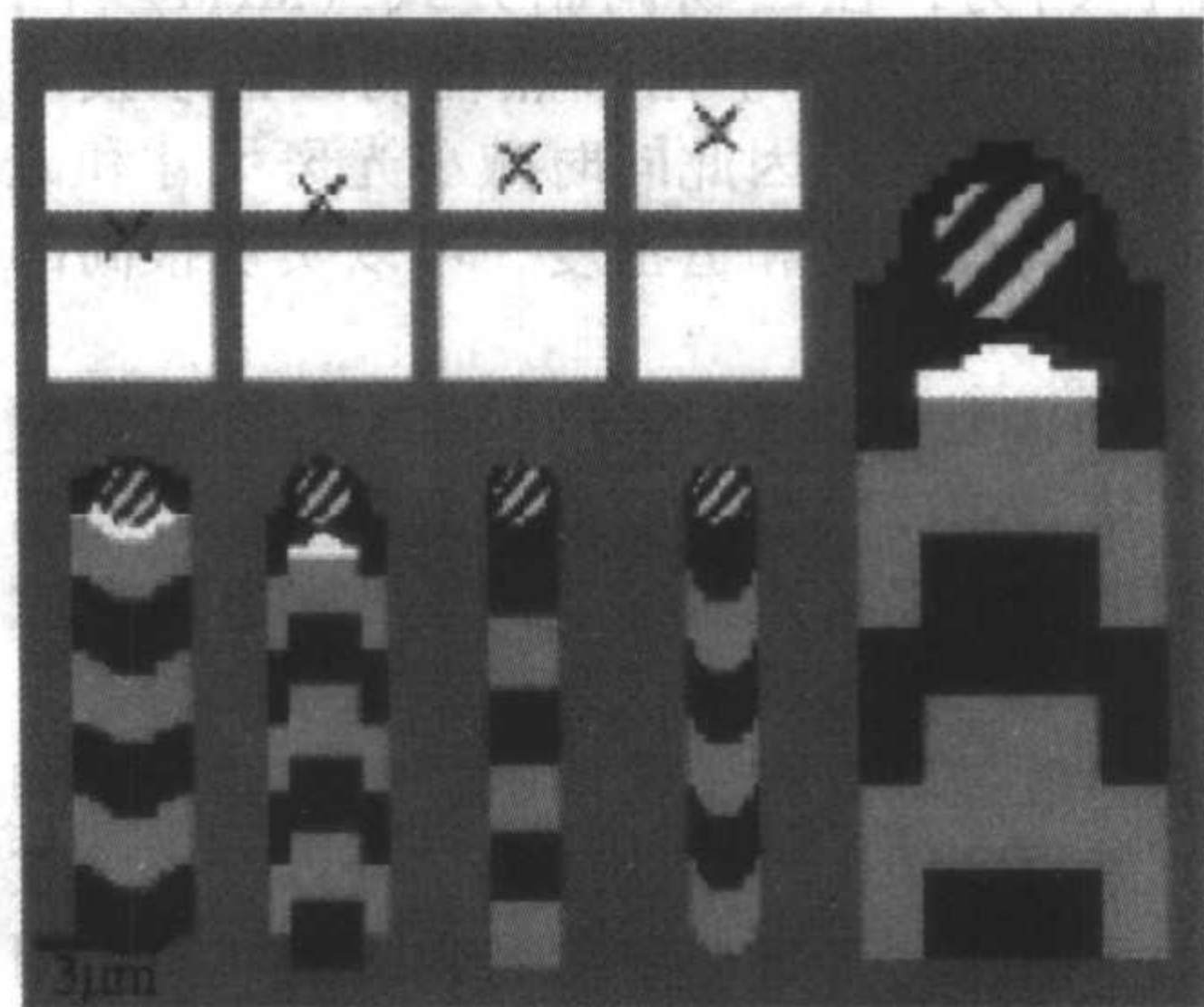


光点和磁头的相对位置是热辅助磁记录技术需要关注的第二个问题。实验发现,光点和磁头位置较远时(3~4  $\mu\text{m}$ ),写入的信号很弱,低于最大值的10%;当两者距离小于1  $\mu\text{m}$ 后,写入信号幅度急剧增加;重合时,记录信号最强。根据温度模拟的结果,在盘片转动的过程中,温度升高的区域主要集中在光点照射附近,超过光斑直径以外的区域

的温度急剧下降。从实验和模拟结果对比来看,写入信号的幅度随距离的变化和温度随距离的变化是一致的。卡耐基-梅隆大学的数据存储系统中心(Data Storage Systems Center, Carnegie Mellon University)更进一步研究了光点和磁头微小的相对位置变化对记录图案的影响,结果如图8.13-7所示。



(a)实际的记录畴结构



(b)热辅助模拟的记录畴结构

图8.13-7 磁头和光斑的相对位置变化时,记录畴结构的理论和实验结果

图8.13-7(a)给出了非常不同的记录畴结构,从通常磁光记录所特有的月牙形,到硬盘记录的直条形,再到奇特的“Y”字形,产生这一现象的原因在于磁头缝隙和光斑不同的相对位置。图8.13-7(b)给出了磁头和光头的相对位置和计算机模拟的记录畴结构。左上角相对的白色矩形框表示试验用环形写入磁头磁极的两个面,磁头宽度为6  $\mu\text{m}$ ,磁极之间的缝隙宽度为500 nm,黑叉表示光点的位置,波长为860 nm的远红外激光,通过数值孔径  $NA = 0.7$  的物镜聚焦在介质表面。根据图中所显示的比例,光点最远处离缝隙中心线的距离约为2倍缝宽(1.0  $\mu\text{m}$ ),略大于光斑的强度半高宽(约0.8  $\mu\text{m}$ )。记录介质是TbFeCo非晶合金薄膜,结构为Glass/SiN(100 nm)/TbFeCo(20 nm)/SiN(10 nm),室温矫顽力超过477 480 A/m(6 000 Oe),在423 K时,矫顽力下降到198 950 A/m(2 500 Oe)左右,能够用磁头进行信息写入。

水平记录磁头的磁场分布可以通过Karqvist磁头场公式求得,针对垂直磁化的TbFeCo介质,仅取Y方向的分量

$$\frac{H_y}{H_g} = \frac{1}{2\pi} \ln \frac{\left(\frac{y}{g}\right)^2 + \left(\frac{1}{2} + \frac{x}{g}\right)^2}{\left(\frac{y}{g}\right)^2 + \left(\frac{1}{2} - \frac{x}{g}\right)^2} \quad (8.13-2)$$

式中,  $H_y$  为垂直方向的磁头场;  $H_g$  为磁头缝隙处的磁场;  $x$  为磁头极面垂直缝隙方向的坐标,缝隙中心点  $x=0$ ;  $y$  为垂直极面方向的坐标,磁头极面处  $y=0$ 。激光对有  $n$  层薄膜的介质的加热作用可通过求解三维体系的热扩散方程得到

$$C_n \frac{\partial T}{\partial t} = K_n \Delta^2 T + g \quad (8.13-3)$$

$n = 0, 1, 2, 3 \dots N$

式中,  $T(x, y, z, t)$  为随时间变化的某点的温度;  $C_n$  为第  $n$  层薄膜的热容;  $K_n$  为第  $n$  层薄膜的热导率;  $g$  为单位时间单位体积吸收的光能。考虑激光束以速度  $v$  沿  $X$  轴移动,入射光的强度分布  $I(x, y, t)$  可用下式表示

$$I(x, y, t) = \frac{P(t)}{\pi r_0^2} \exp\left\{-\left[\frac{(x - x_0 - vt)^2}{r_0^2} + y^2\right]\right\} \quad (8.13-4)$$

式中,  $r_0$  是 Gauss 分布光束的强度减到  $1/e$  时的光斑半径,  $P(t)$  是瞬间光功率。考虑边界条件、介质的光学和热学参数,可以求得确定介质结构中的温度场分布。在得到多层结构介质中的热分布之后,考虑介质材料的矫顽力随温度的

变化特性,可以得到如图8.13-8(a)所示的介质矫顽力场分布,中心点温度高,矫顽力很小,四周不受热而具有高的矫顽力。结合磁头产生的磁场分布和激光加热产生的矫顽力场分布,根据磁记录理论、光斑和磁头不同的相对位置,计算可得如图8.13-7(b)所示的记录畴结构。随着光点从磁头缝隙中心线逐渐移向磁头边缘,磁化图案发生从左到右的变化,理论和实验结果非常吻合。

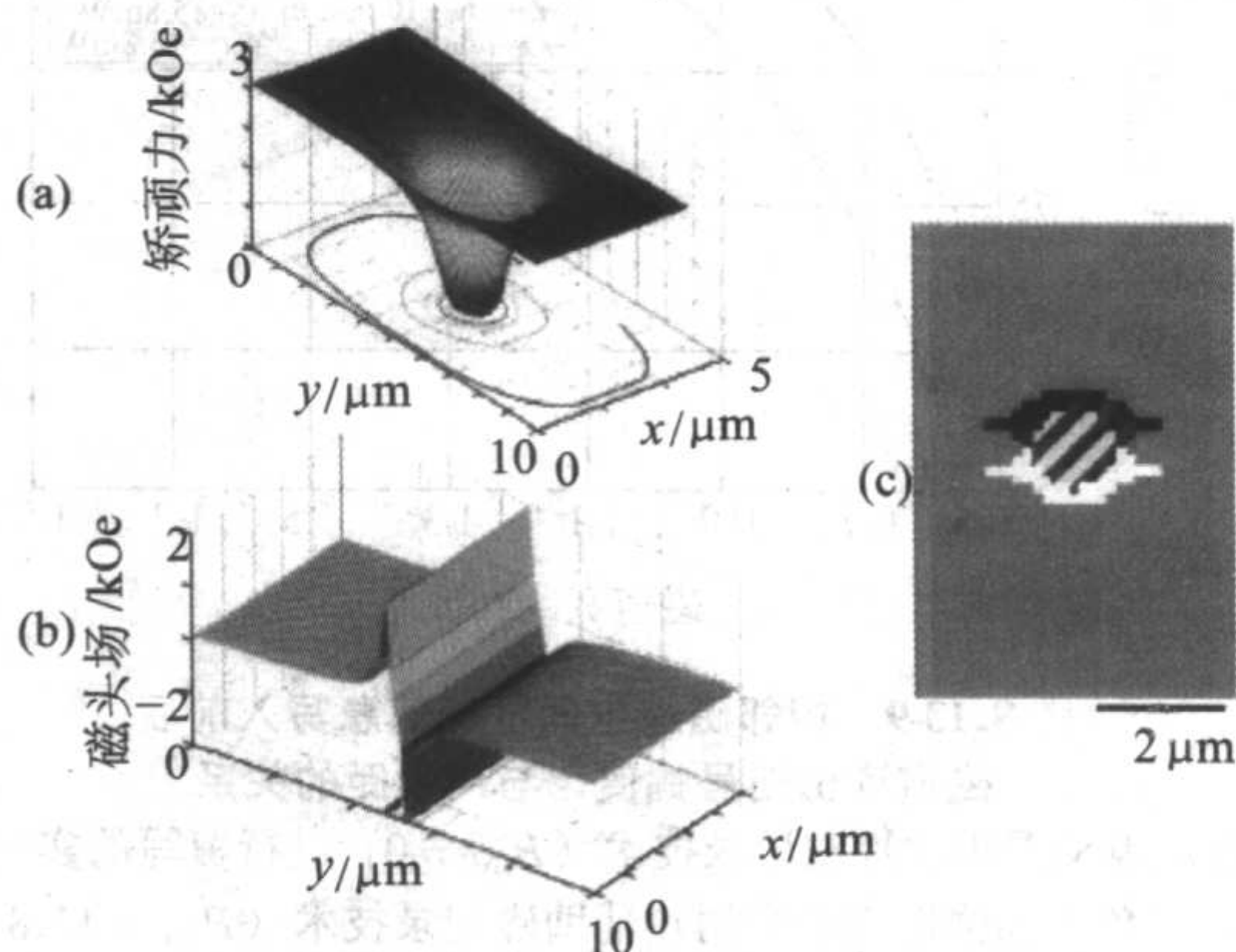


图8.13-8 热辅助磁记录的模拟

1 Oe = 80 A/m

(a) 记录介质矫顽力(coercivity)的分布,根据激光加热的温度场分布和介质的矫顽力随温度的变化得出;  
(b) 记录磁头的磁头场(field)分布,这里使用的磁头是水平记录用的环形磁头,写入场是矢量场垂直于介质面的分量,最高和最低点对应于环形磁头的两个极面;(c) 中间阴影区域为热辅助磁记录的区域,上下的黑白轮廓线表示大于某一值的磁头场轮廓线

由于热辅助磁记录是温度场和磁头场共同作用的结果,其作用区域是磁头场和温度场必须同时满足的区域,因此,过渡区的记录场梯度是磁头场梯度和温度场梯度的叠加。根据光斑和磁头的相对大小,可将热辅助磁记录分为磁控和光控两种模式。如果光斑大,记录磁头场分布小,则记录信息主要由磁头场梯度决定,称为磁控模式;如果光斑小,记录磁场分布宽,则记录信息主要由激光产生的温度场梯度决



定,称为光控模式。实际上,磁控模式类似于常规磁记录,只是写入场的大小降低了。在常规记录中,为了避免边缘效应,磁头的宽度远大于缝隙宽度,硬盘上的记录位图案呈狭长条,长宽比在很长的一段时间里一直保持在10以上。如果能大幅度降低长宽比,记录密度就能大幅度提高。光控模式类似于磁光记录,记录图案的长宽比很小[在光强调制方式(LIP)中,长宽比约为;在磁场调制方式(MFM)中,长宽比约为2],道密度可以很高。由于热辅助磁记录技术要求同时满足磁场和温度条件,因此同时减小光斑尺寸和磁头缝隙,就能够同时提高位密度和道密度,可以实现很高的记录密度。

图8.13-9显示了中间擦除实验的结果。首先用常规记录方式写两条记录,接着用读出头沿磁道截面测量其散磁场分布;然后,用热辅助磁记录技术或常规记录技术方法在原有两条磁迹的中间重新写一条磁迹,记录频率和原来的不一样,接着测量其截面的散磁场分布;将两磁迹现在的强度和原来的强度相比较,就得到图8.13-9的结果。可以看出,在热辅助的条件下,由于信息写入是在温度场和磁场共同作用的区域,在光斑尺寸小于磁头缝隙宽度时,可以获得较小的道宽度,即使在道间距很小的时候,相邻道仍有较高的信号幅度。值得注意的是,在激光加热的条件下,边缘效应的影响也增强了,即使轻微地增加写入电流,从10 mA增加到16.5 mA,也会对相邻道产生很大的影响,其效果和写入电流为40 mA时一样。这主要是因为使用激光加热后,光斑附近区域的温度普遍上升,增加了介质的热运动能量,使得磁化强度在外场作用下翻转的概率大幅度增加。

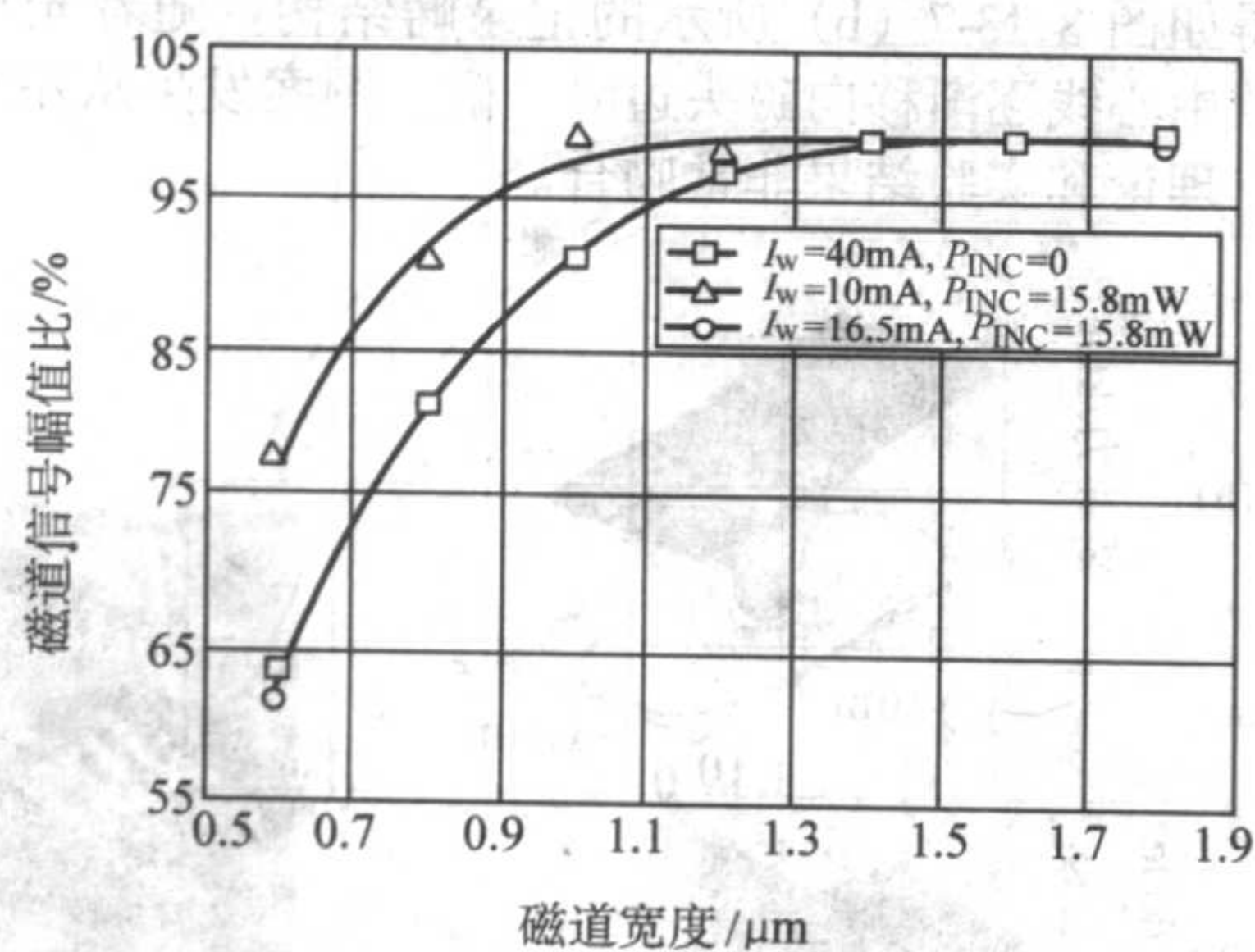


图 8.13-9 相邻磁道中间进行信息写入前后，磁道读出信号幅值比与道间距的关系

方块表示采用常规磁记录技术 ( $P_{\text{INC}} = 0$ ) 进行覆写的实验结果, 三角形和圆形表示采用热辅助磁记录技术 ( $P_{\text{INC}} = 15.8 \text{ mW}$ ) 进行覆写的结果, 但两者的写入电流不一样, 前者  $I_w = 10 \text{ mA}$ , 后者  $I_w = 16.5 \text{ mA}$ 。

更进一步的实验结果显示, 用于加热的激光功率有一最佳值, 如图8.13-10所示。写入信号随激光功率的增加而增强; 但过高的激光功率会使得记录位的温度升得过高, 当磁头和光头离开后, 记录位的温度不能很快降低, 使磁矩沿某一方向排列的磁各向异性场在此温度下仍然较低(磁各向异性常数随温度的升高而降低), 在记录位所受的退磁场作用下, 磁矩很容易越过势垒, 发生翻转, 导致信息丢失。从另一方面讲, 在设计记录介质时, 必须考虑到散热的问题。只有能很快地降温, 才能最大限度的利用热辅助磁记录技术的优点。图8.13-11给出了不加散热层和添加散热层所获得的记录畴结构。很明显, 加了散热层后获得了很清楚的记录图案, 而不加散热层获得的记录图案残缺不全, 不适合信息记录。

采用热辅助磁记录技术已能获得高达  $400 \text{ Gbit/in}^2$  的记录密度。IBM公司的研究人员使用  $70 \text{ mW}$  的激光二极管加热

原子力显微镜的针尖, 针尖温度可上升到  $500^\circ\text{C}$  左右; 由于针尖的尺寸很小, 直径约为  $10 \text{ nm}$ , 可将其作为一个点热源。当针尖靠近介质表面时, 辐射的作用使记录位的温度升高, 在  $11\,937 \text{ A/m}$  ( $150 \text{ Oe}$ ) 的外加磁场作用下, 信息将被记录下来。由于针尖小于外加磁场范围, 且大小是确定的, 所以记录位大小决定于针尖的温度和介质的特性。通过调整激光功率, 在  $30 \text{ nm}$  厚的  $\text{Th}_{19}\text{Fe}_{81}$  稀土过渡族介质(居里温度为  $120^\circ\text{C}$ ) 上获得了约  $70 \text{ nm}$  的记录畴, 在钴铂多层膜  $[\text{Co}(3\text{Å})/\text{Pt}(10\text{Å})]_{10}$  上获得了  $40 \text{ nm}$  的记录畴。考虑到磁畴间距约为  $40 \text{ nm}$ , 记录位的长宽比为1, 这样在  $\text{Co/Pt}$  多层膜上可实现  $157.5 \text{ Gbit/cm}^2$  ( $400 \text{ Gbit/in}^2$ ) 的面记录密度。文章指出, 记录实际上是由被针尖加热的局部区域尺寸决定的, 因此可以通过热扩散模型来估计这种记录方式所能达到的记录密度, 采用如表8.13-2的参数, 应该能实现  $0.39 \text{ Tbit/cm}^2$  ( $1 \text{ Tbit/in}^2$ ) 的记录密度。

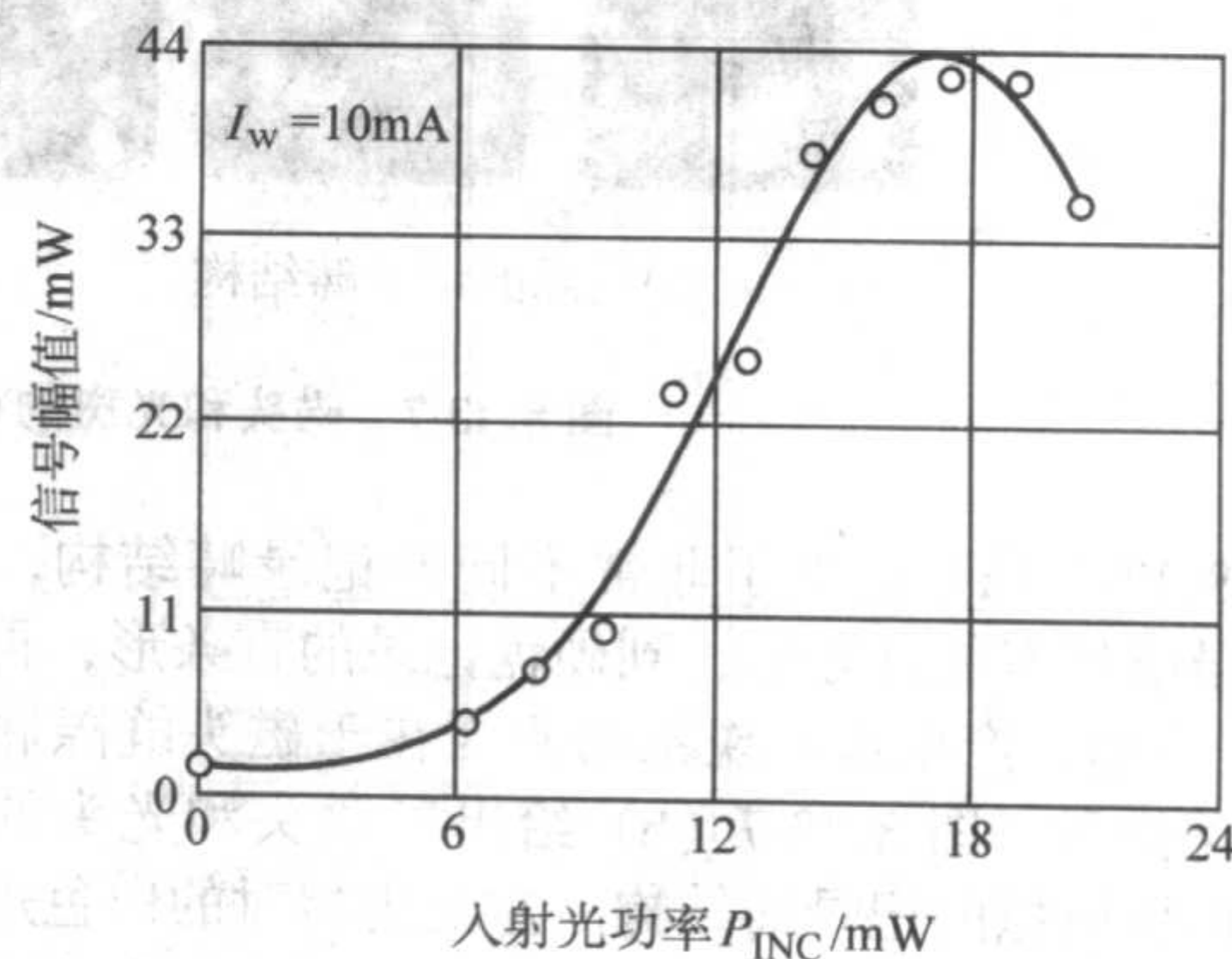


图 8.13-10 写入信号强度随入射激光功率的变化  
写入电流  $I_w = 10 \text{ mA}$

|       | A盘<br>(慢冷) | B盘<br>(快冷) |
|-------|------------|------------|
| 800nm |            |            |
| 400nm |            |            |
| 200nm |            |            |
| 100nm |            |            |

图 8.13-11 磁场调制热辅助磁记录的磁力显微镜图案

A 盘中没有增加热陷落层, 降温速度较慢, B 盘中添加了  $40 \text{ nm}$  的  $\text{Al}$  层作为热陷落层, 可获得快1倍的降温速率; 两者的记录图案呈明显的对比

表 8.13-2 热辅助磁记录的模拟

|  |          |
|--|----------|
| 针尖尺寸/nm  | 10       |
| Co/Pt 介质厚度/nm  | 5        |
| Co/Pt 热导率/ $\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ | 约 10     |
| 玻璃基板的热导率/ $\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$  | 约 1.2    |
| 激光功率/mW  | 70       |
| 记录磁场/ $\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$                       | 11 937   |
| 面记录密度/ $\text{Tbit} \cdot \text{in}^{-2}$                  | $\geq 1$ |



3 热辅助磁存储介质材料

一般认为，热辅助磁记录技术将在磁记录密度提高到 0.39 Tbit/cm<sup>2</sup> (1 Tbit/in<sup>2</sup>) 左右时开始应用于商用产品中。此时记录位的尺寸约为 40 nm × 15 nm，晶粒尺寸约为 5 nm，这

样就要求介质具有很高的磁各向异性性能， $K_u$  约为 1 ~ 2 J/cm<sup>3</sup>。这样，能够用于热辅助磁记录的材料有以下几种：TbFeCo、[Co/Pt]<sub>n</sub>、[Co/Pd]<sub>n</sub>、NdFeB、SmCo、CoPt 和 FePt，表 8.13-3 给出了这些材料的磁性能。

表 8.13-3 高磁各向异性材料的磁性能

| 合金体系    | 材料                                 | $K_u$<br>/10 <sup>7</sup> erg·cm <sup>-3</sup> | $M_s$<br>/emu·cm <sup>-3</sup> | $H_K$<br>/kA·m <sup>-1</sup> | $T_C$<br>/K                                | $D_C$<br>/μm | $D_P$<br>/nm |
|---------|------------------------------------|--|--------------------------------|------------------------------|--|--------------|--------------|
| 钴基合金    | CoCrPt                             | 0.20   | 298                            | 1 090.3                      |  | 0.89         | 10.4         |
|         | Co <sub>3</sub> Pt                 | 2.0  | 1 100                          | 2 864.9                      |  | 0.21         | 4.8          |
|         | CoPt                               | 4.9  | 800                            | 9 788.3                      | 840  | 0.61         | 3.6          |
|         | Co/Pt                              | 1.1  | 1 260*                         | 1 265.3                      |  | 0.12         | 5.9          |
|         | Co/Pd                              | 0.6  | 3 000*                         | 2 785.3                      | 1 250 (Co <sub>80</sub> Pd <sub>20</sub> ) |              |              |
| 铁基合金    | FePd                               | 1.8  | 1 100                          | 2 626.1                      | 760  | 0.20         | 5.0          |
|         | FePt                               | 6.6 ~ 10                                       | 1 140                          | 9 231.3                      | 750  | 0.34         | 3.3 ~ 2.8    |
|         | Fe <sub>3</sub> Pt                 | $K_1 = -0.4$<br>$K_2 = 2$                      | 1 560                          |                              | 400 ~ 430                                  |              |              |
| 稀土过渡族合金 | Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B | 4.6  | 1 270                          | 5 809.3                      | 585  | 0.23         | 3.7          |
|         | SmCo <sub>5</sub>                  | 11 ~ 20  | 910                            | 19 099 ~ 31 832              | 1 000                                      | 0.71 ~ 0.96  | 2.7 ~ 2.2    |
|         | TbFeCo                             | 0.2 ~ 0.7                                      | 100 ~ 400                      |                              | 400 ~ 500                                  |              |              |

注： $K_u$  为磁各向异性常数， $M_s$  为饱和磁化强度， $H_K$  为各项异性场， $T_C$  为居里温度， $D_C$  为单畴临界尺寸， $D_P$  为最小热稳定尺寸。对多层膜 Co/Pt、Co/Pd，所给的饱和磁化强度（\*）为单位 Co 层体积的饱和磁化强度，各向异性场（#）为公式计算值，（+）为实际测量值。

目前，大部分有关热辅助磁记录技术的研究工作都采用单层或双层耦合的稀土过渡族（RE-TM）非晶记录介质，这种介质也是磁光记录介质，在前面章节中已有详细的介绍，本节不作介绍，有兴趣的读者可参阅相关文献。从表 8.13-3 可知，L1<sub>0</sub> 相的 FePt 有序合金薄膜具有很大的磁晶各向异性能（ $K_u = 6 \sim 10 \text{ J/cm}^3$ ），这种材料的最小热稳定晶粒尺寸在 2.8 ~ 3.2 nm 之间，远小于 0.39 Tbit/cm<sup>2</sup> (1 Tbit/in<sup>2</sup>) 所需的 5 nm 的晶粒尺寸，因此成为超高密度记录中很有潜力的介质材料，并且在热辅助磁记录中也受到了极大的关注。

图 8.13-12 给出了 L1<sub>0</sub> 相的 FePt 有序合金的结构，铁原子层和铂原子层交替排列，表现为面心正方结构（fcc），铁、

只有这种有序结构才具有很高的矫顽力，可以用做介质材料。理论计算的结果表明，L1<sub>0</sub> 相的 FePt 有序合金的磁晶各向异性应归结为铁原子和铂原子 d 能带上的电子杂化，以及铂原子大的自旋-轨道耦合，特别在有序合金中，铁单原子层和铂单原子层交替排列使其具有很高的各向异性性能。图 8.13-13 给出了 FePt 合金的相图，在铁、铂等原子比附近，当液态熔液从高温冷却时，首先形成无序结构 A1 相，在 1 548 K 附近将经历一个固体相变，从无序的立方结构变为有序的 L1<sub>0</sub> 相结构。在 750 K 附近发生磁性相变，从顺磁状态变为铁磁状态。

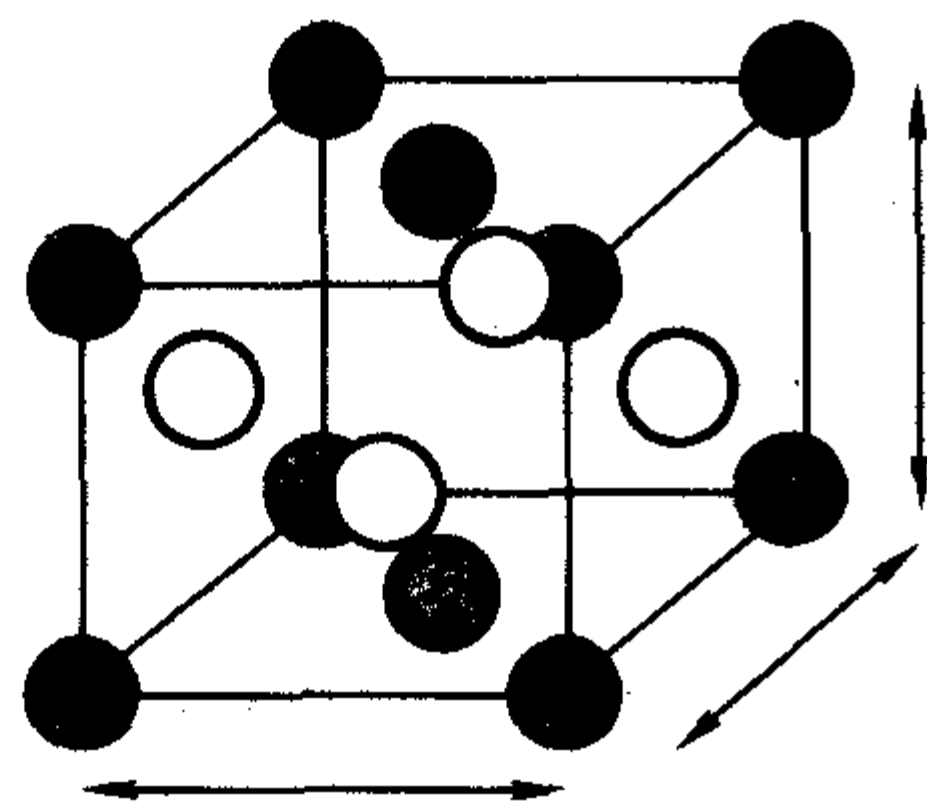


图 8.13-12 L1<sub>0</sub> 相 FePt 有序合金的晶体结构

铂原子交替位于顶点和面心。在这种结构中， $c$  轴方向的晶格常数被压缩， $c = 0.3713 \text{ nm}$ ，比  $a$  轴短， $a = 0.3852 \text{ nm}$ ，两个方向的晶格常数之比  $c/a = 0.964$ 。与此相对应，FePt 还会形成一种原子无序排列的 A1 相，在这种结构中，铁、铂原子随机排列，可以处于任何一个格点上。通常，室温溅射制备的 FePt 合金薄膜是这种无序结构，这种无序结构薄膜表现出软磁性能，不能用于记录介质。通过溅射时基板加热或后续的热处理可以实现 FePt 相从无序到有序的结构转变，

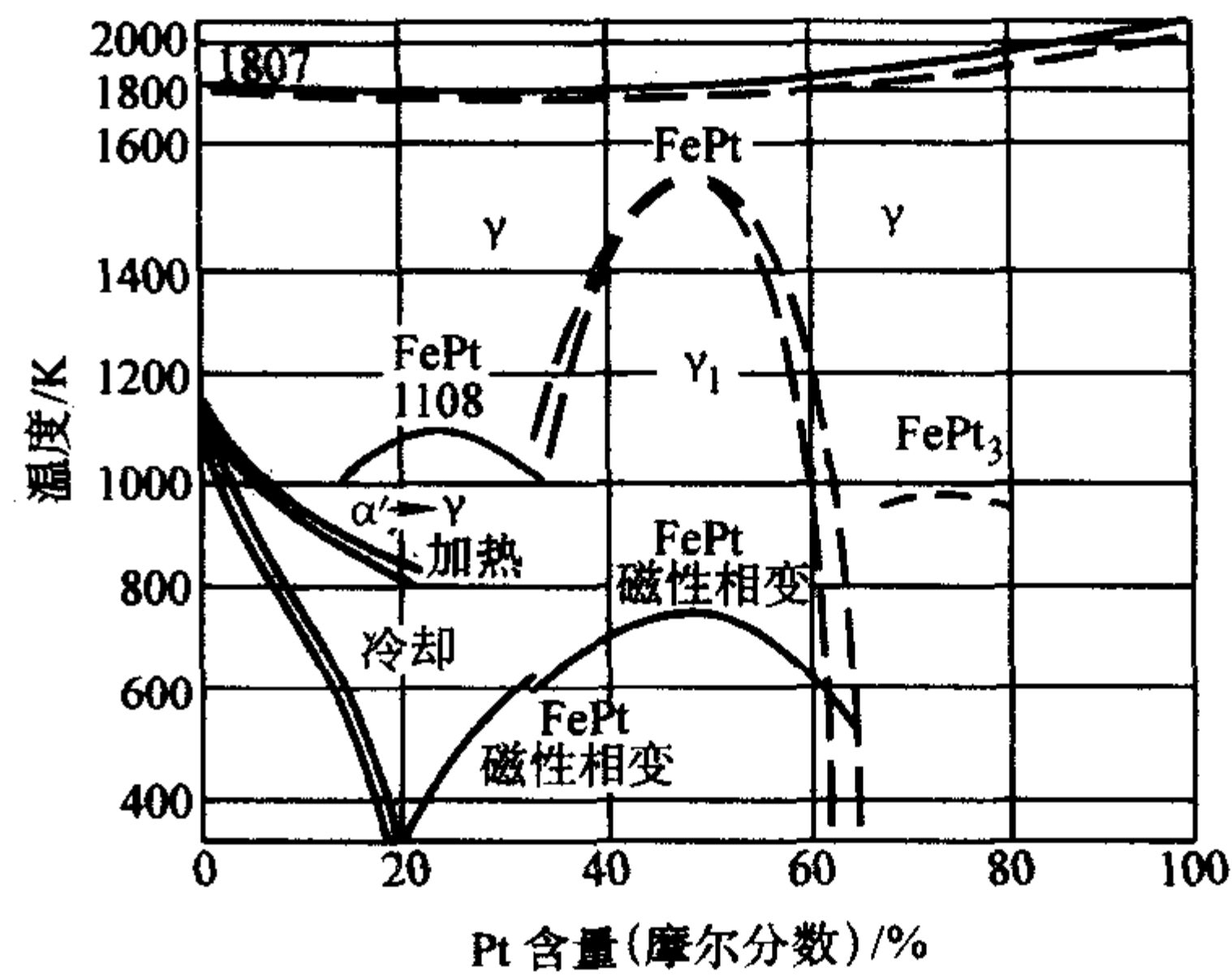


图 8.13-13 FePt 合金的相图

在用 X 射线衍射（XRD）进行材料的结构分析时，L1<sub>0</sub> 相和 A1 相具有很不相同的衍射图样。如图 8.13-14 所示，(002) 是 FePt 面心正方结构的基本峰，在这两种结构中都存在；而 (001) 和 (003) 峰是超晶格峰，只存在于 L1<sub>0</sub> 相结构中。这样，如果在薄膜的 XRD 图谱中找到 (001) 峰，就



可以认为已经有  $L1_0$  有序相形成。通常, 为了比较薄膜中化学有序的程度, 定义化学有序参数  $S$  如下

$$S^2 = \frac{(I_{\text{super}}/I_{\text{fund}})_{\text{obs}}}{(I_{\text{super}}/I_{\text{fund}})_{\text{calc}}} \quad (8.13-5)$$

式中,  $I_{\text{super}}$  为超晶格峰的积分强度;  $I_{\text{fund}}$  为基本峰的积分强度, 分子、分母分别是实测和计算的两峰强度之比。超晶格峰和基本峰的计算可以通过考虑原子比例、原子散射因子、Debye-Waller 修正、Lorentz 极化因子和结构因子得到, 两者的比值为 1.9~2.0。

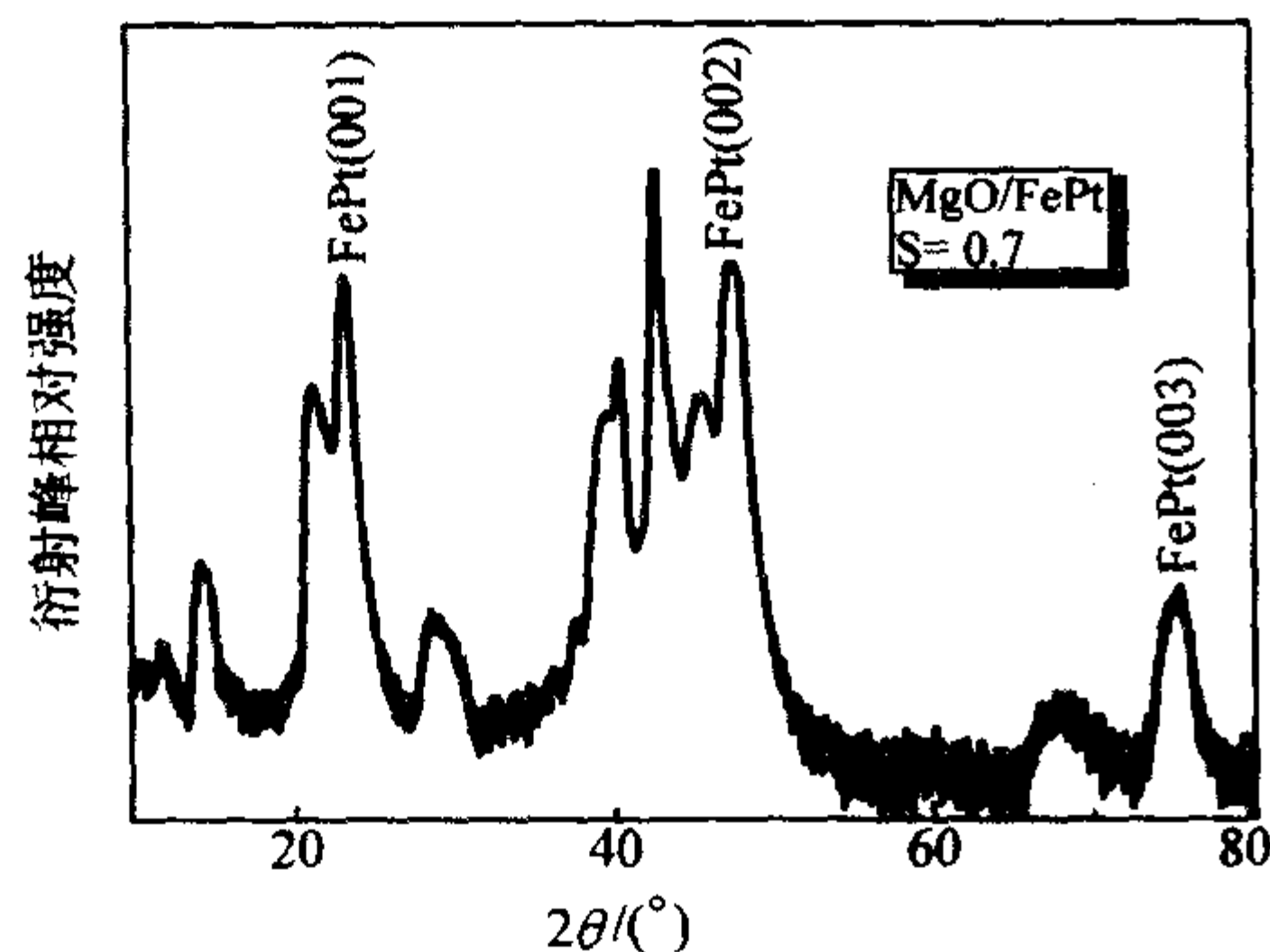


图 8.13-14  $L1_0$  相的 FePt 有序合金薄膜的 X 射线衍射图

$L1_0$  相的 FePt 有序合金具有很大的各向异性场,  $H_k = 9\,231\text{ kA/m}$  (116 kOe), 而材料的矫顽力和各向异性场成正比。因此, FePt 有序合金薄膜具有很大的矫顽力, 4.5 K 时, 矫顽力高达  $8\,356\text{ A/m}$  (105 kOe), 室温时矫顽力也高达  $5\,571\text{ A/m}$  (70 kOe), 远远超过现在硬盘中使用的介质材料。按目前的磁记录理论, 用 FePt 有序合金薄膜作为介质, 可以将过渡区宽度减小到原来的四分之一以下。由于记录密度和读出信号的信噪比都和过渡区有关, 因此减小过渡区的宽度能有效地提高记录密度。

尽管 FePt 有序合金薄膜非常有可能成为超高密度记录介质, 但在其实用化之前, 还需要解决以下四个方面的问题: ①必须大幅度降低无序-有序转变的温度; ②如何使  $L1_0$  相的  $c$  轴垂直于膜面, 从而具有垂直磁晶各向异性; ③通过降低晶粒尺寸、改善尺寸分布和降低记录噪声; ④如何在如此高的矫顽力介质上进行写入。

日本东北大学材料研究所采用直流共溅射的方法制备了  $L1_0$  相的  $\text{Fe}_{52}\text{Pt}_{48}$  有序合金薄膜, (001) 取向的薄膜外延生长在单晶  $\text{MgO}$  (001) 基板上,  $c$  轴垂直于基板表面。系统的本底真空度为  $6.7 \times 10^{-8}\text{ Pa}$ , 溅射时的气压为  $1.06\text{ Pa}$ , 溅射时的基板温度为  $973\text{ K}$ , 保证了  $L1_0$  有序相的形成; 薄膜厚度在  $1 \sim 100\text{ nm}$  之间变化, 溅射速率固定在  $0.1\text{ A/s}$ ; 铁靶的纯度为 99.99%, 铂靶的纯度为 99.9%。薄膜以岛状生长模式在氧化镁基板上外延生长, 当薄膜厚度在  $1\text{ nm}$  时, 晶粒尺寸小于  $5\text{ nm}$  左右, 长高比为 5, 而且尺寸分布范围很宽; 随着膜厚的增加, 晶粒尺寸迅速增大, 在  $20\text{ nm}$  时长高比接近 20; 在  $45\text{ nm}$  时达到颗粒的临界值, 超过  $50\text{ nm}$  后, 颗粒之间开始连接, 并最终形成一个连续膜。图 8.13-15 给出了薄膜的晶粒尺寸随厚度的变化, 从上述结果可知, FePt 晶粒成扁平状, 要减小其晶粒尺寸, 简单有效的途径是降低 FePt 层的厚度。

随着玻璃基板逐渐取代铝基板成为硬盘介质的载体, 为了避免玻璃在高温下软化, 介质材料的制备温度要求小于  $673\text{ K}$ , 远低于前面所提到的 FePt 有序合金薄膜的制备温度。另外, 高的制备或热处理温度将使薄膜的晶粒长大, 不利于提高信噪比。为了降低 FePt 有序合金薄膜无序-有序转变的

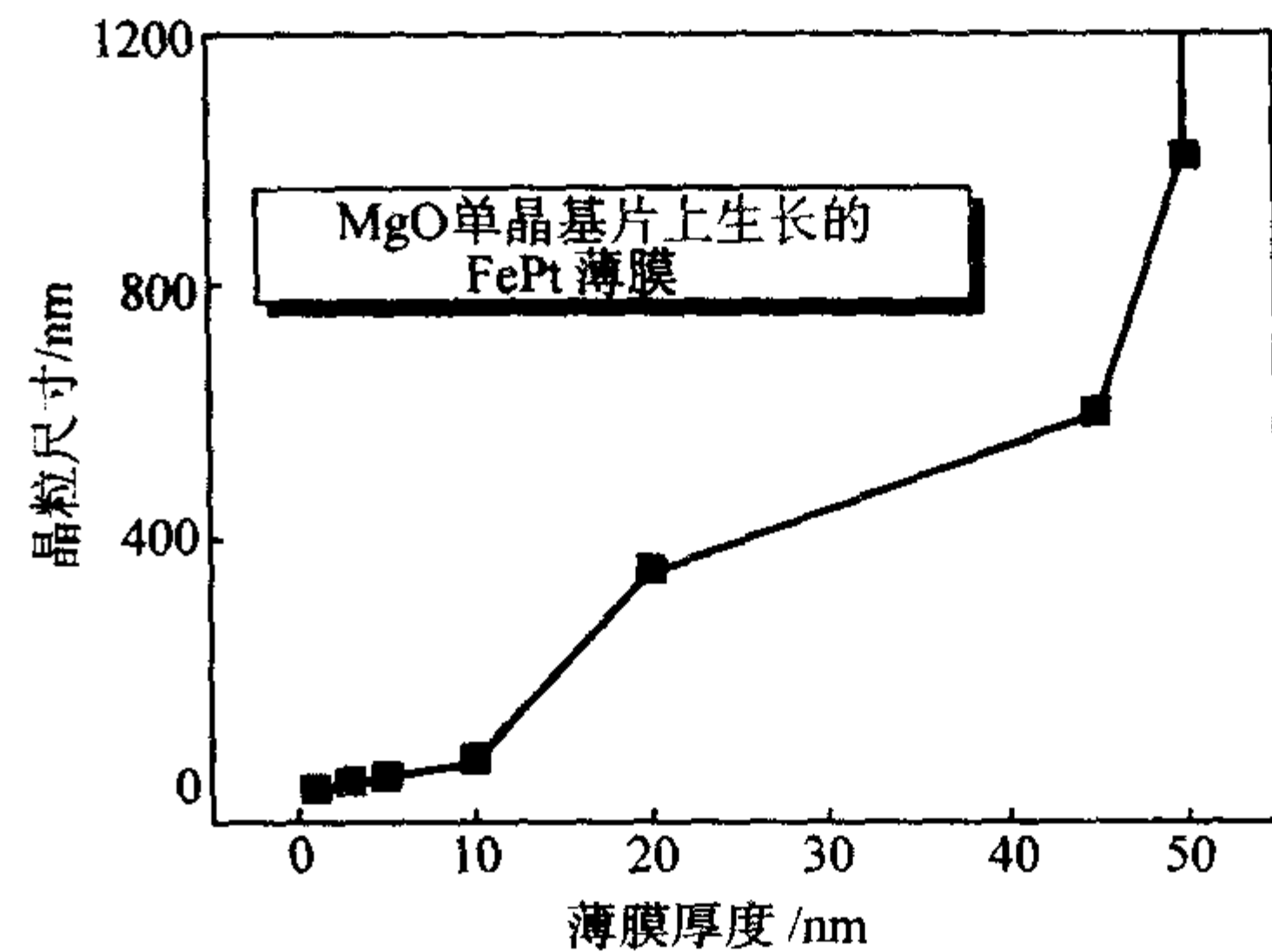


图 8.13-15 外延生长  $L1_0$  相的  $\text{Fe}_{52}\text{Pt}_{48}$  薄膜的晶粒尺寸和薄膜厚度的关系

温度, 现在提出了这样一些方法: ①铁、铂单原子层逐层沉积。通过交替沉积铁和铂单原子层, 人为地制备出有序的结构, 这样可以在  $473\text{ K}$  的基板温度条件下获得很好的  $L1_0$  相结构。②添加第三种元素, 如硼。硼添加到薄膜中后, 一般会进入晶格的填隙位置, 这将改变薄膜的晶格常数。在有序合金薄膜中, 主要改变  $c$  轴的大小, 使其增大, 晶格常数之比  $c/a$  大于纯  $L1_0$  相的有序合金比值; 在后续的热处理过程中, 硼原子从填隙位置出来,  $c$  轴缩短,  $c/a$  随温度增加而下降, 并越过纯  $L1_0$  相有序合金的比值, 这样制备的薄膜具有很好的有序度和高的矫顽力。③提高溅射时的氩气压。当溅射气压为  $50\text{ Pa}$  时, 基板温度在  $623\text{ K}$  时就可以获得高达  $477\text{ kA/m}$  (6 kOe) 的矫顽力, 而矫顽力的增加是和有序度的增加直接相关的。由于高压溅射时薄膜法线方向会产生很大的压缩应力, 为了释放这一应力, 薄膜很容易在较低的温度实现有序化。④增加铂原子的比例有助于降低  $L1_0$  相的有序化温度。在  $L1_0$  相的 FePt 有序合金薄膜中, 铁和铂的比例约为 1:1, 当增加薄膜中的铂含量后, 多余的铂原子将替代薄膜中的铁原子, 导致晶格膨胀, 晶格常数的比值也有很大的变化, 因此, 当基板温度在  $300^\circ\text{C}$  时, 就可以获得较好的有序度 ( $S=0.6$ ) 和高的磁晶各向异性。⑤选择合适的衬底层。如  $\text{CrRu}$ , 也能降低制备 FePt 有序合金薄膜的温度; 将少量  $\text{Ru}$  添加到  $\text{Cr}$  薄膜中, 将增加其晶格常数, 导致  $\text{Cr}$  和 FePt 之间的晶格失配度增加, 有序度得到改善。当  $\text{Ru}$  含量  $x_{\text{Ru}}$  在 9% 时, 薄膜垂直方向的矫顽力最大, 面内的矫顽力最小。选择合适的衬底层还可以降低热处理温度, 如在硅晶片表面先溅射一层铜, 然后再溅射软磁层和 FePt, 在热处理过程中, 由于铜和硅反应生成  $\text{Cu}_3\text{Si}$  的过程中会产生大的应力, 促使 FePt 在较低的温度 ( $700\text{ K}$ ) 下有序化。⑥其他还有一些方法也可以促进薄膜无序-有序转变。如通过添加银层形成多层膜结构, 或者添加银覆盖层。前者通过改变 FePt 的晶格常数来获得高有序度, 后者通过产生缺陷并提高 Fe、Pt 原子的迁移率来提高薄膜的有序化程度。

总之, 溅射原子具有很高的能量, 到达基板后, 仍可以在较大范围内自由扩散, 基板加热有助于这种扩散。如果选择晶格匹配的基板, 人为地制造出层状结构, 使原子在能量耗尽之前进入  $L1_0$  相的格点位置, 就有利于有序相的形成。同时, 如果人为地在薄膜中增加应力, 热处理时应力释放能有效地促进薄膜从无序向有序的转变。

通过溅射制备 FePt 薄膜, 在基板加热或热处理条件下可以获得  $L1_0$  相的有序结构, 但能否获得具有  $c$  轴垂直取向的薄膜则依赖于基板的选择。图 8.13-16 给出了在氧化镁单晶基板和硅基板上生长的 FePt 薄膜的 X 射线衍射图, 在两幅图中都可以观察到 FePt (001) 衍射峰, 表明获得了  $L1_0$  相



的有序结构的薄膜。但在热氧化硅基板上制备的 FePt 有序合金薄膜的择优取向面是 (111) 晶面，而在氧化镁基板获得了具有很好 (001) 面取向的结构。当 FePt 用于记录介质时，通常需要加一软磁衬底层，如果在软磁薄膜上直接制备 FePt 薄膜，难以获得很好的垂直取向。此时可以先溅射一层氧化镁薄膜，这层薄膜有两个作用：一是作为软磁层和硬磁层之间的磁性间隔层，二可作为 FePt 薄膜外延生长的衬底，实验结果表明氧化镁薄膜衬底层具有很好的诱导效果。

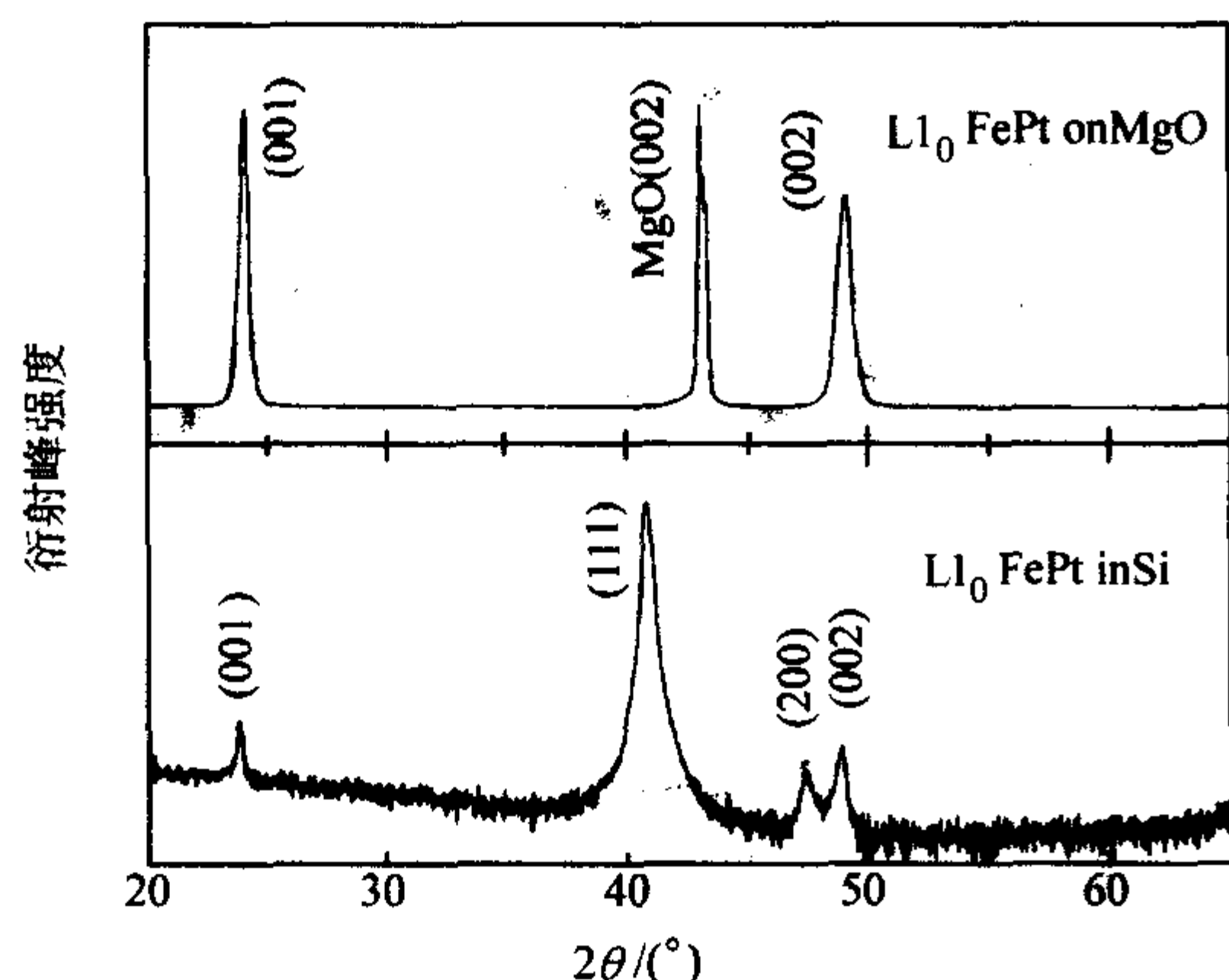


图 8.13-16 基板对 FePt 有序合金薄膜的择优取向的影响

秋田先进技术研究所设计了如图 8.13-17 所示结构的垂直记录介质，研究了四种不同结构的介质的记录特性，这四种介质分别是：①纯 FePt 介质 ( $t = 7.5 \text{ nm}$ )；②畴壁钉扎模式介质 ( $t = 9.5 \text{ nm}$ )；③ (FePt)-MgO 颗粒薄膜 ( $t = 12 \text{ nm}$ )；④ (FePt)-SiO<sub>2</sub> 颗粒薄膜 ( $t = 12 \text{ nm}$ )。第二种介质是通过两步法制备的：在低温 (323 K) 条件下，先制备一层约 2 nm 厚的初始层，然后在其上制备一层约 7.5 nm 厚的记录层 (制备温度为 648 K)，第二层将在第一层上外延生长。这样，第一层的大量缺陷将被引入到第二层，畴壁将被这些缺陷钉扎，可以获得约 80 nm 的磁畴。通过添加约 30% 体积比的非磁性氧化物，可以获得后两种介质，其中 FePt 颗粒的尺寸在 10 nm 左右，磁畴尺寸也在 80 nm 左右。实验结果表明，畴壁钉扎介质和 (FePt)-MgO 颗粒介质具有较好的记录特性。同通常所用 CoCrNbPt 介质相比，FePt 薄膜介质 (畴壁钉扎模式) 具有高得多的信号输出，但噪声也很大；线密度较低时，CoCrNbPt 介质具有更大的信噪比，但当记录密度增加后，FePt 薄膜介质具有比 CoCrNbPt 介质大的信噪比，其再生信号半高值对应的线密度也比后者高近一倍。从再生波形来看，FePt 薄膜介质的转变宽度 ( $T = 22.1 \text{ nm}$ ) 不到 CoCrNbPt 介质 ( $T = 49.5 \text{ nm}$ ) 的一半，而这有利于获得更高的线记录密度。根据模拟结果，转变宽度还会随着介质厚度的减小而减小，减小介质厚度能进一步提高记录密度；而 FePt 薄膜高的磁晶各向异性饱和磁化强度在减小介质厚度上有很大的优势，增加了其应用于超高密度记录的可能性。

|                     |
|---------------------|
| 碳保护膜 3~5nm          |
| FePt 磁介质层 3nm, 12nm |
| MgO 间隔层 1nm         |
| FeSi(100) 软磁衬底层 1nm |
| Cr(100) 衬底层 0~70nm  |
| MgO 种子层 5nm         |
| 基板                  |

图 8.13-17 FePt 基垂直磁记录介质的结构

FePt 有序合金薄膜很高的矫顽力和有限的磁头写入场之间的矛盾使得信息记录成为一个急需考虑的问题。如前所述，热辅助磁记录能够在小磁场下进行信息的写入，因此如何将 FePt 有序合金薄膜介质和热辅助磁记录技术结合起来是磁存储相关科研机构正在研究的重要课题。从表 8.13-4 可知，L1<sub>0</sub> 相的 FePt 有序合金居里点高达 750 K，当温度低于 650 K 时，磁各向异性场随温度升高而下降的速度很慢，小于 7 958 A/m (100 Oe) K；只有当温度高于 650 K 以后，其随温度变化的速度才高于 23 874 A/m (300 Oe) K。也就是说，在升温的初始阶段，薄膜的矫顽力下降很慢，热磁写入难以进行；信息写入必须在很高的温度下才能进行。这样，至少有两个问题需要解决：①如何引入高温热源；②如何解决头盘间的润滑，或者说找到高温下不会分解的润滑剂。另一方面，从目前磁存储工业的技术水平来看，现有的磁光记录技术能够很容易地获得 500 K 左右的加热温度，而且现在硬盘中使用的润滑剂可以使用在 400 K 左右的温度下，因此，通过材料设计来改善 L1<sub>0</sub> 相的 FePt 有序合金薄膜磁晶各向异性场的温度特性是转为可行的方案。

IBM 公司首先将 Ni 原子掺杂进入 FePt 薄膜中，Ni 掺杂后，将替代 Fe 原子形成 (FeNi)-Pt 合金薄膜。由于 Ni 原子 (0.124 6 nm) 的尺寸小于 Fe 原子 (0.126 nm) 的尺寸，少量 Ni 替代 Fe 后 ( $x\% \leq 30\%$ )，薄膜的晶格常数随 Ni 含量的增加而减小，但仍然可以形成 L1<sub>0</sub> 相的有序结构，有序度在 0.9 左右；当超过 40% 的镍掺杂进入铁晶格后，由于 NiPt 和 FePt 不同的有序化温度，将导致长程有序结构在制备过程中被破坏，导致完全的无序化。

表 8.13-4 L1<sub>0</sub> 相 (Fe<sub>95-x</sub>Ni<sub>x</sub>)Pt<sub>5</sub> 有序合金薄膜的磁性能

| Ni 含量<br>(摩尔分<br>数) / % | $M_s$ / emu<br>· cm <sup>-3</sup> | $K_1$<br>/ J · cm <sup>-3</sup> | $H_{K,RT}$<br>/ kA · m <sup>-1</sup> | $T_C$<br>/ K | $dH_K/dT _{H_K=800 \text{ kA/m}}$<br>/ kA · (m · K) <sup>-1</sup> |
|-------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|--------------|---|
| 0                       | 1 125                             | 4.6                             | 6 560                                | 770          | —   |
| 5                       | 1 110                             | 4.4                             | 6 320                                | 750          | —   |
| 10                      | 1 100                             | 4.0                             | 5 840                                | 690          | 72  |
| 15                      | 990                               | 2.6                             | 4 240                                | 650          | 17.6  |
| 20                      | 900                               | 1.8                             | 3 200                                | 580          | 16  |
| 30                      | 795                               | 1.3                             | 2 640                                | 490          | 7.2   |

注：Ni 掺杂量  $x_{Ni}$  在 5% 以下时，没有实测的磁各向异性随温度的变化值。

如表 8.13-4 所示，随着 Ni 含量的增加，薄膜的磁晶各向异性常数和饱和磁化强度都逐渐降低。由于磁晶各向异性常数以较快的速度降低，磁各向异性场随掺杂逐渐降低；与此同时，薄膜的居里温度也随着 Ni 含量的增加而降低。表中还给出了磁各向异性场在 1 796 kA/m (10 kOe) 时，其随温度的变化率随 Ni 掺杂量的增加而迅速减小。实验结果还显示，伴随材料的居里温度随镍含量的增加而下降，热辅助磁记录所需要的温度也大幅度下降。图 8.13-18 给出了 FePt 基合金薄膜磁性能随温度的变化：① Fe<sub>95</sub>Pt<sub>5</sub> 有序合金薄膜的磁晶各向异性常数  $K_1$  和饱和膜磁化强度  $M_s$  随温度的变化；②不同 Ni 掺杂的情况下，合金薄膜的磁各向异性场  $H_K$  随温度的变化。假设已知的磁头写入场强度为 796 kA/m (10 kOe)，如图 8.13-8 中虚线所示，对应于不掺杂的 FePt 薄膜，写入温度必须高于 750 K，当 Ni 含量  $x_{Ni}$  为 15% 时，写入温度降到 620 K 左右，继续增加 Ni 含量  $x_{Ni}$  到 30%，则写



入温度降低到 420 K 左右, 基本能适应现有技术的要求。

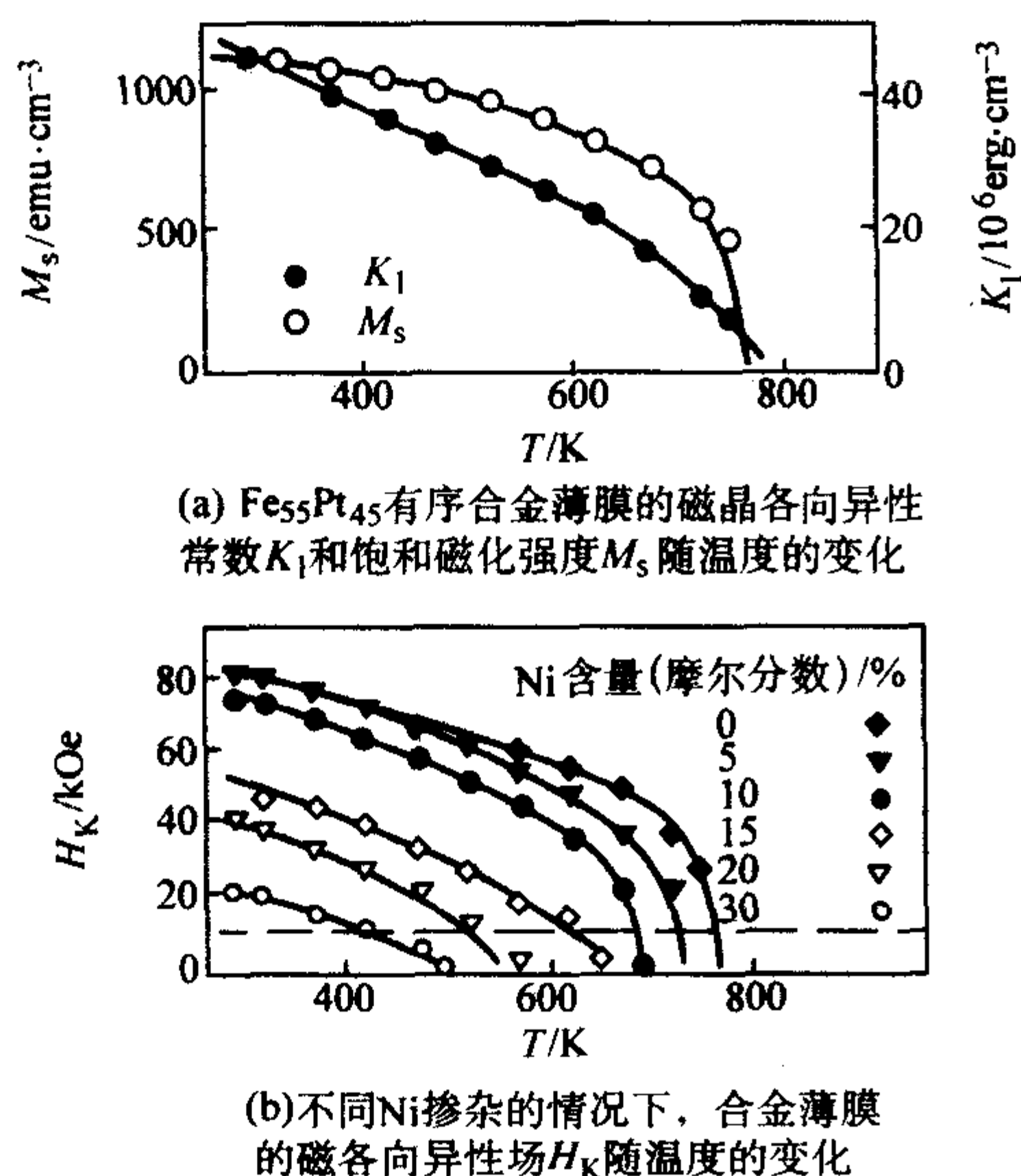


图 8.13-18 FePt 基合金薄膜的磁性能随温度的变化  
10e = 80 A/m

掺杂的方法虽然可以降低介质的写入温度, 但也会使介质材料的磁晶各向异性性能大幅度降低, 显然不利于记录密度的进一步提高, 交换弹性薄膜 FeRh/FePt 的提出给出了另一种介质设计方案。FeRh 是一种很特别的材料, 在低温下表现出反铁磁性, 磁化强度很小。当温度升高超过某一值 (370 K) 后, 这种材料会发生反铁磁到铁磁的转变, 此时, 薄膜的饱和磁化强度迅速增加, 高达  $1270 \text{ emu/cm}^3$ , 但磁晶各向异性性能很小, 矫顽力小于  $7958 \text{ A/m}$  ( $100 \text{ Oe}$ ), 表现出软磁特性; 随着温度的继续增加, 饱和磁化强度逐渐减小, 在 750 K 左右到达居里点。如果在 FeRh 中添加少量的 Ir, 可以改变薄膜的反铁磁-铁磁转变温度, 如  $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{49}\text{Ir}_3$  薄膜的转变温度为 485 K 左右。在转变温度以上, 双层薄膜 FeRh/FePt 构成一个交换弹性耦合体系 (exchange spring system)。按照交换弹性耦合的模型, 没有加磁场前, 在硬磁层的作用下, 软磁层和硬磁层的磁化强度平行排列; 在外场作用下, 软磁层将首先发生磁化翻转, 偏离原来的方向, 但在硬磁层没有翻转之前 (外加磁场小于翻转临界场), 这个转动过程是可逆的, 外场去掉后, 软磁层将回到原来的方向。由于两层薄膜之间的交换耦合作用, 软磁层的翻转最终将带动硬磁层的翻转, 双层薄膜的临界场  $H_0$  可用下式表示

$$H_0 = \frac{K_{u,\text{FePt}} t_{\text{FePt}} + K_{u,\text{FeRh}} t_{\text{FeRh}}}{M_{s,\text{FePt}} t_{\text{FePt}} + M_{s,\text{FeRh}} t_{\text{FeRh}}} \quad (8.13-6)$$

$$\approx \frac{K_{u,\text{FePt}} t_{\text{FePt}}}{M_{s,\text{FePt}} t_{\text{FePt}} + M_{s,\text{FeRh}} t_{\text{FeRh}}}$$

式中,  $K_u$  为薄膜的磁晶各向异性常数;  $t$  为薄膜的厚度;  $M_s$  为薄膜的饱和磁化强度。由于 FeRh 的磁各向异性常数远小于 FePt, 所以等式分子上的各向异性性能仅由 FePt 决定; 而 FeRh 具有和 FePt 相当的饱和磁化强度, 分母的总磁矩等于两层薄膜磁矩之和, 分子不变, 而分母增加, 两者的比值将减小。也就是说, 在反铁磁-铁磁转变温度以下, 双层耦合薄膜表现为纯 FePt 薄膜的临界场; 当温度超过转变温度后, 由于 FeRh 也具有很高的磁化强度, 使得耦合薄膜的临界场大幅度降低, 实验结果如图 8.13-19 所示。在室温时,  $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{49}\text{Ir}_3$  (125 nm) /  $\text{Fe}_{52}\text{Pt}_{48}$  (25 nm) 双层耦合薄膜的矫顽力接近  $636.6 \text{ kA/m}$  ( $8 \text{ kOe}$ ); 当温度升高到 400 K 以上时, 薄膜的矫顽力开始下降, 并在温度超过 FeRhIr 的转变温度后

迅速下降到  $179.6 \text{ kA/m}$  ( $1 \text{ kOe}$ ) 左右。也就是说, 选择适当的反铁磁-铁磁转变温度, 使其高于信息保存的温度, 这样, 在信息保存时, FeRhIr 薄膜是反铁磁的, 记录信息的稳定性取决于高磁晶各向异性的 FePt 薄膜; 而信息写入时, 将温度升高到转变温度以上, FeRhIr 增加的磁矩能有效地帮助 FePt 薄膜的磁化翻转, 即使使用现在商用硬盘的磁头, 也能很轻易地写入。

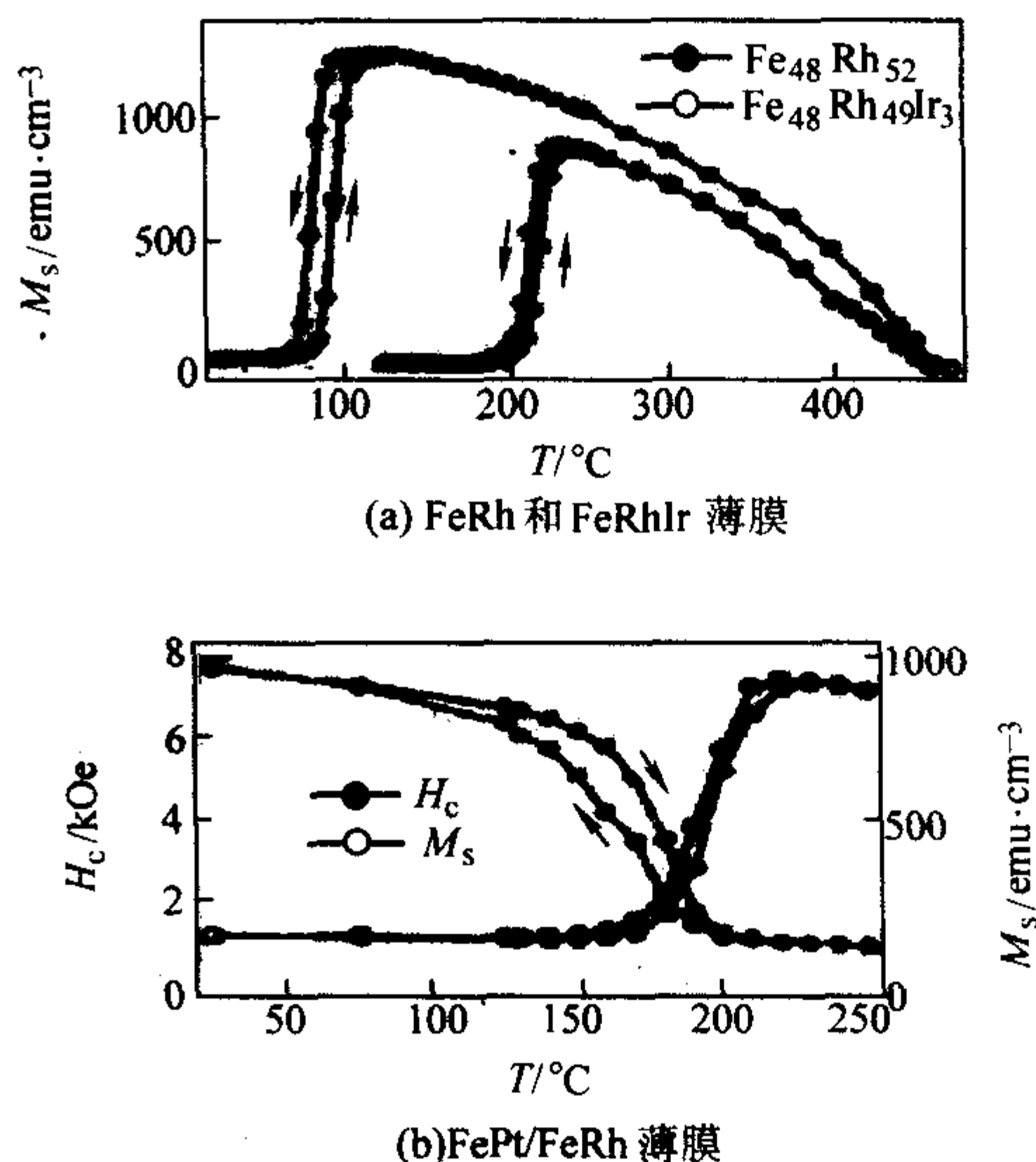


图 8.13-19 FeRh 和 FeRhIr 薄膜的饱和磁化强度  $M_s$  随温度的变化 (a) 以及 FePt/FeRh 薄膜的饱和磁化强度  $M_s$  和矫顽力  $H_c$  随温度的变化 (b)

综上所述, 热辅助磁记录技术目前还处于试验研究阶段, 记录系统的架构还没有确立, 因此介质的研究也还处于探索之中。一般认为, 稀土过渡族非合金薄膜是很好的热辅助磁记录介质, 但由于这项技术的目标是  $0.39 \text{ Tbit/cm}^2$  ( $1 \text{ Tbit/in}^2$ ) 以上的记录密度, 稀土过渡族薄膜能否满足超高密度的要求还有待于进一步研究。L1<sub>0</sub> 相的有序合金薄膜类材料是另一个研究重点, 它们具有很高的磁晶各向异性性能, 能满足超高密度记录时的热稳定性要求, 但其矫顽力和磁晶各向异性常数的温度特性仍有待改善。当然, 记录介质材料和结构的确定, 必须综合考虑薄膜的磁性能、热性能, 如果采用激光加热的话, 还必须考虑薄膜和光之间的能量传递; 此外, 散热也是一个必须考虑的问题, 从上节我们知道, 良好的散热能改善记录位磁畴结构, 提高记录密度。

#### 4 热辅助磁存储磁头设计

热辅助磁记录技术验证过程中使用的记录装置总是将加热部件——光头或热探针和产生记录磁场的部件——磁头或线圈分别放置在磁盘的两边, 通过粗调和微调逐步将两者对准, 然后在预备的盘片上产生记录。从图 8.13-7 可以看到, 加热光斑和磁头缝隙的相对位置的微小改变将导致很不相同的记录图案, 当不同模式的记录磁畴被记录下来了以后, 过渡区结构也会因为相邻记录畴的不同而不同, 很自然, 磁盘表面的散磁场分布也会大不相同。采用垂直磁记录的单极磁头, 只存在一个方向的磁场, 情况会有很大改善, 但光斑和磁头缝隙不在同一点会导致磁化翻转的不完全。对于读出信号检测而言, 这两种情况都将增加信息读出的难度, 造成误读或漏读, 增加误码率, 最终不能使用。解决这一问题的方法有以下几种: ①固定磁头和加热光斑的位置, 产生一样的磁化图案; ②光斑尺寸大于记录磁畴尺寸, 信息记录由磁头



决定；③加热点小于磁场分布区域，信息记录由加热点决定，如磁光记录。

在②③两种解决方案中，光斑产生的温度场分布，或者外加磁场分布大于磁记录位的大小，就必然会对相邻记录位或者相邻记录道产生影响。对于②的情形，相邻位温度的升高将增加热扰动，而对于③的情形，外加反方向的磁场将降低相邻位的势垒，减小了记录位对热扰动的抗干扰能力，这两种情形都不利于信息的长期保存。图 8.13-20 给出了外场作用下、具有单轴各向异性的单畴颗粒的能量随角度的变化，可见有两个由磁各向异性能和静磁能决定的能量极小值，中间有一势垒隔开，势垒的高度随外加磁场而变化，颗粒的磁化强度方向处于这两个值之间的一个。当沿磁化强度的反方向加磁场时，该方向的势垒降低，在热扰动的作用下，部分单畴颗粒将获得足够的能量越过势垒，使磁化强度方向发生翻转。这种越过势垒的翻转是相互的，只是概率不同，通常是从高能态到低能态的几率大，最终将导致磁化翻转，降低记录位的磁化强度。具体可用以下的一组公式来说明

$$E_B(H_{\text{eff}}, \Phi) \cong KV \left[ 1 \mp \frac{|H_{\text{eff}}|}{H_0(\Phi)} \right]^m \quad (8.13-7)$$

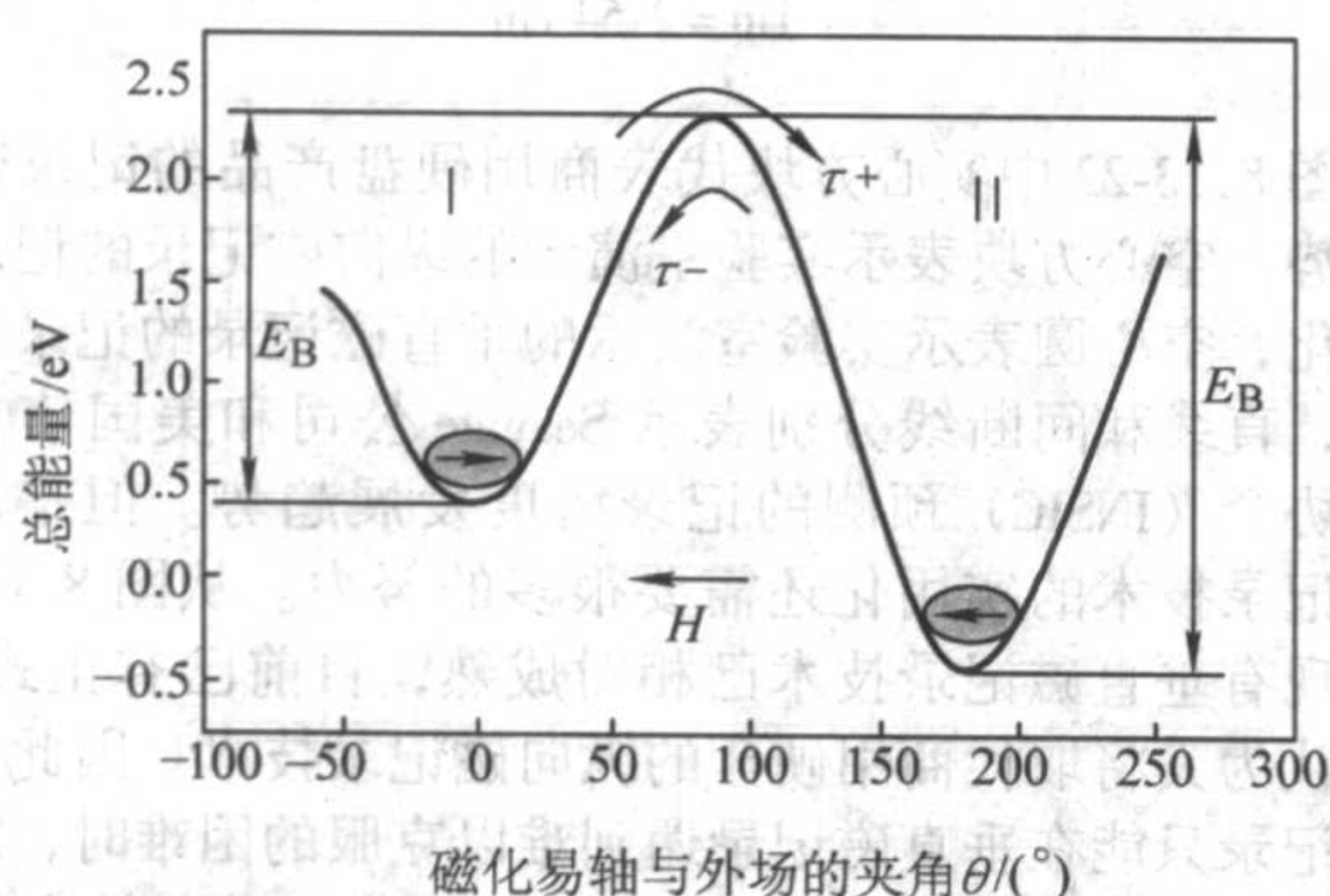


图 8.13-20 外场作用下单畴颗粒的总能量随角度的变化

$$\tau_{\pm}^{-1}(T, H) = f_0 \exp(-E_B^{\pm}(H)/kT) \quad (8.13-8)$$

$$P(t, T, H) = \frac{\tau}{\tau_{-}} + (1 - \frac{\tau}{\tau_{-}}) \exp[-t/\tau(t, H)] \quad (8.13-9)$$

$$M(t, T, H) = M_0 [2P(t, T, H) - 1] \quad (8.13-10)$$

式中， $E_B(H_{\text{eff}}, \theta)$  为磁化翻转势垒； $\Phi$  为记录位磁化方向和写入场之间的夹角； $H_{\text{eff}}$  为有效的写入场，包括磁头场、退磁场； $H_0(\theta)$  为介质材料的临界场； $K$  为材料的磁各向异性常数； $V$  为记录位体积； $m$  为随角度  $\theta$  变化的参数； $\tau(T, H)$  为磁化翻转的时间常数； $t$  为记录或存储时间； $f_0$  为热扰动的频率； $k$  为玻耳兹曼常数； $T$  为磁化翻转温度，在温度为  $T$ 、写入场为  $H_{\text{eff}}$  时，经过时间  $t$  后，发生磁化翻转的几率为  $P(t, T, H_{\text{eff}})$ ，此时记录位的磁化强度为  $M(t, T, H_{\text{eff}})$ 。分析以上公式可知，加热或加磁场都使磁化翻转的几率升高，导致记录位磁化强度的减小，信息不能有效地读出。因此，采用同等大小的磁头缝隙和加热点尺寸才能充分发挥热辅助磁记录的优点，既利于写入，又便于保存。但是，在  $0.39 \text{ Tbit/cm}^2$  ( $1 \text{ Tbit/in}^2$ ) 的超高密度记录中，记录磁畴沿磁道方向的位宽度约为  $15 \text{ nm}$ ，垂直方向的道宽度约为  $50 \text{ nm}$ ，并且要求磁头和磁道偏移的距离小于位宽。在如此微小的记录区域，以及如此高精度的记录磁头定位的条件下，还要使光斑和磁头保持相对位置不变，这对硬盘的机械伺服系统提出了极高的要求。于是，集成磁头的概念被提了出来，将波导透镜，连同薄膜写入磁头、GMR 读头集成在一起，透镜位于垂直磁记录头的单极和磁回路极之间。

通过光纤或波导将光引入到透镜中，并聚焦在介质上，对介质加热，实现热辅助磁记录的写入。

对于宽度远远大于厚度的二维波导而言，当包层的体折射率小于芯层的折射率时，光被限制在芯层中传播。此时，波导内的场分布为满足 Maxwell 方程的解，场传播被用允许的模式来描述，而各种模式的传播决定于波导的材料和芯层的厚度。在芯层内，每个模式都可以描述为一个强度随厚度变化的平面波，而且，每个模式在介质中传播的折射率可用模指数来代替。利用模指数对包层厚度的依赖则可以制备出二维的波导透镜。聚焦仅仅发生在波导的平面内，焦平面的光斑尺寸由波导透镜的衍射极限和芯层的厚度决定。

图 8.13-21 表示一个简单的  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$  模指数透镜和模拟的 TE 电场。图 8.13-21 (c) 中上方的  $\text{SiO}_2$  包层没有显示，能够看清楚  $\text{SiN}_x$  芯层和透镜，这种透镜形状可以保证光程一致。芯层的厚度为  $100 \text{ nm}$ ，到透镜处是  $400 \text{ nm}$ ，使得基模在两端传播的模指数差最大。对于这个设计，半高全宽 ( $d_{\text{FWHM}}$ ) 可以由下式给出

$$d_{\text{FWHM}} = \frac{\lambda}{2.25 n_{\text{lens}} \sin\left(\frac{\pi}{2} - \arcsin\left(\frac{n_{\text{guide}}}{n_{\text{lens}}}\right)\right)} \quad (8.13-11)$$

由于  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$  波导对于蓝光透明，如果波长  $\lambda$  为  $488 \text{ nm}$ ， $n_{\text{guide}} = 1.8$ ， $n_{\text{lens}} = 2.05$ ，则由衍射极限限制的光斑半高全宽为  $221 \text{ nm}$ 。图 8.13-21 (d) 是焦平面处的光斑，最窄的尺寸由上式决定，而较长的尺寸接近波导的厚度，外加一部分瞬逝场影响下的增宽。

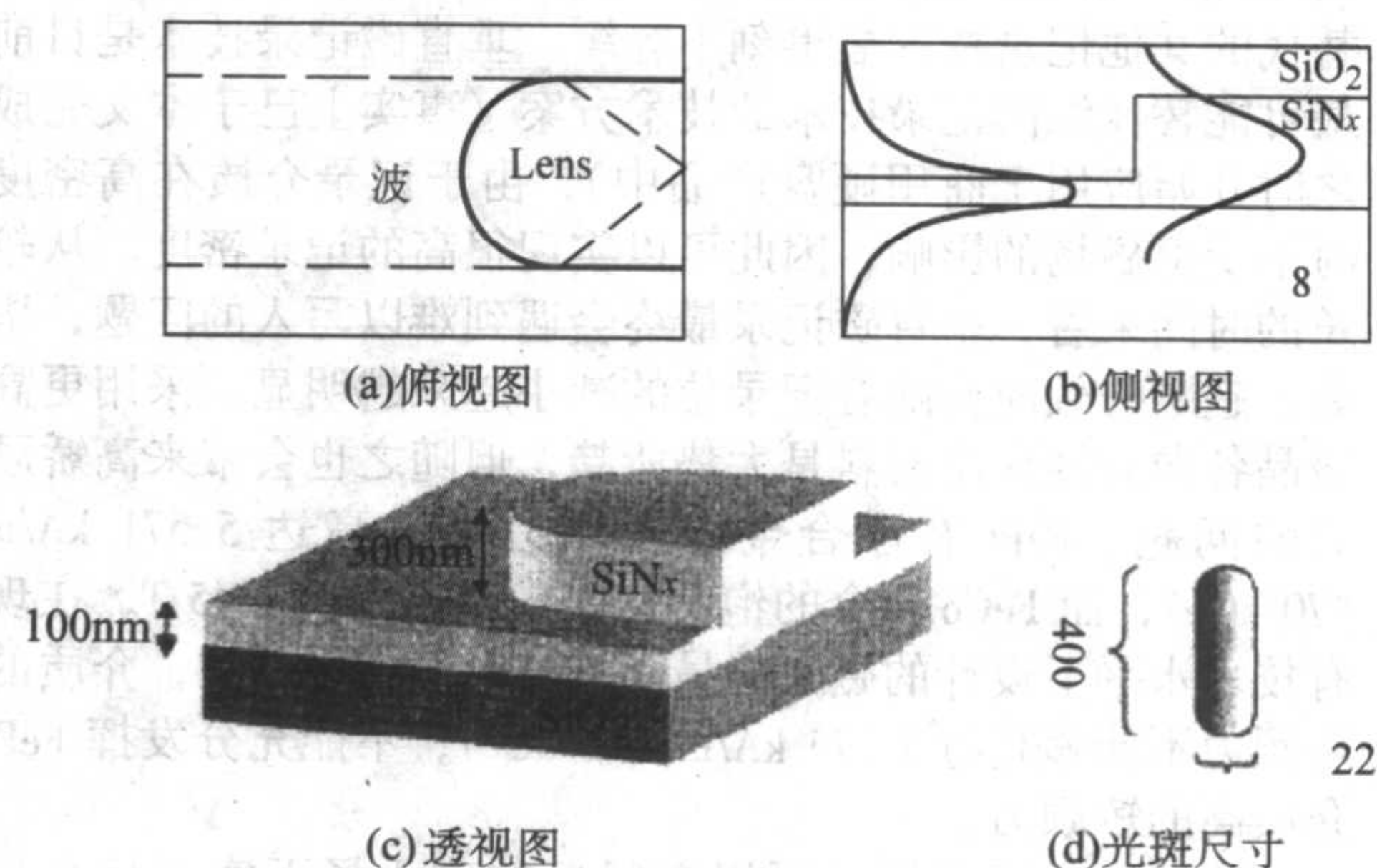


图 8.13-21 模数波导透镜

(a) 模数波导透镜的俯视图；(b) 模数波导透镜的侧视图，它给出了数值求解麦克斯韦方程组所得到的电场分量；(c) 模数波导透镜的透视图，为了能够看清楚  $\text{SiN}_x$  芯层和透镜，上方的  $\text{SiO}_2$  包层被去掉了；(d) 焦平面的光斑尺寸

当在近场工作时，波导和介质之间的瞬逝场耦合允许波导透镜焦平面处形成的小光斑可以有效地被复制到存储介质的表面。进一步优化透镜的设计或者使用不同的材料，可以进一步减小光斑的衍射极限以及磁道的宽度。并且通过光刻工艺可以设计出数值孔径接近透镜的模指数的波导透镜，于是半高全宽可以简化为下式

$$d_{\text{FWHM}} = \frac{\lambda}{2.25 n_{\text{lens}}} \quad (8.13-12)$$

使用高折射率材料，如  $\text{ZnS}$  ( $n = 2.35$ ) 或者  $\text{TeO}_2$  ( $n = 2.6$ ) 制作波导，衍射极限分别可以达到直径约为  $90 \text{ nm}$  和



80 nm。由于从光斑加热到磁矩反转磁化之间的时间延迟会使介质冷却，应该能进一步地减小磁道的宽度。而且，借用一些已经成熟的光存储技术，光斑的热分布以及磁道宽度，也可能进一步减小。

如在波导透镜下面再放置一个光学孔径，可以使出射光斑尺寸进一步减小。但传统的方形孔径设计在孔径尺寸急剧缩小的情况下功率输出太低。卡耐基大学 (CMU) 的研究人员设计提出了一种新型的光学孔径设计——C形孔径 (亦称 ridge waveguide)。在金属层上刻出一个具有一定深度的C形，理论计算表明，入射的光场会被会聚到间隙处的突出部分 (脊)；同时，间隙两旁的大片空白面积 (臂) 也接受光的照射进行功率传输，所以输出功率较高。问题的关键是，光场在脊处出射会聚情况好不好？以及如何实现小光斑？一个可以实现的方法是在一个边发射激光器的出射面镀一层 Al，然后用 FIB 在 Al 上刻出 C 形孔径，露出覆盖层下的有源层。在 CMU 的实验中，脊型波导的，空隙面积有  $80\text{ nm} \times 80\text{ nm}$ ，金属层厚度为 50 nm， $x$  偏振的入射光沿  $z$  方向传播。如预期所示，大部分光场集中在脊的下方，少部分分布到臂的区域。并且，对应于不同的入射角，最后传输的功率有很大的区别，在入射角度满足表面等离子体共振条件时，功率传输效率最高，是非共振情况的 15 倍。光斑的半高全宽在沿着脊宽度方向为 90 nm，沿另一个方向为 70 nm。

## 5 总结和展望

尽管采用反铁磁交换耦合记录介质 (AFC) 和预格式化的盘片结构可以进一步提高纵向磁记录技术的面密度，但商用硬盘所采用的这种技术已接近其超顺磁极限，因此寻找可替代的其他记录技术显得刻不容缓。垂直磁记录技术是目前最可能替代纵向记录技术的技术方案 (事实上已于本文完成之时开始应用于商用硬盘产品中)，由于记录介质在高密度时不受退磁场的影响，因此可以实现很高的记录密度。从较长的时间来看，垂直磁记录最终会遇到难以写入的问题，毕竟，超顺磁效应会随着记录位的减小越来越明显，采用更高磁晶各向异性介质材料是大势所趋，但随之也会带来高矫顽力的问题。FePt 有序合金的矫顽力可以高达 5 571 kA/m (70 kOe)，而 FeCo 合金的饱和磁感应强度约为 2.45 T，在现有技术水平下设计的磁头的最大缝隙磁场约 19 kOe，介质的矫顽力不能够超过 1 273 kA/m (16 kOe)，不能充分发挥 FePt 介质高的矫顽力。

热辅助磁记录技术可以在很低的磁头场下实现信息记录，能够解决高矫顽力材料记录的问题。这样，采用具有很

高磁晶各向异性的材料作为介质，可以同时解决信息记录和保存的问题，因此成为超高密度磁记录的最可行方案。图 8.13-22 预测这样一种趋势，热辅助磁记录技术和其他技术的组合将成为最终的磁记录技术，获得超过  $3.94\text{ Tbit/cm}^2$  ( $10\text{ Tbit/in}^2$ ) 的记录密度。

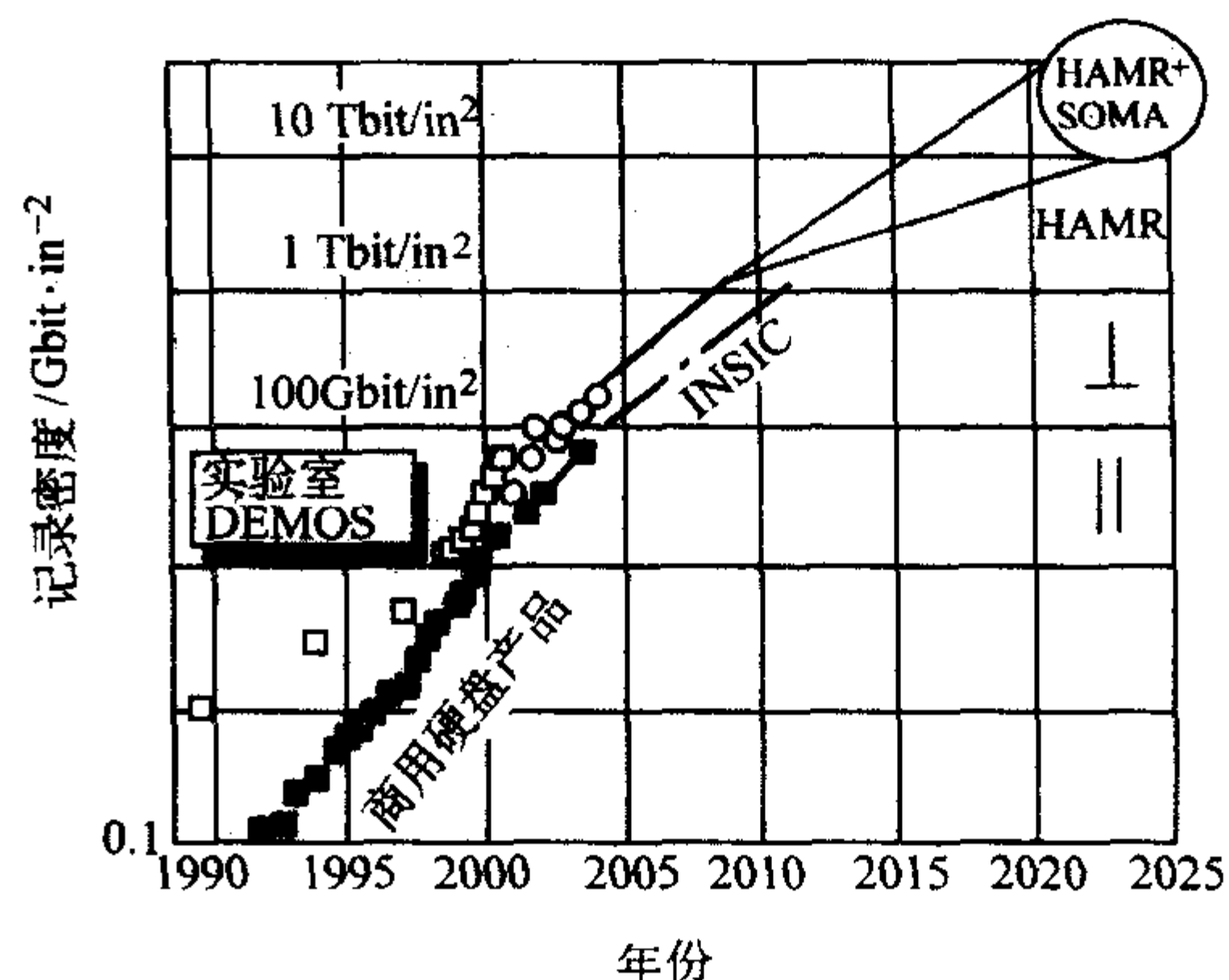


图 8.13-22 实际和预测的磁记录面密度与时间的关系  
 $1\text{ in} = 2.54\text{ cm}$

图 8.13-22 中实心方块代表商用硬盘产品的记录密度发展趋势，空心方块表示实验室演示的纵向磁记录的记录密度的变化，空心圆表示实验室演示的垂直磁记录的记录密度的变化，直线和间断线分别表示 Seagate 公司和美国信息存储工业协会 (INSIC) 预测的记录密度发展趋势。但是，热辅助磁记录技术的实用化还需要很多的努力。从图 8.13-22 知道，现有垂直磁记录技术已相对成熟，目前已有正式产品，一般认为其将取代商用硬盘的纵向磁记录技术。因此，热辅助磁记录只能在垂直磁记录遇到难以克服的困难时，或者表现出特别优异的性能时，才能大规模进入磁存储商用产品中。也就是说，热辅助磁记录技术应用的目标是超高记录密度，高于  $0.39\text{ Tbit/cm}^2$  ( $1\text{ Tbit/in}^2$ ) 的记录密度。从前面的讨论我们已经看到，集成磁头的设计、光能 (或热能) 的引入、介质的设计、头盘界面等问题都需要解决，这就需要集中大量的人力、物力和财力去解决这些问题。到目前为止，还没有文献报道这种技术的动态演示。作者相信，在这些问题解决了之后，热辅助磁记录必然能广泛应用于硬盘中，在信息存储和消费电子领域大有作为。

编写：马 斌 (复旦大学)  
金庆原 (复旦大学)



# 第 14 章 非易失性存储材料

近年来，随着消费性电子产品的飞速发展，尤其是便携式电子产品市场的快速增长，使得传统的磁式和光电式存储器件无法满足市场对其轻、薄、小的要求。在目前已有的多种半导体存储技术中，主要可以分为常规的易失性（volatile）存储技术和非易失性（non-volatile）存储技术两种。所谓易失与非易失的差别就在于易失性存储器在外加电场消失后，存储的数据便随之消失，而非易失性存储器在同样情况下，仍然能够将数据完整地保存下来。经过相当一段时间的发展，易失性存储技术（如 SRAM，static random access memory 和 DRAM，dynamic random access memory）已较为成熟，也是目前的主流存储技术。而非易失性存储器技术包括过去的掩膜 ROM（read-only memory）和 EPROM（erasable programmable read-only memory）、EEPROM（electrically erasable programmable read-only memory）、近来迅速崛起的快闪（Flash）存储器以及新兴的相变随机存储器（OUM，ovonics unified memory）、磁阻随机存储器（MRAM，magnetoresistance random access memory）与铁电随机存储器（FeRAM，ferroelectric random access memory）等。近来对于 OUM、MRAM 和 FeRAM 这三类非易失性随机存储器实用化的研究开发表明，这三类存储技术都有望满足新一代存储器对低成本、低功耗、高读写速度、高寿命和非易失性的要求。

接下来，本章在简单介绍三种新兴非易失性半导体存储器 OUM，MRAM 和 FeRAM 的存储原理和器件结构的基础上，主要从材料研究的角度，分别详细介绍了相变材料、磁阻材料和铁电材料作为非易失性半导体存储器件中的记录介质的研究历程和最新进展，同时也指出了它们在将来信息存储领域应用中的发展趋势、面临的挑战和可能的解决途径。

## 1 相变随机存储材料

以相变型半导体材料作为存储介质的相变型随机存储器（PC-RAM，phase change random access memory）是基于 Ovshinsky 在 20 世纪 60 年代末提出的奥弗辛斯基电子效应的基础上建立起来的。由于在该研究中所采用的相变半导体材料多为硫系化合物，所以也称为硫系化合物随机存储器（C-RAM，Chalcogenide random access memory）。1968 年 Ovshinsky 在《物理评论快报》上发表了第一篇关于相转变的论文，创立了非晶体半导体学，一年以后，他首次描述了基于相变理论的光存储器。考虑到相变型随机存储器的原理是基于奥弗辛斯基效应，因此该类存储器又被命名为奥弗辛斯基电效应统一存储器（OUM，Ovonics unified memory）。

OUM 的关键材料是硫系化合物合金材料，其特点是对它施加一个电脉冲或采用一束激光加热时，可以使材料在非晶态与多晶态之间发生可逆相变。伴随着材料结构中相的转变，材料的光学和电学等性能也随之发生变化，在处于非晶态时相变材料呈现出高电阻（低反射率），处于多晶态时呈现出低电阻（高反射率），其间电阻的变化幅度可达几个数量级，这样依靠在相变材料两个态之间的切换实现信息的存储。硫系化合物光学性能的可逆变化特性已成功地应用于 CD-RW（compact disk rewritable）、DVD ± RW（digital versatile disk rewritable）、DVD-RAM（digital versatile disk random access memory）和 HD-DVD（high-density digital versatile disk）等系列可擦重写相变光盘。虽然，利用相变材料电学性能变化的 OUM 存储器技术提出得也很早，但由于制备技术和工艺的限制，在相当长的一段时间内，相变材料只有在较强电场作

用下才能发生相变，这极大地限制了其实用化的进程。随着纳米制备技术与工艺的发展，器件中材料的尺寸可以缩小到纳米量级，材料的性能也随之发生了巨大变化，材料发生相变所需的电压和功耗都得以大大减小。1999 年，ECD 公司（Energy Conversion Devices, Inc）实现了低电压下硫系化合物薄膜的相变过程。同年，ECD 合资创建了 Ovonyx 公司，专门致力于研发这种相变存储器。随着英特尔、三星、意法半导体、日立等大公司都投入巨资研究开发 OUM 半导体存储器，OUM 这种诞生已久的存储技术获得了新的发展契机，重新看到了商业化的曙光。

### 1.1 OUM 的研究历程和现状

#### 1.1.1 OUM 的研究历程

自从 OUM 存储概念的提出到如今已有 35 年的时间了，但其存储单元的尺寸只有达到纳米尺度其优越性才能得以体现，因此在很长的时期里，OUM 的发展非常缓慢。1999 年之后，随着薄膜制备技术和工艺达到深亚微米甚至是纳米尺度，器件中相变材料的尺寸可以缩小到纳米量级，材料发生相变所需的电压和功耗大大降低。至此，OUM 技术进入了快速发展的阶段，它的一些主要发展事件如表 8.14-1 所示。国际上，半导体行业实力很强的 Ovonyx、英特尔、三星、意法半导体、日立、British Aerospace 以及 Macronix 等公司都致力于 OUM 的研究开发，目前主要致力于技术完善和可制造性方面的工作。英特尔从 1999 年开始从事 OUM 的研究，于 2001 年制备出 4 MB 的 OUM 样片，并宣称 2003 年将推出产品，然而该计划由于一些工艺原因而被推迟，但是该技术在 3~5 年内推出是必然的趋势。三星是 OUM 研发厂商中的后起之秀，近几年来对 OUM 研究投入的力度非常大，以强大的势头直追英特尔，并于 2004 年初成功制备出了 64 MB 的样片，有望在 2006 年实现 OUM 的量产化。

表 8.14-1 OUM 存储器研发厂商动向汇总

| 时间          | 重要发展事件   |
|-------------|--|
| 1968 年      | ECD 的 S.R. Ovshinsky 首先发现硫系化合物的快速可逆相转变，具有开关（Switching）/存储（Memory）的用途   |
| 1999 年      | ECD 成立 Ovonyx 公司并获得英特尔与 ST Microelectronics 的投资，研发进程加快   |
| 2001 年 7 月  | 英特尔以 OUM（0.13 μm 工艺）及 FeRAM 技术开发下一代存储器，合作商包括 Ovonyx 及 Thin Film Electronics ASA  |
| 2001 年 11 月 | 英特尔与 Ovonyx 和非易失性存储器设计公司 Azalea Microelectronics 合作，以 0.18 μm 的 CMOS（Complementary Metal-Oxide-Semiconductor）工艺开发 4 Mbit 的 OUM 存储器 |
| 2001 年 12 月 | 日本媒体投票选出了 2001 年半导体、LCD 产业 10 大新闻，OUM 和 MRAM 等新型非易失性存储器相继问世的消息列第五位   |
| 2002 年 3 月  | 英特尔在 IDF 论坛上表示将自行开发下一代 FLASH 晶片，因为现有的 Flash 工艺发展到 45 nm 技术时面临极限的挑战，除非能在现有的晶片单元结构上出现根本的改变，而相对于 FeRAM 和 MRAM 等技术，OUM 技术的前景更具有希望      |



续表 8.14-1

| 时间          | 重要发展事件   |
|-------------|--|
| 2002 年 11 月 | 英特尔投资英国光盘公司 Plasmon, 以 OUM 技术应用于更高密度、低成本、非易失性存储器研究 |
| 2003 年      | 三星在 VLSI 论坛上宣布 OUM 存储器器件单元的写入电流已降低到 0.34 mA        |
| 2004 年      | 三星开发出 64 Mbit 的 OUM 存储器                            |

### 1.1.2 OUM 的研究现状

目前世界上从事 OUM 研发工作的机构大多数是半导体行业的大公司, 关注的焦点都集中在如何尽快实现 OUM 的商业化上, 因此相应的研究热点也就围绕 OUM 器件的物理机制研究, 包括器件结构设计和存储机理研究等、如何减小器件的操作电流; 高密度器件阵列的制造工艺研究, 包括如何实现器件单元的纳米尺度化、高密度器件芯片的工艺、器件的失效等。

#### (1) 操作电流的减小问题

OUM 的操作电流主要有两种 (如图 8.14-1 所示): 非晶化电流 ( $I_{\text{RESET}}$ , 写入电流) 和晶化电流 ( $I_{\text{SET}}$ , 擦除电流), 非晶化电流是指能够把相变材料熔化, 使之发生从晶态到非晶态转变的电流, 晶化电流则指使材料完成从非晶态到晶态相变的电流。表 8.14-2 给出了几个主要研究机构已经公开的 OUM 写入电流的结果。写入电流是一个很重要的参数, 写入电流越小, 则表示器件的功耗越低, 就越能实现与现有 CMOS 结构的良好匹配。

表 8.14-2 目前各主要研发  
厂商已公布的 OUM 存储器的写入电流

| 研究机构 (时间)       | 相变区域尺寸/nm | 写入电流/mA |
|-----------------|-----------|---------|
| Ovonyx (2002)   | 120 × 120 | 1.3     |
| SEC (2002)      | 120 × 120 | 2.0     |
| 英特尔 (2003)      | 22 × 22   | 0.17    |
| 三星 (2003)       | 200 × 20  | 0.34    |
| 日立 (2003)       | 160 × 160 | 0.05    |
| 意法半导体 (2003)    | 260 × 260 | 0.05    |
| Macronix (2003) | 300 × 300 | 2~3     |

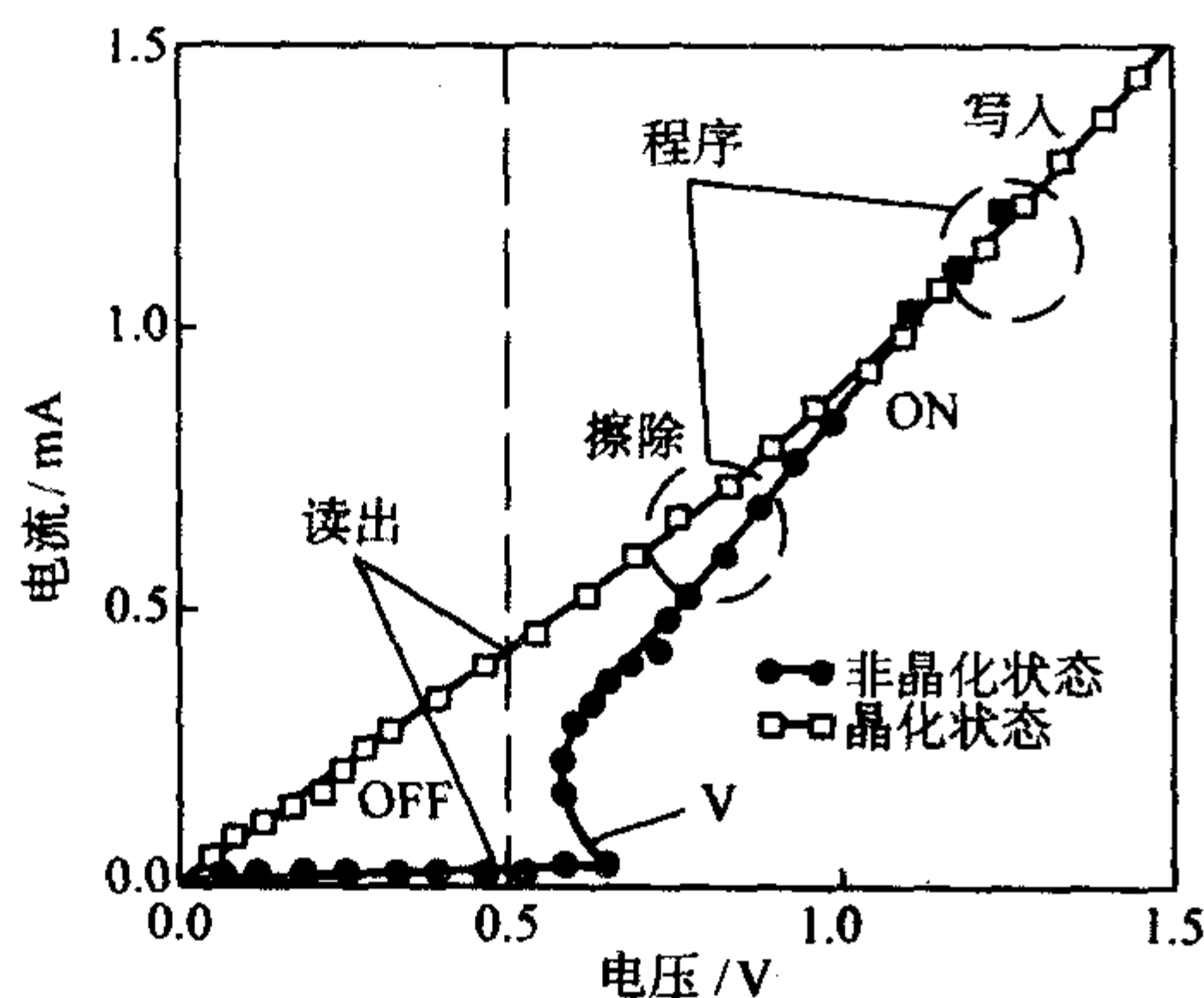


图 8.14-1 OUM 器件单元的  $I-V$  曲线

降低 OUM 器件操作电流的方法主要有以下几种。首先是减小电极与相变材料的接触面积。众所周知, 随电极与相变材料接触面积的减小, 操作电流也逐渐减小, 操作电流与接触面积之间的关系如图 8.14-2 所示。由于接触面积的大

小又与半导体工艺的光刻水平息息相关, 因此需要不断减小光刻工艺的特征尺寸; 其次是提高相变材料的电阻, 在操作电压相同的情况下, 如果提高晶态相变材料的电阻, 将使操作电流减小, Horii 等在相变材料中掺杂了适量的 N 原子, 使电阻提高了 10 倍, 从而使非晶化电流由 1.5 mA 降低到 0.6 mA, 效果非常明显; 还有就是在电极与相变材料之间或相变材料内部添加热阻层, 提高发热效率, 也能起到减小操作电流的作用, 作为热阻层的材料主要有 TiN、W 和 TiON 等。Takaura 等采用 W 作为热阻层, 在接触面为 100 nm (直径) 的器件单元中获得了 0.05 mA 的写入电流; 此外, 还可以通过进一步完善器件结构设计, 探索新型结构等手段来降低操作电流。

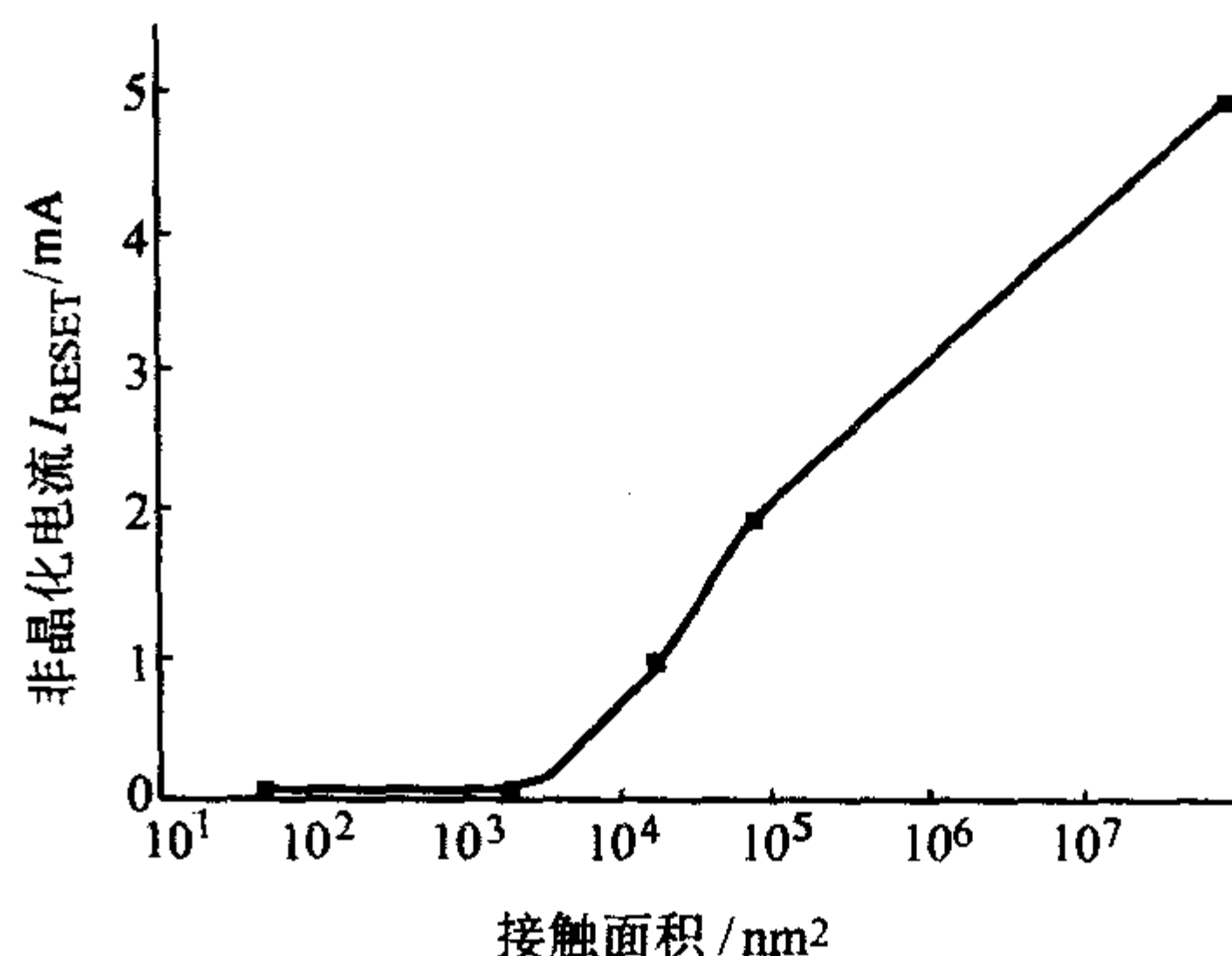


图 8.14-2 非晶化电流 ( $I_{\text{RESET}}$ ) 与接触面积的关系

#### (2) 器件的失效问题

如果把器件单元与 CMOS 相连接, 即可构成单电阻单晶体管 (1R1T) 的存储器器件单元。多个器件单元按照阵列排列, 并与选址和信号读出电路连接, 就构成了完整的存储器器件。器件经过多次写/擦循环后, 如果其非晶态与晶态的电阻太接近而无法分辨开, 就会造成器件失效, 其原因可能有以下几个方面: 相变材料与电极材料之间的连接处发生开路; 相变材料的晶粒长大致使不能实现完全擦除过程; 相变材料本身性能和结构变化; 器件单元电阻的分散性太大; 器件单元之间的干扰。因此, 要从根本上解决器件单元失效的问题, 必需深入研究相变材料的组分稳定性、器件单元中多层膜的应力问题、电极材料与相变材料之间的匹配问题以及二者之间界面的粗糙度问题等, 只有这些问题得到了解决, 才能最大限度去除器件单元失效的根源。

### 1.2 OUM 的读写擦原理

OUM 以硫系化合物为存储介质, 通过对其施加一定的电脉冲, 利用电能 (热能) 使材料在非晶态 (高阻) 与晶态 (低阻) 之间相互转换实现信息的写人与擦除, 信息的读出依靠测量两个状态下电阻的变化来完成。图 8.14-3 是写、读、擦电压脉冲波形示意图, 图 8.14-4 是施加写、擦电压脉冲后温度随时间的变化示意图。

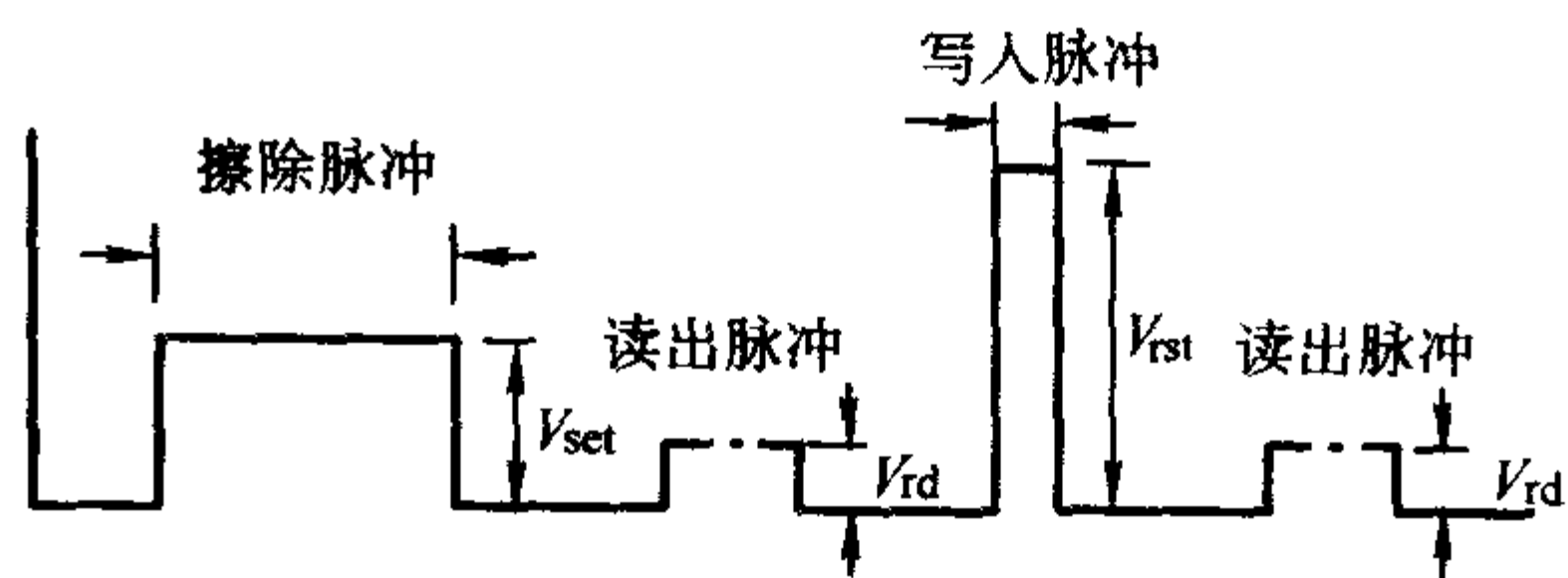


图 8.14-3 OUM 存储器的写、读、擦电压脉冲波形示意图



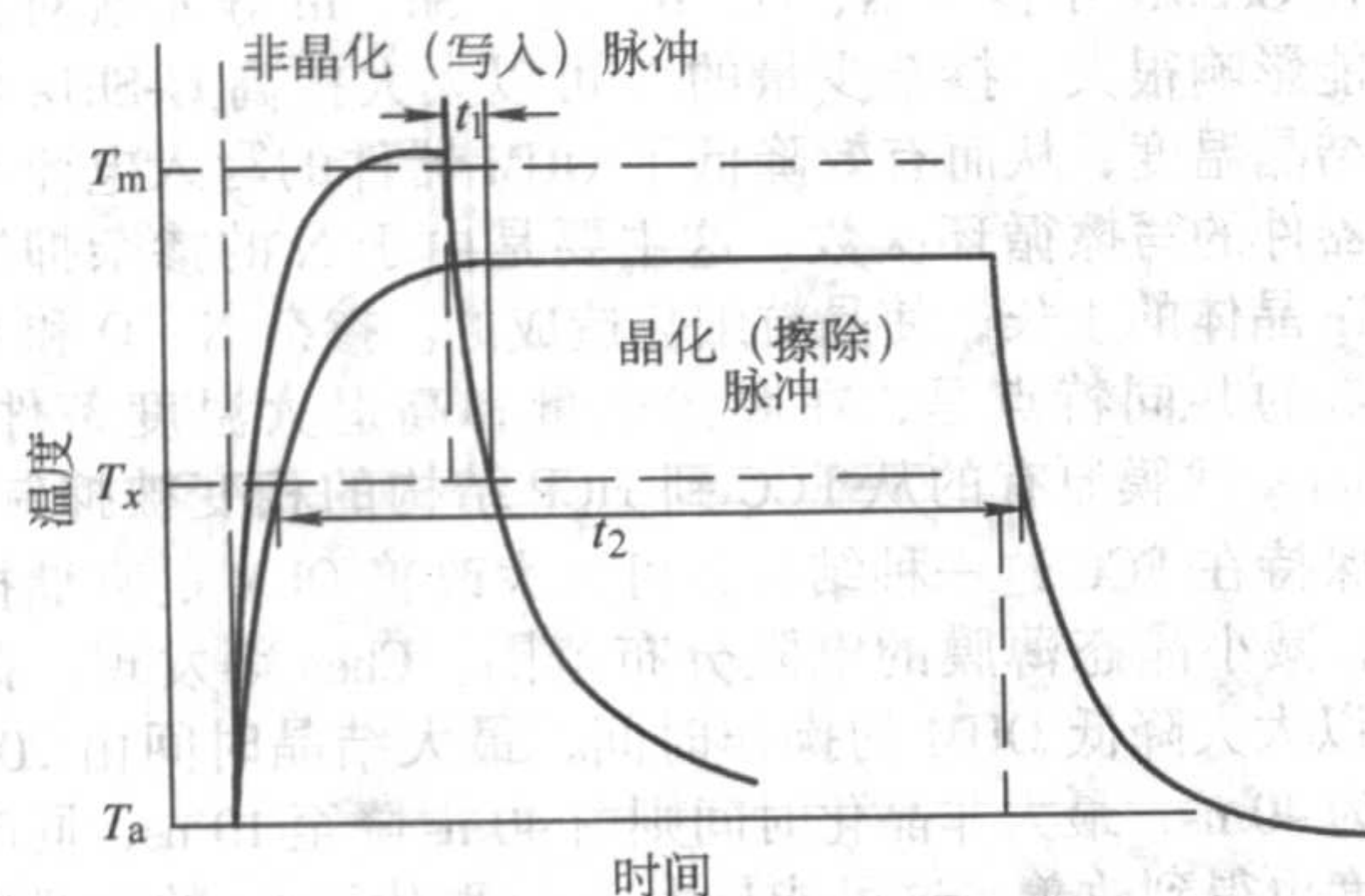


图 8.14-4 施加写、擦电压脉冲后，OUM 存储器硫系化合物层的温度随时间的变化示意图

$T_a$ —环境温度； $T_x$ —结晶温度； $T_m$ —熔化温度；

$t_1$ —非晶化脉冲快冷宽度； $t_2$ —晶化脉冲宽度

OUM 的具体操作过程如下：

1) 写入过程 施加一个短而强的电压脉冲，电能转变成热能，使硫系化合物温度升高到熔化温度以上，经快速冷却（冷却时间为  $t_1$ ，约为几个纳秒），可以使多晶的长程有序遭到破坏，并把这种状态保留下来，从而实现由多晶态向非晶态的转化；

2) 擦除过程 施加一个长且强度中等的电压脉冲，硫系化合物的温度升高到结晶温度以上、熔化温度以下，并保持一定的时间（ $t_2$ ，一般小于 50 ns），使硫系化合物由非晶态转化为多晶态；

3) 读取过程 是通过测量硫系化合物的电阻值变化来实现的，此时所加脉冲电压的强度很弱，产生的热能使硫系化合物的温度只能升高到结晶温度以下，并不引起材料发生相变。

### 1.3 相变随机存储材料

图 8.14-5 是一种典型的 OUM 器件结构示意图。由图中可以看到，OUM 由硫系化合物相变材料（GeTeSb）、电极材料（TiW、TiAlN）、绝热材料（SiO<sub>2</sub>）和过渡层材料（TiW）等构成。其中，硫系化合物相变薄膜是 OUM 的核心部分，是信息存储的载体。

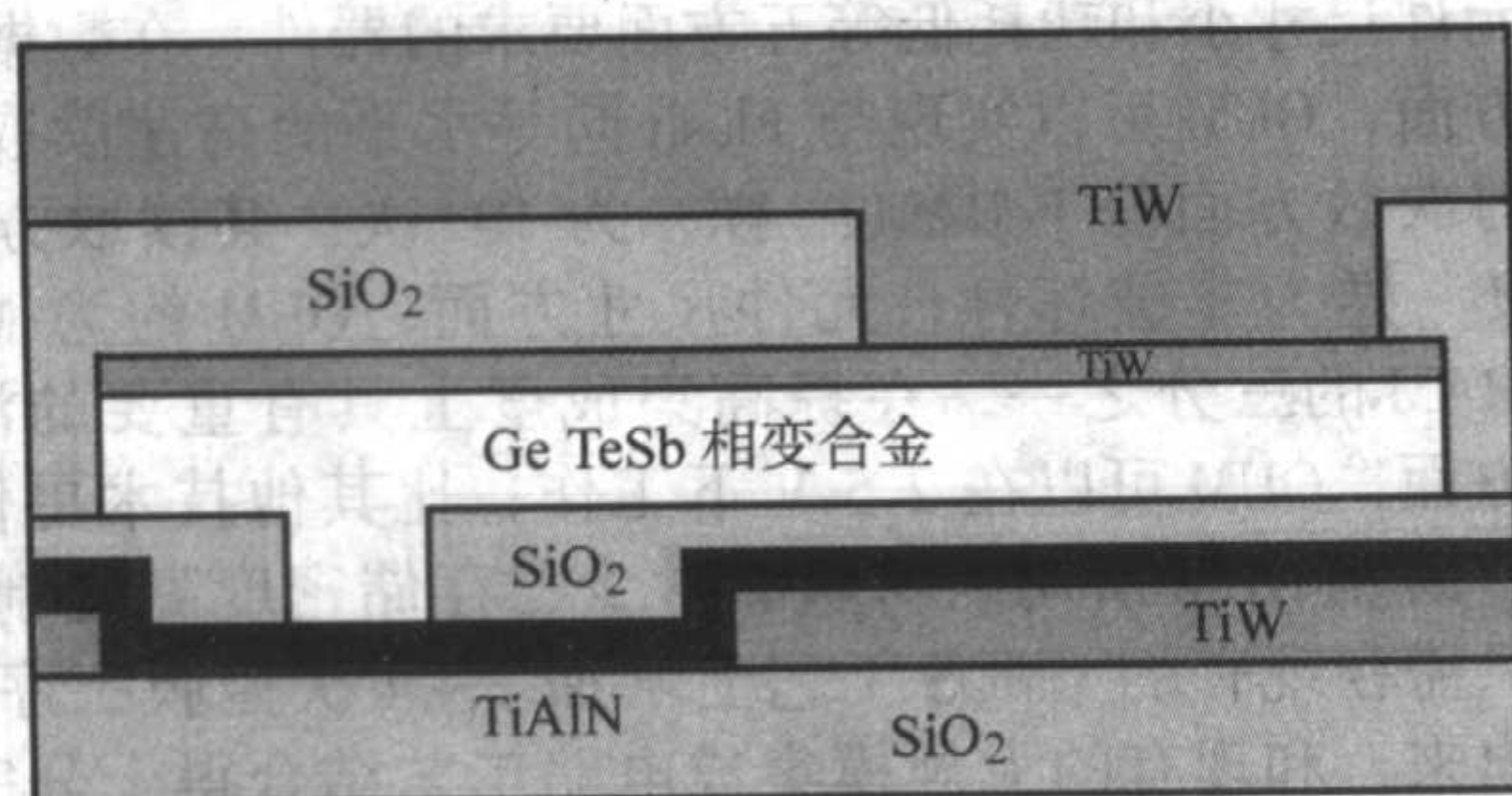


图 8.14-5 一种简单的 OUM 存储器器件结构示意图

硫系化合物合金材料是指至少含有一种硫系元素（第六主族）的合金材料，这些材料大多由元素周期表中 III ~ VI 族的一些半导体元素构成，主要分为二元、三元、四元、甚至五元合金等四大类。二元合金主要有：SeTe、GeTe、TeO<sub>x</sub>、InTe、SnTe 和 SbTe；三元合金主要有 TeSeGa、TeSeSb、TeSeIn、TeSeSn、TeSeCu、TeGeAs、TeGeSe、TeGeSn、GeSbTe、TeSbAg、GeTeO<sub>x</sub> 和 SnTeO<sub>x</sub> 等；四元合金主要包括 GeSbTeS、GeSbTeAg、GeSbTeSe、GeSbTeCo、GeSbTePd、GeSbTeCr、GeSbTeB、GeSbTeN、GeSbTeBi、GeSbTeO、AuGeSnTe 和 AgInTeSb 等；五元合金并不多，仅有 AgInTeSbV 和 AgInTeSbGe 等几

种。有关硫系化合物合金材料的具体介绍请参阅有关文献，在此仅介绍与 OUM 有关的硫系化合物合金材料。

目前，经文献报道用于 OUM 的相变合金材料总的来说主要有以下几种：GeSbTe、GeTeAsSi、GeTe、GeTeBi、GeSb（Cu、Ag）、GeTeAs、InTe、AsSbTe、SeSbTe、PbGeSb、GeSbTeN、GeSbTeSn、AsTeAg、AuSbTe 和 AuInTe 等，其中，GeSbTe 系合金是大家公认的、研究最多的、最为成熟的相变材料。GeSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>、GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 和 Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> 则是 GeSbTe 系统中最常用的三个化学计量比的三元合金，它们都处于 GeTe 和 Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 二元合金的连线上，如图 8.14-6 所示。GeSbTe 系相变合金的结晶温度、结晶时间与组分间的关系分别如图 8.3-12 和图 8.14-7 所示。从图 8.14-7 可以看出，随着 Sb 含量的增加，结晶温度降低；而随着 Ge 含量的增加，结晶温度升高。从图 8.3-12 可以看出，随着 Sb 含量的增加，结晶速度加快；而随着 Ge 含量的增加，结晶时间增加。

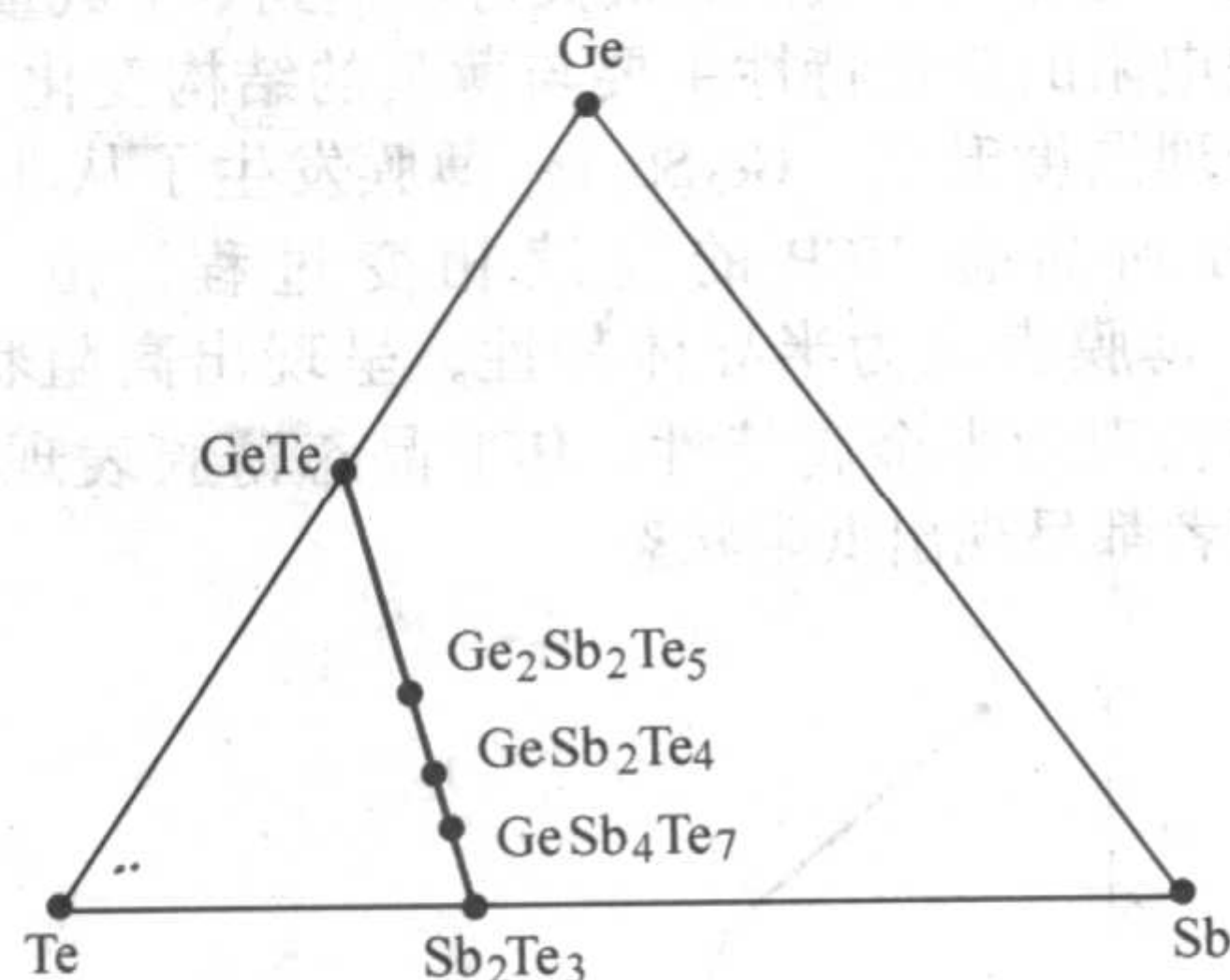


图 8.14-6 GeSbTe 系统的组成相图

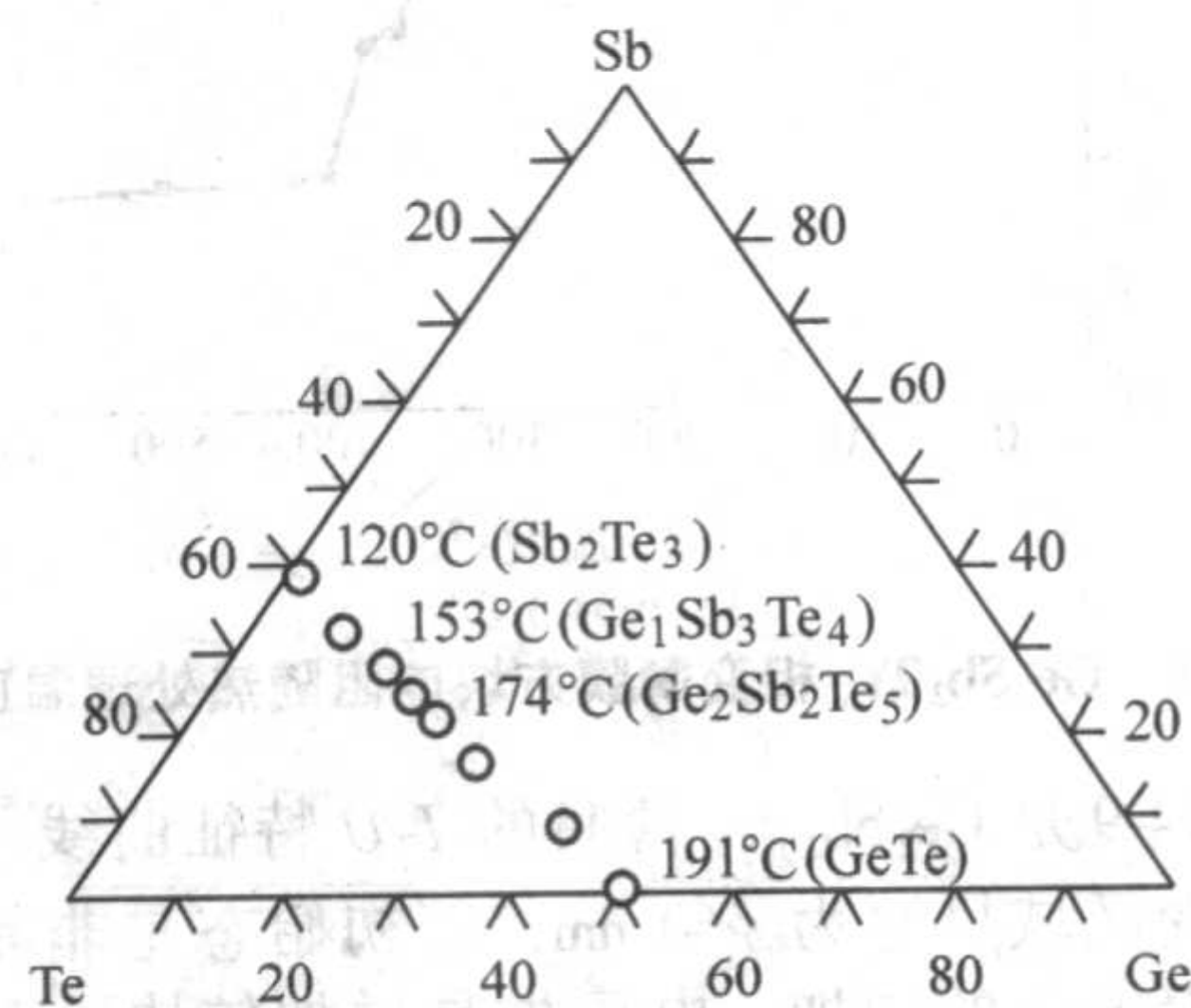


图 8.14-7 GeSbTe 系相变合金的结晶温度与组分间的关系

一般来讲，掺入具有高的玻璃转变温度（ $T_g$ ，黏度在  $10^{12}$  Pa·s 时的温度）的元素能够提高合金材料的结晶温度和熔化温度，而掺入那些玻璃转变温度与熔化温度（ $T_m$ ）之比（ $T_g/T_m$ ）较小的元素能够有效地提高合金材料的结晶速率。表 8.14-3 列出了 Ge、Sb 和 Te 三种元素的  $T_g$  和  $T_g/T_m$  值。由表可以看出，Ge 元素的  $T_g$  很大，增加 Ge 含量后能够大幅度提高结晶温度，但是 Ge 元素的  $T_g/T_m$  值也相对比较大，对于加速结晶是很不利的。而 Sb 元素的  $T_g$  很小，增加 Sb 的含量能够大幅度降低结晶温度，同时，Sb 元素的  $T_g/T_m$  值也比较小，能够缩短结晶时间。

表 8.14-3 Ge、Sb 和 Te 三种元素的玻璃转变温度  $T_g$  和玻璃转变与熔化温度的比值  $T_g/T_m$

| 元素        | Te   | Sb  | Ge   |
|-----------|------|-----|------|
| $T_g/K$   | 285  | 180 | 750  |
| $T_g/T_m$ | 0.39 | 0.2 | 0.62 |



目前对 OUM 采用的相变材料主要以  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  为主, 主要原因在于对  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  相变材料的研究已经有 30 多年的历史, 其基本性能已被业界所掌握, 并且这种相变材料早在 1996 年之前已被成功应用于可擦重写相变光盘中, 之后又在容量更大的第二代、第三代可擦重写相变光盘中得到广泛应用, 制备工艺已非常成熟, 并且这种材料也具有很好的电学性能, 从目前的研究状况来讲, 可以满足 OUM 对材料性能的要求。

图 8.14-8 是  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  相变薄膜的方块电阻-温度特征曲线。从图中可以看出, 随着热处理温度增加, 薄膜方块的电阻逐渐下降, 在  $150^\circ\text{C}$  左右骤减, 这对应于薄膜发生从非晶态到晶态面心立方 (FCC) 结构的转变, 之后薄膜方块电阻缓慢下降, 在约  $360^\circ\text{C}$  附近又发生快速减小, 这对应于薄膜发生从 FCC 结构到六方 (HCP) 结构的转变, 最后, 温度高于  $400^\circ\text{C}$  后, 薄膜方块电阻基本保持不变。从非晶态到多晶, 其相对的方块电阻差距最大可以达到 6 个数量级。上述薄膜方块电阻的变化特性主要与薄膜的结构变化直接相关: 随着热处理温度升高,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  薄膜发生了从非晶态到晶态 FCC 再到晶态 HCP 的连续相变过程, 由于非晶态  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  薄膜表现为半导体特性, 呈现出高阻状态, FCC 晶态薄膜表现为半金属特性, HCP 晶态薄膜表现为金属特性, 后两者都呈现出低阻状态。

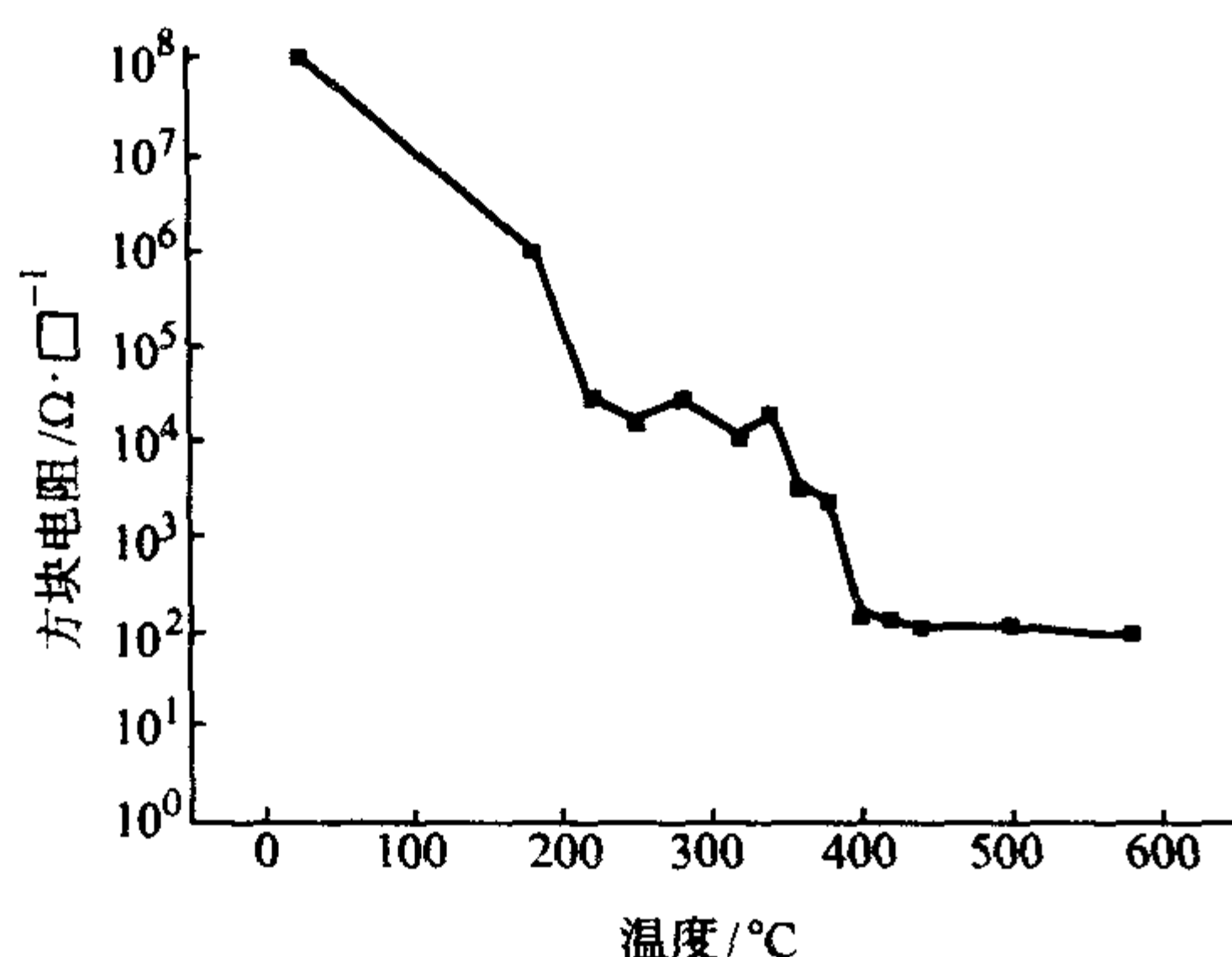


图 8.14-8  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  相变薄膜方块电阻随热处理温度的变化

图 8.14-9 是  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  薄膜的  $I-U$  特征曲线,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  薄膜的相变区域尺寸为  $\phi 60\text{ nm}$ , 其初始态是非晶态。显而易见, 随着电流的增加, 电压先是增加较快, 而后突然减小, 接着又增加, 电压的突变点即为相变的临界点, 因为此时相变材料发生结晶, 转变为低阻的晶态, 致使电压突然减小, 图中所对应的相变过程临界电压和临界电流为  $0.48\text{ V}$  和  $0.28\text{ mA}$ 。

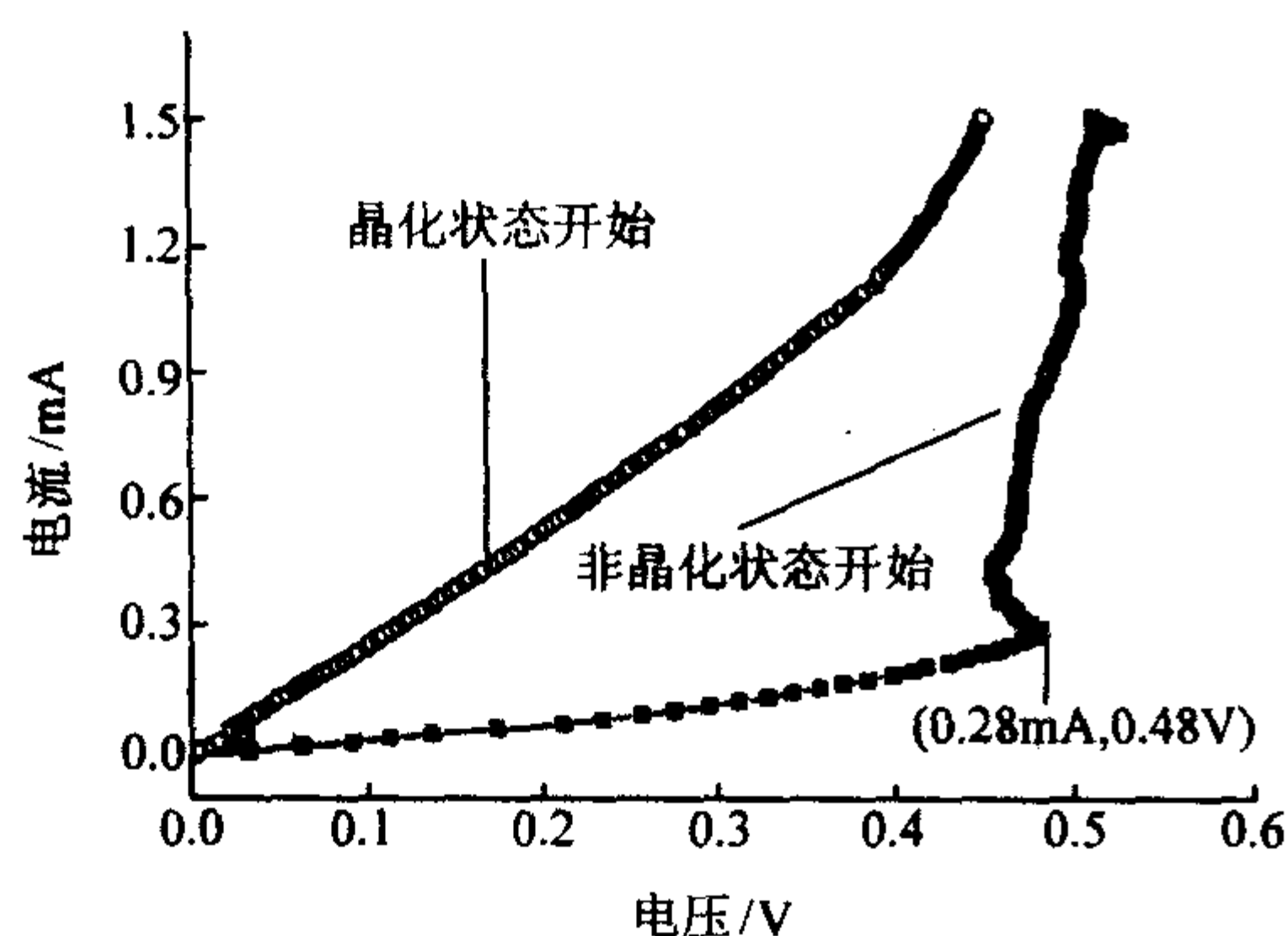


图 8.14-9  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  薄膜的  $I-U$  特征曲线  
(测量方式是加电流测电压)

在  $\text{GeSbTe}$  中掺杂 N、O、B、Ag、Sn、In 等元素对其电阻性能影响很大。掺杂少量的 N 可以大大提高  $\text{GeSbTe}$  的电阻和结晶温度, 从而有效降低了 OUM 器件的写入电流和增加了器件的写擦循环次数, 这主要是由于 N 的掺杂抑制了  $\text{GeSbTe}$  晶体的生长, 使晶粒细化造成的。掺杂 N、O 和 B 三种元素的共同特点是, 在高掺杂量和高退火温度条件下,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  薄膜原有的从 FCC 到 HCP 结构的相变被抑制了, 始终保持在 FCC 这一种结构, 可大大改善 OUM 的存储操作性能, 减小晶态薄膜的电阻分布范围。Chen 等发现, 掺杂 Sn 可以大大降低 OUM 的操作时间, 最大结晶时间由  $200\text{ ns}$  减小为  $40\text{ ns}$ , 最大非晶化时间则由  $40\text{ ns}$  降至  $10\text{ ns}$ , 同时读取速度也得到改善, 这可能是由于 Sn 取代了 Ge 的位置生成了  $\text{SnTe}$ , 增加了晶核的数目, 从而具有更大的结晶驱动力所致。

二元相变材料  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  也已在可擦重写相变光盘中得到了一些应用, 与  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  相比, 它的主要特点是: 相变速度更快 (小于  $30\text{ ns}$ ) 和结晶温度更低 (约  $120^\circ\text{C}$ ) (见图 8.3-12 和图 8.14-7)。这就意味着用它作为 OUM 的存储材料可以获得更快的操作速度和更低的操作电压或电流。但是, 正是由于其更低的结晶温度而带来了负面的影响, 使材料的稳定性相对较差, 但这可以通过对其进行掺杂改性而得到改善。

#### 1.4 OUM 的发展趋势

2003 年, 国际半导体工业协会根据半导体科学和技术的发展趋势, 在已有的重大突破的基础上, 给出了未来几年里半导体器件发展最具权威的规划。在存储器方面, 由于具有非易失性、循环寿命长、元件尺寸小、功耗低、可多级存储、高速读取、抗辐照、耐高低温、抗振动、抗电子干扰和制造工艺简单等优点, OUM 被认为具有替代 Flash 与 DRAM 的巨大潜力。其中, 最主要的原因在于 OUM 在高密度存储上的优势。按照摩尔定律的发展规律, 存储器由微电子器件向纳电子器件发展是必然的趋势。EEPROM 存储器件由于本身的原因限制了其小型化, DRAM 技术采用越来越复杂的单元结构来维持由于特征尺寸不断缩小而受到影响的电容量。OUM 靠电阻率变化的存储方式则有可能往更小尺寸的方向发展。OUM 存储器有可能是同时克服其他存储技术所不能克服的极限、同时满足高速读取、高可擦写次数、非易失性、元件尺寸小和功耗低等五方面要求的器件: 在数据读取速度方面, OUM 可以实现与 Flash 同等水平的高速读取; 在可擦写次数方面与 FeRAM 一样, 为  $10^{12}$  次; 其读取方法与 MRAM 一样为非破坏性; 元件尺寸方面, OUM 约为 MRAM 或 FeRAM 的三分之一, 在提高集成度上具有重要的潜力; 耗电方面, OUM 可以在  $2.5\text{ V}$  下工作, 比其他技术更优异; 更奇特的是 OUM 所用的材料非常少, 存储密度高且制造简单, 只需在现有的 CMOS 工艺上增加 2~4 次掩膜工序就能制造出来, 和现有的大规模集成电路工艺结合得十分完美, 成本较低。另外, OUM 具有抗辐照 (抗总剂量的能力大于  $1\text{ Mrad}$ )、耐高低温 ( $-55^\circ\text{C} \sim 125^\circ\text{C}$ )、抗强振动、抗电子干扰等性能, 因此在航空航天或导弹系统中具有重要的应用前景。OUM 还有一个重要的特点是能实现多级存储, 更是其他存储器不可能实现的。

总之, 要实现 OUM 器件与目前商用化存储器相比所体现出来的优越性和竞争性, 就必须将 OUM 做成纳电子器件, 尤其是作为存储器最核心的相变有源区的尺寸必须达到几十纳米到几纳米, 才能实现真正意义上的纳电子器件。而器件一旦进入纳米尺寸, 会出现很多特殊的现象和困难。对于相变材料本身来讲, 最为关键的问题是纳米尺度下相变材料的电阻性能是否依然能够满足 OUM 的要求以及硫系化合物合



金的相变机理在纳米尺度下是否会发生变化。因此,从长远的角度来讲,必须深入研究目前较为成熟的  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  的电学性能,同时加强对其结晶速度、材料稳定性、电阻稳定性和纳米尺度下结晶机理等性能的研究,以满足未来 OUM 对高速度、高写/擦次数、适应恶劣工作环境等的要求。另外也应拓宽相变材料的研究范围,从目前的相变材料研究进展来看,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  是相变光盘的最佳材料选择,但是这并不意味着是 OUM 的最佳选择,所以探索适用于 OUM 的新型相变材料就显得非常有必要。

## 2 磁阻随机存储材料

磁阻随机存储器 (MRAM) 的基本原理就是利用磁性薄膜材料的电阻随薄膜磁化方向的不同而发生变化来实现数据的存储。采用该技术实现的数据存储要直到被外界的磁场影响之后才会改变,存储特性具有永久性,所以该种存储技术也具有非易失性。

早在 20 世纪 70 年代初期, MRAM 的基本概念就已经提出了。初期对 MRAM 材料的研究是以各向异性磁阻 (AMR, anisotropic magnetoresistance) 材料为主。研究表明,只有在低温下,未加磁场前与加磁场后 AMR 材料的电阻值差异才显得比较突出,即存在较大的磁阻率 [MR, magnetoresistance ratio,  $MR = \Delta R/R = (R_{\max} - R_{\min})/R_{\min}$ ], 使得以 AMR 材料作为 MRAM 组件存储介质的实用性受到相当的限制。

1988 年 Baibich 等人在 Fe/Cr 超晶格结构中发现的巨磁阻 (GMR, giant magnetoresistance) 特性让 MRAM 显现出了商业化应用的曙光。所谓巨磁阻效应,是指薄膜材料电阻值在有外磁场作用时较之无外磁场作用时存在着显著变化的现象。利用 GMR 特性作为存储机理的存储单元一般由以非铁磁层为间隔的多层铁磁层薄膜组成。通过施加外加磁场实现铁磁层磁化方向的翻转,从而改变材料的电阻值来完成信息的记录。但是,由于铁磁层间较强的层间耦合, GMR 存储单元具有高工作磁场和低磁场灵敏度的缺点,此外, GMR 存储单元在室温下获得的磁电阻变化率距离存储技术的实用化仍然有一定的差距。

1995 年,室温下磁性隧道结结构 (MTJ, magnetic tunneling junction) 中隧道磁电阻 (TMR, tunneling magnetoresistance) 特性的发现将 MRAM 存储技术推向了崭新的未来。MTJ 结构为两层铁磁薄膜层中插入一层极薄的绝缘层,在其中一层铁磁层,即固定层 (pinned layer) 的磁化方向被相邻的反铁磁层进行钉扎的同时,另一层铁磁层,即自由层 (free layer) 的磁化方向可以随外加磁场的变化而变化,从而引起整个 MTJ 结构的电阻值的变化。与 GMR 存储单元不同的是, TMR 的数据读出电流是垂直通过结构层的。MTJ 具有较高的磁场灵敏度和较低的工作磁场,在室温条件下,可以获得较大的磁电阻变化。

GMR 效应和 TMR 结构的发现成就了实用化 MRAM 存储器的诞生。MRAM 存储技术除了非易失性特性之外,还具有能耗低及读写速度快的特性,在写入或读取的速度 (目前可以达到 10 ns) 上可以和静态随机存取内存 (SRAM) 媲美。而其记录单元体积小、集成度高的特性可与动态随机存取内存 (DRAM) 相抗衡。可以说 MRAM 身兼 SRAM 和 DRAM 的共同优点,此外,其制造工艺与现有的 CMOS 制程的整合性能也较好。更为瞩目的是, MRAM 存储技术的存储密度和速度还有很大的提升潜力。因此迄今为止, MRAM 被公认为是极具发展潜力、有机会取代 DRAM, SRAM 等现有半导体内存的新一代内存。ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) 已将其列为最新的下一代内存,短期内主要的应用在于取代移动电子消费产品,如移动电话、个人数字助手 (PDA)、MP3 播放机及数码相机中的存储器件, 2010

年后则以取代高性能的 DRAM 为主要目标

### 2.1 MRAM 的读写原理

就 MRAM 组件的记忆位单元 (cell) 来说, GMR 结构与 MTJ 结构两者的原理相差不多,但使用 MTJ 结构的 MRAM 组件更能实现高速化,这在实用性方面来说是非常有利的,因此,在 MRAM 组件中采用 MTJ 结构是将来发展的趋势。以下简单地说明 MTJ 结构的读写机制。MTJ 的基本构造如图 8.14-10 所示。上下两层导电金属层呈 X、Y 轴向垂直排列,上面的导电金属层称为位线 (bit line), 下面的金属层称为字符线 (word line), 中间夹着由反铁磁层、固定层、绝缘层和自由层组成的 MTJ。当位线通过一个电脉冲时,固定层的磁化方向由于被反铁磁层钉扎而不会发生改变,自由层的磁化方向因为受到位线电流所产生的感应磁场的影响而发生偏移。若此时在字符线再施加一个脉冲电流,使得自由层的磁化方向受感应的磁场作用,随着电流的增大,其矫顽场逐渐地被抵消掉,最后自由层的磁化方向会完全翻转过去。如此一来,两铁磁性层 (固定层和自由层) 的磁化方向成为顺向排列 (磁电阻低) 或反向排列 (磁电阻较高)。

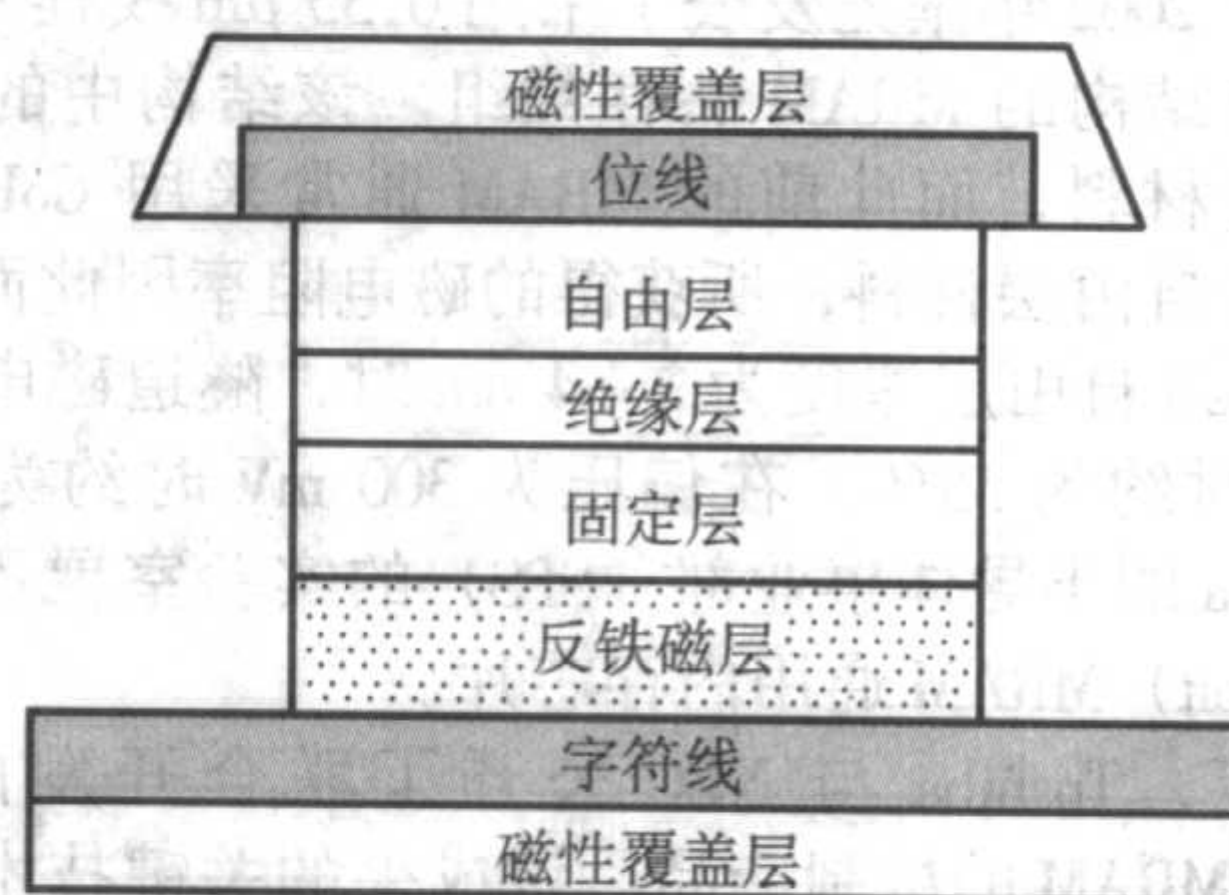


图 8.14-10 MRAM 记录位单元简单示意图

具体说来,若要对其中一个记忆位单元写入数据,例如第  $I$  行第  $J$  列,则电流将通过第  $I$  行的字符线,但此时电流如果加得太大,则会使字符在线的自由层通通翻转,所以外加的电流要比临界值低一点,此时只要再施加一个很小的电流到第  $J$  列的位线就会使此记忆元的自由层磁化方向翻转。一般写入机制是以  $H_e$ - $H_h$  (易轴-难轴) 平面星状图 (asteroid) 为依据 (如图 8.14-11 所示), 星状区域内的面积为非翻转区,其外面的区域为翻转区,从图中不难发现,当  $X$  或  $Y$  其中任意一轴的电流加到略低于临界值时,另一轴只要施加一个微小电流值就可使自由层磁化方向完成翻转。

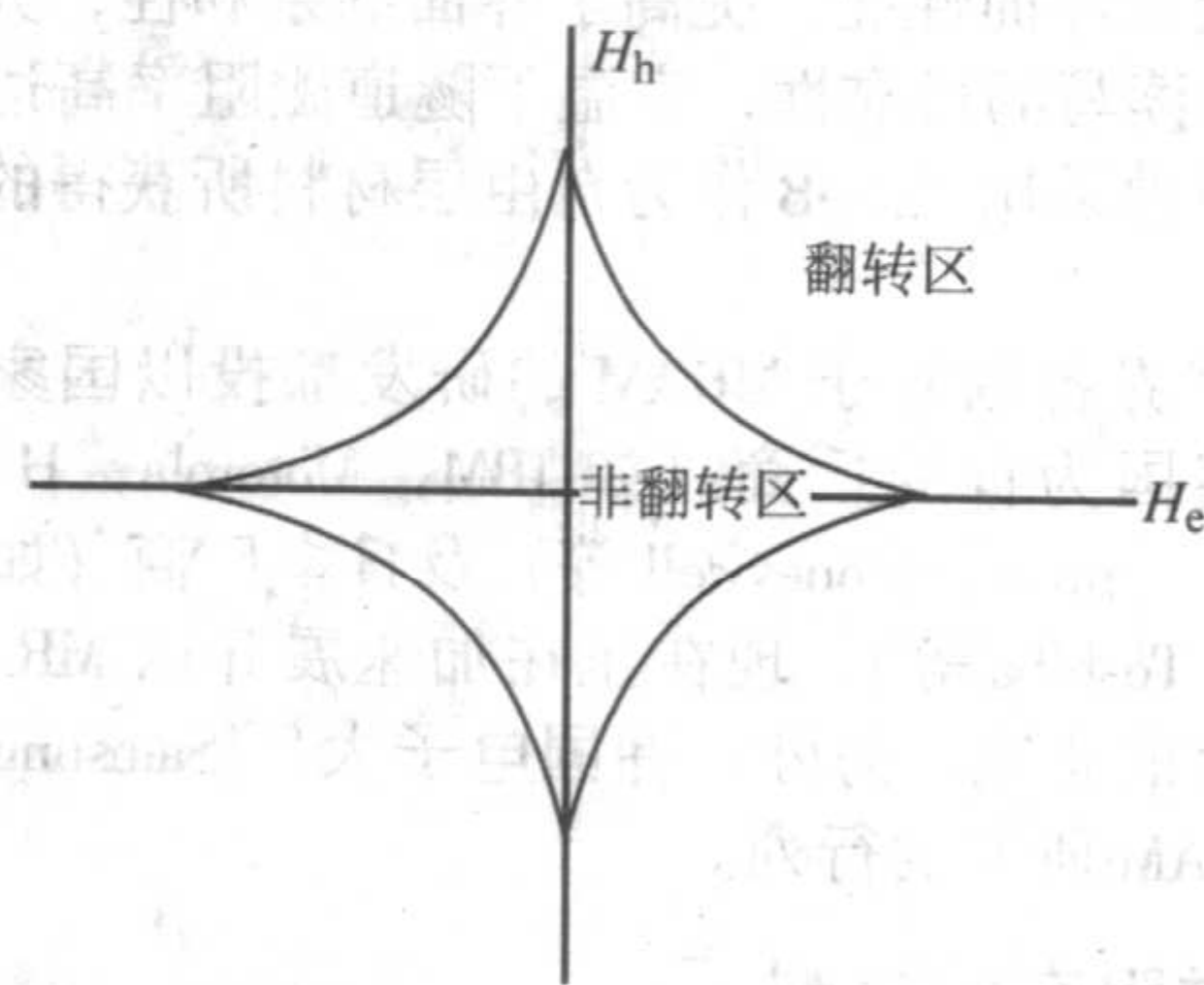


图 8.14-11 星状图 (asteroid)

在星状图所围的区域外,为磁化翻转区;而在星状图的区域内,为磁化非翻转区

而其读取机制是,当电流通过单位记忆元时,根据磁阻的状态不同所产生的读出电压 ( $V_{\text{out}}$ ) 亦不同。当两铁磁性层的磁化方向为顺向排列时,因磁阻低而  $V_{\text{out}}$  较低;而两铁



磁性层的磁化方向为反向排列时,磁阻较高则  $V_{out}$  较高。根据  $V_{out}$  高低状态的不同便能判断单位记忆位单元所存储的数据为“1”或“0”。

## 2.2 MRAM的发展概况和现状

MRAM的基本概念早于1972年已被提出,不过直到1992年才由Honeywell展示了样片。早期的MRAM组件是采用各向异性磁阻材料。在采用该种材料的组件中,信息的记录是通过施加一个附加磁场来改变组件中铁磁层的磁电阻值而实现的,信息的读取方式主要是依靠检测由于磁电阻不同所造成的电位变化来判别的。最初的研究表明,在常温下,采用此种记忆单元结构时信息写入和读出时间分别可以达到100 ns和250 ns,但相应的磁阻变化率只有2%左右,这种磁电阻的变化率对于信号检测而言是偏低的。此外,检测到的信号会随着因记忆单元尺寸的减小而产生的边缘效应(edge curling effect)降得更低。上述缺点限制了以各向异性磁阻材料制作的MRAM组件的实用性发展。直到1988年,GMR效应以及随后MTJ结构的发现,MRAM的开发才又有了新的进展并且越来越蓬勃。

Sony于2002年率先发表了采用0.35  $\mu\text{m}$  线宽 CMOS 技术制造的MTJ结构的MRAM储存数组。该结构中的自由层采用了CoFeB材料,而此前的MRAM通常采用CoFe及CoFe/NiFe等作为自由层材料,所获得的磁电阻率因此而大幅度增加。当CoFeB自由层厚度为2~4 nm时,隧道磁电阻在偏压为100 mV时约为55%,在偏压为300 mV时约为40%。同年,Motorola的半导体事业部(SPS)的实验室展示了第一款兆位(1 Mbit) MRAM通用内存芯片。

2003年,Toshiba与NEC公开了联合开发的1 Kbit和1 Mbit两种MRAM的试制产品。该成果的关键技术在于导入了覆盖有磁性体的字符线和位线结构,也就是将字符线和位线分别以磁性体包住,获得即使在微小的写入电流值下也能有效地提供写入所需的磁场。同年年底,Motorola半导体事业部与Digital DNA实验室于美国召开的International Electron Devices Meeting上发表了采用0.18  $\mu\text{m}$  的CMOS制程、单晶体管管和单MTJ结、存取速度及效能大增的全球第一块4 Mbit的MRAM存储芯片,此举奠定了MRAM产业的一个里程碑,也再次巩固了Motorola在该领域的领导地位。

更令业界振奋的消息来自于2004年在美国召开的9th Joint MMM-Intermag Conference上,美国NVE公司和日本ANELVA公司发布的MTJ结构中,同时采用了CoFeB作为固定层和自由层材料,进一步改善了固定层、自由层和其间氧化铝绝缘层的界面性能,提高了界面的亲和性,大幅提高了MRAM组件读写的可靠性,室温下隧道磁阻率高达70%,突破了此前单独采用CoFeB作为自由层材料所获得的磁阻率水平。

目前世界各国对于MRAM的研发都投以国家级的力量支持,以美国为首的厂商(如IBM, Motorola, Hewlett Packard, NVE, Cypress, Honeywell等)及日本厂商(如NEC, Sony, Sharp, Toshiba等),现在正在加速展开以MRAM为主的下一代内存的研究。另外,韩国电子大厂Samsung也积极地加入了MRAM研发的行列。

## 2.3 巨磁阻存储材料

早在20世纪80年代中期,Grunberg在Fe/Cr/Fe三明治结构中发现两Fe层之间存在反铁磁耦合作用。根据这一结果,1988年Baibich等人设计的Fe/Cr多层膜成功地使磁电阻效应得到放大。随后的大量研究表明,GMR效应广泛存在于过渡金属磁性多层膜、纳米尺度的磁性颗粒膜、自旋阀结构、磁隧道结以及氧化物薄膜等五大类材料中。

### 2.3.1 磁性金属多层膜

铁磁层和非铁磁层交替重叠构成的金属磁性多层膜通常具有巨磁电阻效应,其中每层膜的厚度均在纳米量级。目前最常用的制备金属多层膜的方法有溅射、蒸发和分子束外延(MBE)。试验结果表明,具有反铁磁耦合的磁性多层膜结构中,各层磁矩反向平行时电阻最大,平时电阻最小。GMR效应随多层膜周期数增加而增大,当总膜厚与传导电子平均自由程相当时,GMR效应趋于饱和。

1988年Baibich等人研究了采用分子束外延技术生长的单晶Fe/Cr/Fe三层膜和(Fe/Cr)超晶格多层膜结构中的电子输运性质。图8.14-12是三种不同层数(分别为30层、35层和40层)的Fe/Cr超晶格结构在外加磁场作用下的磁电阻变化率。从图中可以看到,在40层Fe/Cr超晶格结构中,当Cr层的厚度为0.9 nm,Fe层的厚度为30 nm时,在低温(4.2 K)和1592 kA/m (20 kOe)的外磁场下,相邻Fe层克服反铁磁层间耦合而使其磁矩方向平行排列,此时电流方向平行于膜面,电阻率下降到接近不加外磁场(即相邻Fe层磁化矢量反平行排列)时的一半。早期报道中,存在GMR现象的多层膜样品都是用分子束外延法制备的,这是一种超高真空镀膜技术,也是一种十分复杂、精密而且价格昂贵的设备,这限制了材料制备和GMR效应研究的范围。1990年,Parkin等人在用磁控溅射法制备的多晶(Fe/Cr)和(Co/Ru)超晶格中观察到了GMR现象和层间耦合振荡。多晶(Fe/Cr)超晶格结构在室温(300 K)和低温(4.2 K)的磁电阻率分别为25%和110%。从此,对GMR效应的研究工作得到了极大的推进,也使得具有GMR效应的材料和结构在MRAM中的广泛应用成为可能。

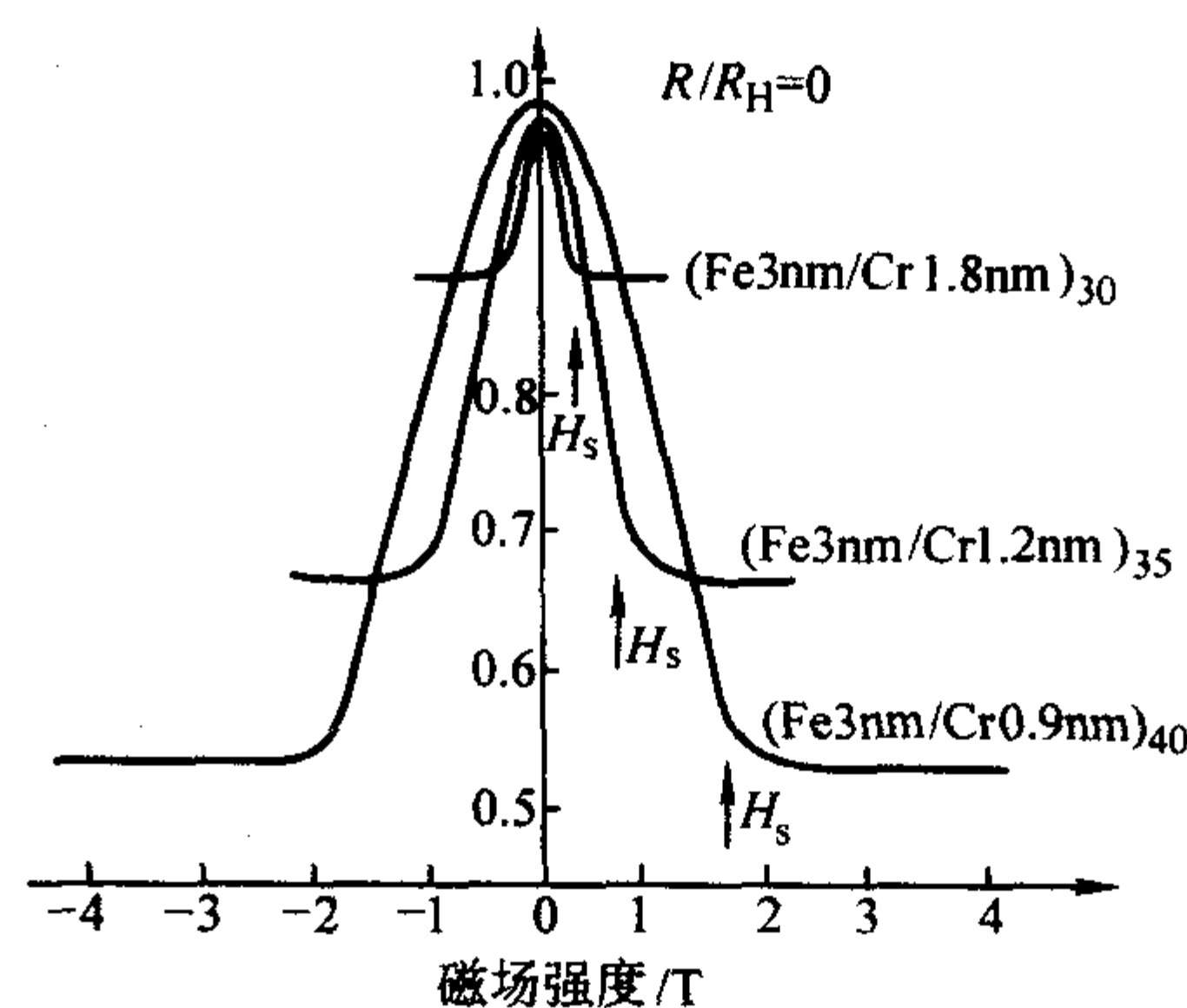


图8.14-12 低温(4.2 K)下三种Fe/Cr超晶格结构的磁电阻率

对于磁性金属多层膜结构而言,其饱和GMR效应强烈地依赖于多层膜的具体结构,如铁磁层、非铁磁层的厚度和结构以及多层膜的周期数等。此外,薄膜制备的条件,如基片的温度、真空度、薄膜生长速度和后期热处理等也能影响到样品的性能。

磁性金属多层膜GMR效应的大小通常与多层膜总厚度有很大的关系。实验表明,随着超晶格多层膜周期数的增加,GMR效应也随之增大,当周期数达到一定值时,GMR效应趋近饱和。这是因为,在超晶格多层膜的周期数很小时,薄膜的总厚度较小,由于薄膜表面的散射作用,电阻很大,这导致GMR效应处于较低的水平。当周期数增加到多层膜总膜厚与传导电子的平均自由程相当的程度时,GMR效应开始趋向饱和。当然,膜厚增加也会影响到多层膜中晶粒的生长情况,不同膜厚产生的大量晶界变化也将影响到GMR效应。此外,在多层膜间传输的传导电子,其与自旋相关的散射不但发生在磁层内部(体散射),同时还存在于薄膜的界面处(界面散射)。改变铁磁层厚度可以引起铁磁



层/非铁磁层界面状况的变化,借此可以研究不同体散射和界面散射情况下其对多层膜磁电阻变化的影响。在 Fe/Cr 多层膜结构中,随着 Fe 层的厚度由 0.15 nm 增至 30 nm,在 Fe 层厚度为 0.8 nm 时,样品的 GMR 效应达到最大值,而当 Fe 层厚度在 2~30 nm 之间时,GMR 效应近似与 Fe 层厚度成反比。这表明,在 Fe/Cr 多层膜中,界面处的自旋相关散射占主导地位。

金属多层膜是最早和最广泛被研究的具有 GMR 效应的材料结构,被报道的铁磁层材料主要为 Fe, Ni, Co 及其合金,非铁磁层材料主要为 3d, 4d 以及 5d 金属材料。但遗憾的是,在金属多层膜系统中,较大的磁电阻变化往往伴随着较强的层间交换耦合作用,GMR 效应必须在非常高的饱和和外磁场[通常为 796~1 592 kA/m (10~20 kOe)]作用下才能变得显著,这样导致了磁电阻随外加磁场作用的变化灵敏度很低。以多晶 (Co/Cu) 多层膜的磁电阻效应为例,虽然在低温 (4.2 K) 和室温 (300 K) 时可以分别获得高达 130% 和 70% 的磁电阻率,但其饱和磁场约为 796 kA/m (10 kOe),这显然不能满足实用化的技术要求。

### 2.3.2 金属颗粒膜

所谓金属颗粒膜,是指铁磁性金属(如 Co, Fe 等)以颗粒的形式分散地镶嵌于非互熔的非磁性金属(如 Ag, Cu 等)的母体中。其巨磁电阻效应普遍认为是来源于自由传导电子在颗粒与母体之间的界面上及磁性颗粒内部的自旋相关散射,这与多层膜结构的巨磁电阻效应的起源极为相似。实验与理论表明,颗粒膜中巨磁电阻效应主要来源于界面散射,它与颗粒直径成反比,或者说与颗粒的比表面积成正比关系。通常将颗粒膜系统中的铁磁颗粒的磁矩视为在空间呈混乱分布,外磁场的作用是改变磁性颗粒磁化强度的方向,从而改变自旋相关散射的强度。

对于具有巨磁电阻效应的金属颗粒膜的研究主要集中在两大系列:一是银系材料,如 Co-Ag, Fe-Ag, FeNi-Ag, Fe-Co-Ag 等;二是铜系材料,如 Co-Cu, Fe-Cu, FeCo-Cu 等。目前在金属颗粒膜材料中的 GMR 效应以 Co-Ag 体系最高,磁电阻率在液氮温度和室温下可分别达到 55% 和 20%。与金属多层膜相比,颗粒膜的优点是制备方便,一致性、重复性高,成本低,热稳定性好。所存在的问题是其饱和磁场往往很高,甚至高于金属多层膜的饱和磁场。这是由于在颗粒膜结构中需要相应较高的外磁场去克服颗粒的各向异性性能,才能实现电阻率的较大变化。所以,金属颗粒膜虽具有较大 GMR 效应,其应用范围仍然受到了一定限制。对于该类材料而言,进一步研究的方向是如何降低饱和磁场,提高磁电阻的变化灵敏度。

### 2.3.3 自旋阀结构

为了进一步开拓 GMR 效应在信息存储领域的应用,研究人员在寻找低饱和场、高灵敏度、高 GMR 效应的存储材料方面做了大量的工作,自旋阀 (spin-valve) 结构就是在这个探索过程中诞生的。自旋阀通常可分为两种基本方式:一种是通常意义上的自旋阀结构,由被非铁磁层分开的两层具有相同矫顽力的铁磁层和一层反铁磁层组成,其中一层铁磁层(固定层)被反铁磁层通过交换耦合作用钉扎,另一层铁磁层(自由层)的磁矩可以随外加磁场的变化而自由地反转;另一种结构是由非铁磁层分隔开的具有不同矫顽力的两层铁磁层组成。其中,矫顽力大、磁矩不易反转的那一层是硬磁层,另一层是软磁层,其矫顽力小,磁矩在较小的磁场作用下就可以自由反转,这称为赝自旋阀结构。

通常在金属磁性多层膜结构中,由于存在较强的层间交换耦合,磁电阻变化的灵敏度非常低。但是,一旦两层铁磁层被非铁磁层隔开,相邻的铁磁层间就不再存在或很少存在交换耦合,因此只需要施加较小的外磁场就可以使相邻铁

磁层的磁化方向从平行排列到反平行排列或从反向平行排列到平行排列,从而引起磁电阻的变化。自旋阀效应的大小取决于两铁磁层磁矩的相对取向。

1991 年,Diény 率先利用反铁磁层交换耦合,并根据多层膜巨磁电阻效应来源于最简单重复周期的 GMR 效应,提出了自旋阀结构,并首先在 (NiFe/Cu/NiFe/FeMn) 自旋阀中发现了低饱和场下的 GMR 效应。后来的实验表明,在自旋阀结构中,以 Co 及 CoFe 等合金作为铁磁层,巨磁电阻比值比较大,而 Ni, Fe 和 NiFe 合金作为铁磁层其巨磁电阻比值比较小。此外,自旋阀磁电阻比值与其各层厚度密切相关。对于给定的反铁磁材料,交换偏置场与铁磁层厚度的倒数成正比,矫顽力随着铁磁层厚度的增加而减少,因此为了实现好的热稳定性要求铁磁层厚度越薄越好。但是,磁电阻率随着铁磁层厚度和反铁磁层厚度先增加后减少。从图 8.14-13~图 8.14-15 可以看到,在 Co/Cu/Co 结构中磁电阻率随着反铁磁层 (Cu 层)、固定层 (Co 层) 和自由层 (Co 层) 的厚度变化而变化的过程中都有一个最大值。

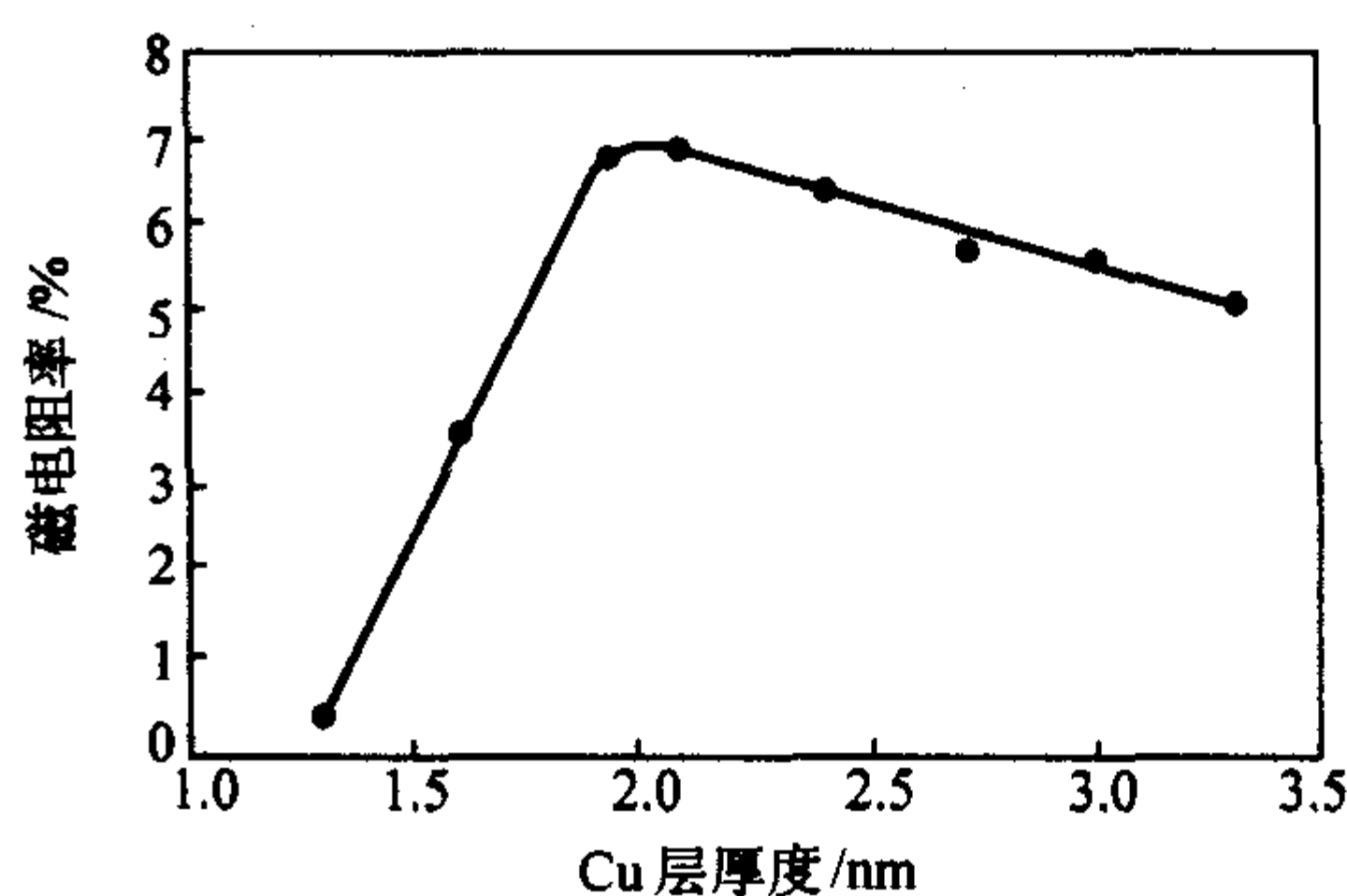


图 8.14-13 Co/Cu/Co 结构中磁阻率随反铁磁 Cu 层厚度的变化

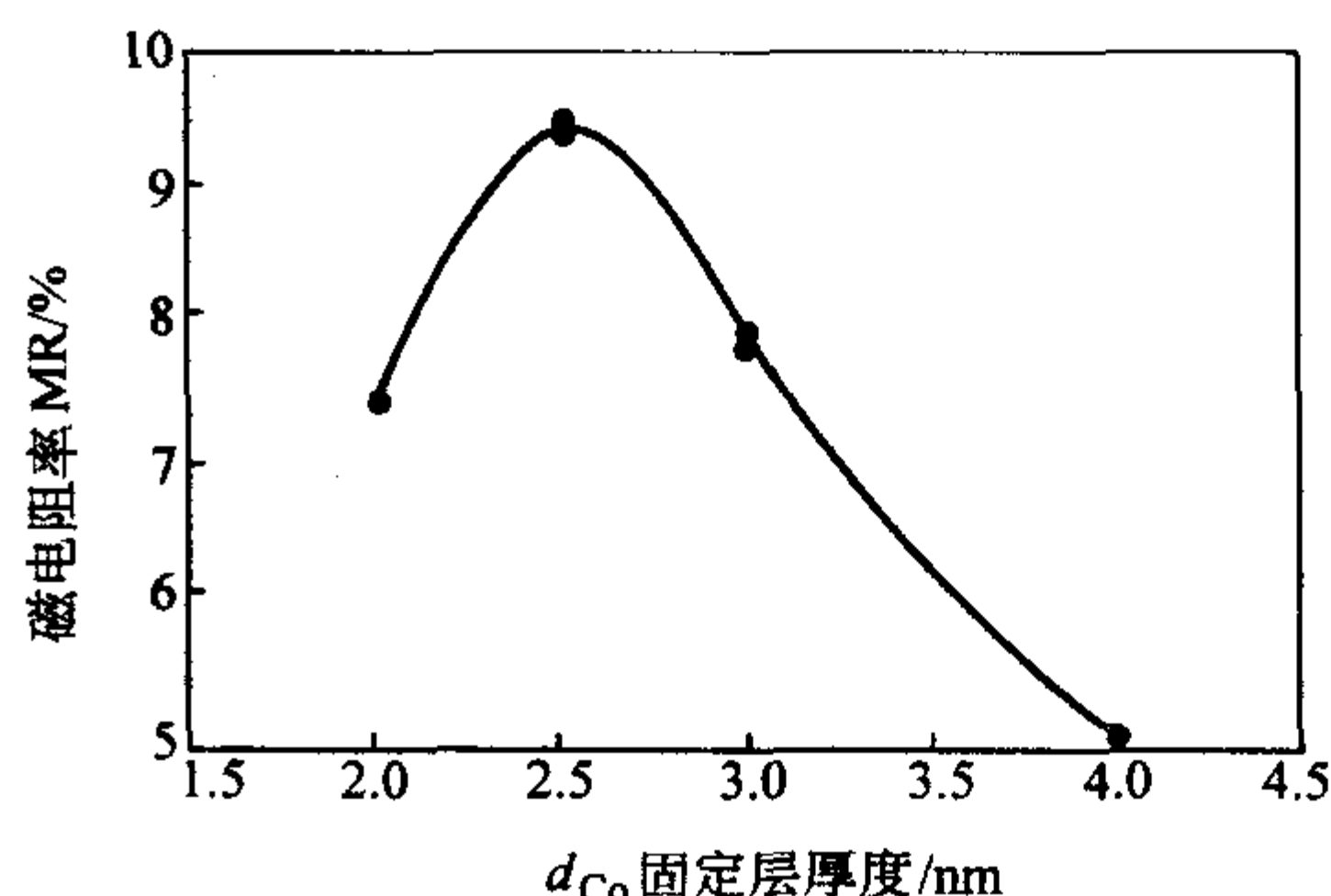


图 8.14-14 Co/Cu/Co 结构中磁阻率随铁磁固定层 Co 厚度的变化

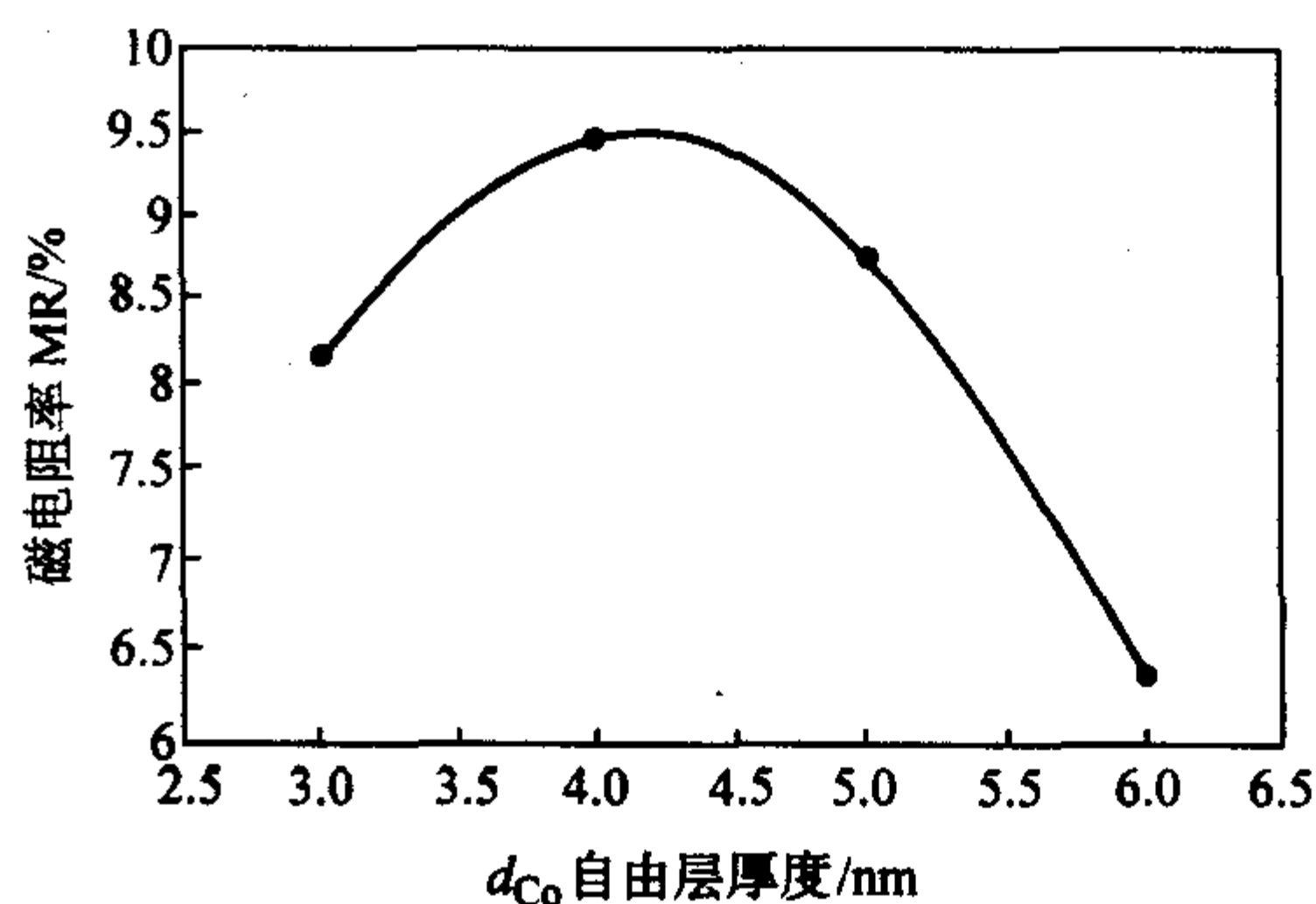


图 8.14-15 Co/Cu/Co 结构中磁阻率随铁磁自由层 Co 厚度的变化

为了进一步改善自旋阀的性能,提高热稳定性,人们使用合成反铁磁结构来传递反铁磁耦合,比如 Co/Ru/Co/合成反铁磁结构,其耦合强度非常大,当 Co 层厚度为 2.0 nm 时,饱和场大于 400 kA/m。另外,由于合成反铁磁结构中两



个铁磁层互相反平行，它们对自由层的静磁相互作用比简单的反铁磁层/铁磁层结构对自由层的影响要小很多，因此自旋阀的热稳定性得到了极大的改善。此外，在自旋阀中插入一层只有零点几个纳米的氧化层（如 NiO）也可以提高巨磁电阻效应，这是因为它利用了电子镜面反射作用，使得电子能够在铁磁层/Cu/铁磁层的界面多次反射，磁电阻效应可以提高 60% 左右。直接采用 NiO 作为反铁磁材料，既可以作为钉扎层，又可以作为镜面反射层。通过对 Co/Cu/Co/FeMn 和 Co/Cu/Co/NiO 的实验结果比较发现，采用 NiO 作为反铁磁层材料，磁电阻率可以从 8% 提高到 23.4% 左右。

自旋阀结构具有频率特征好、低饱和场、低工作磁场、高灵敏度等优点。但其较小的 GMR 效应又显得美中不足。同时自旋阀面临的最大问题是抗腐蚀和热稳定性问题。

#### 2.3.4 磁性隧道结

两个铁磁金属膜之间（如 Cr, Co, Ni 或 FeNi）的金属氧化物（通常为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）势垒的自旋极化隧穿过程也可以产生 GMR 效应。这种非均匀磁系统，即铁磁金属/绝缘体/铁磁金属的三明治结构通常称为磁隧道结（magnetic tunnel junction, MTJ）。如果隧穿过程中电子的自旋守恒，在两层磁性材料间，电子隧穿概率就依赖于两个磁性层中磁化强度的相对方向，在方向相同时，两个磁性层中多数电子的自旋方向相同，处于高电导状态，隧穿电流最大、隧穿磁阻最小。在磁化强度方向相反时，电子的隧穿行为发生在一个铁磁层的多数电子态和另一个铁磁层的少数电子态之间，隧穿几率很小，处于低电导状态，隧穿电流最小、隧穿磁阻最大。根据 Julliere 的模型得知，电导和隧穿磁阻的相对变化与磁性层内的自旋极化率有关。

$$\Delta G/G_p = (G_p - G_A)/G_p = 2P_1 P_2 / (1 + P_1 P_2) \quad (8.14-1)$$

$$\text{TMR} = \Delta R/R_A = (R_A - R_p)/R_A = 2P_1 P_2 / (1 - P_1 P_2) \quad (8.14-2)$$

其中， $G_A$ 、 $G_p$  和  $R_A$ 、 $R_p$  分别为两层铁磁层磁化强度反平行和平行时的电导和电阻， $P_1$  和  $P_2$  分别为两层铁磁层的自旋极化率。

MTJ 结构中的铁磁层通常由一层固定层（磁化方向固定）和一层自由层（磁化方向可随外加磁场的变化而变化）组成，中间由一层很薄的绝缘层分隔开，绝缘层的材料一般为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。与自旋阀结构相似的是，固定层磁化方向的钉扎是通过相邻的反铁磁材料层来实现的，如 FeMn、IrMn 等，它们对相邻的固定层有着较强的交换耦合作用，从而防止了固定层的磁矩在磁化中反转。

在 1975 年，Julliere 率先报道了在 Fe/Ge/Fe 隧道结中，隧道电导与 Fe 层中的磁化强度相对方向的关系。Fe 层的磁化强度方向从平行到反平行时，低温（4.2 K）时隧道电导相对变化可以到达 14%。继 Julliere 的报道之后，Maekawa 和 Gafvert 分别对 Ni/NiO/Ni，Ni/NiO/Co 和 Ni/NiO/Fe 等一系列磁隧道结的电子输运性质进行了研究，发现其中存在有一定的磁电阻变化效应，但是一直未能获得室温下隧道电阻的较大变化，隧穿磁阻（TMR）在低温（4.2 K）下低于 7%，室温下最大值也只有 2.6%。直到 1995 年，Miyazaki 等人在 Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Fe 磁隧道结中获得室温下高达 15.6%、低温下为 23% 的 TMR 值，从此揭开了隧穿磁阻在实际应用中崭新的一页。此后，Moodera 等人利用低温薄膜技术改善了 MTJ 中绝缘隔离层的结构，最终在 CoFe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Co 结构获得了室温下 18% 和低温（4.2 K）下 25.6% 的 TMR 值。2004 年，Wang 等人在 MTJ 结构中的磁化固定层和自由层上同时采用 CoFeB，改善了磁化固定层、自由层和其间  $\text{Al}_2\text{O}_3$  绝缘层的界面性能，提高了界面的亲和性，获得了室温下高达 70% 的 TMR 值。表 8.14-4 列举了一些以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为绝缘层的磁隧道结的研

究结果。

表 8.14-4 一些以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为绝缘层的磁隧道结在低温和室温下的隧穿磁阻

| MTJ 结构                                | TMR/% |       | 作者           | 年份   |
|---------------------------------------|-------|-------|--------------|------|
|                                       | 4.2 K | 300 K |              |      |
| NiFe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Co     | 4.8   | 2.6   | T. Miyazaki  | 1991 |
| Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Fe       | 23.0  | 15.6  | T. Miyazaki  | 1995 |
| Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Co       | 8.0   | 3.4   | T. Miyazaki  | 1995 |
| CoFe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Co     | 24.0  | 11.8  | J.S. Moodera | 1995 |
| CoFe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Co     | 25.6  | 18.0  | J.S. Moodera | 1996 |
| NiFeCo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /CoFe |       | 42.7  | D. Wang      | 2003 |
| CoFeB/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /CoFe  |       | 60.8  | D. Wang      | 2003 |
| CoFeB/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /CoFeB |       | 70.4  | D. Wang      | 2004 |

事实上，MTJ 的隧穿磁阻和很多因素有关，除了构成 MTJ 的材料特性外，绝缘层的制备工艺，绝缘层厚度的控制，薄膜的后期热处理等也非常关键。以铁磁层/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /铁磁层结构为例，首先，为了使绝缘层具有良好的致密度， $\text{Al}_2\text{O}_3$  层不是直接制备的，而是首先制备金属 Al 层，然后进行氧化处理。在这个过程中，氧化程度的控制非常重要，如果 Al 层过渡氧化，将导致铁磁层也被氧化，从而减少隧道磁电阻率；相反，如果 Al 层氧化不充分，在铁磁层和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之间存在的金属 Al 层也将导致隧道磁电阻率的减少（如图 8.14-16 所示），所以严格控制氧化时间和氧气分压非常重要。其次，研究还发现对磁隧道结进行退火处理，在退火温度达到 200℃ 后，隧道结的块电阻和磁电阻率都达到极大值，尽管势垒的宽度减少了，但是势垒的高度增加了。再者，正如式（8.14-1）和式（8.14-2）所指出的， $\text{Al}_2\text{O}_3$  两面的铁磁层本身的自旋极化率对隧道磁电阻比值有重要影响，铁磁层一般选用 CoFe 和 CoFeB 合金等具有高自旋极化率的材料。另外，除了氧化程度， $\text{Al}_2\text{O}_3$  层的厚度也将影响隧道结势垒的性质、隧穿磁阻以及隧道结本身的电阻，图 8.14-17 表示磁隧道结 Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> 和 Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Co<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub> 中隧穿磁阻与 Al 层（氧化后形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）厚度的关系。

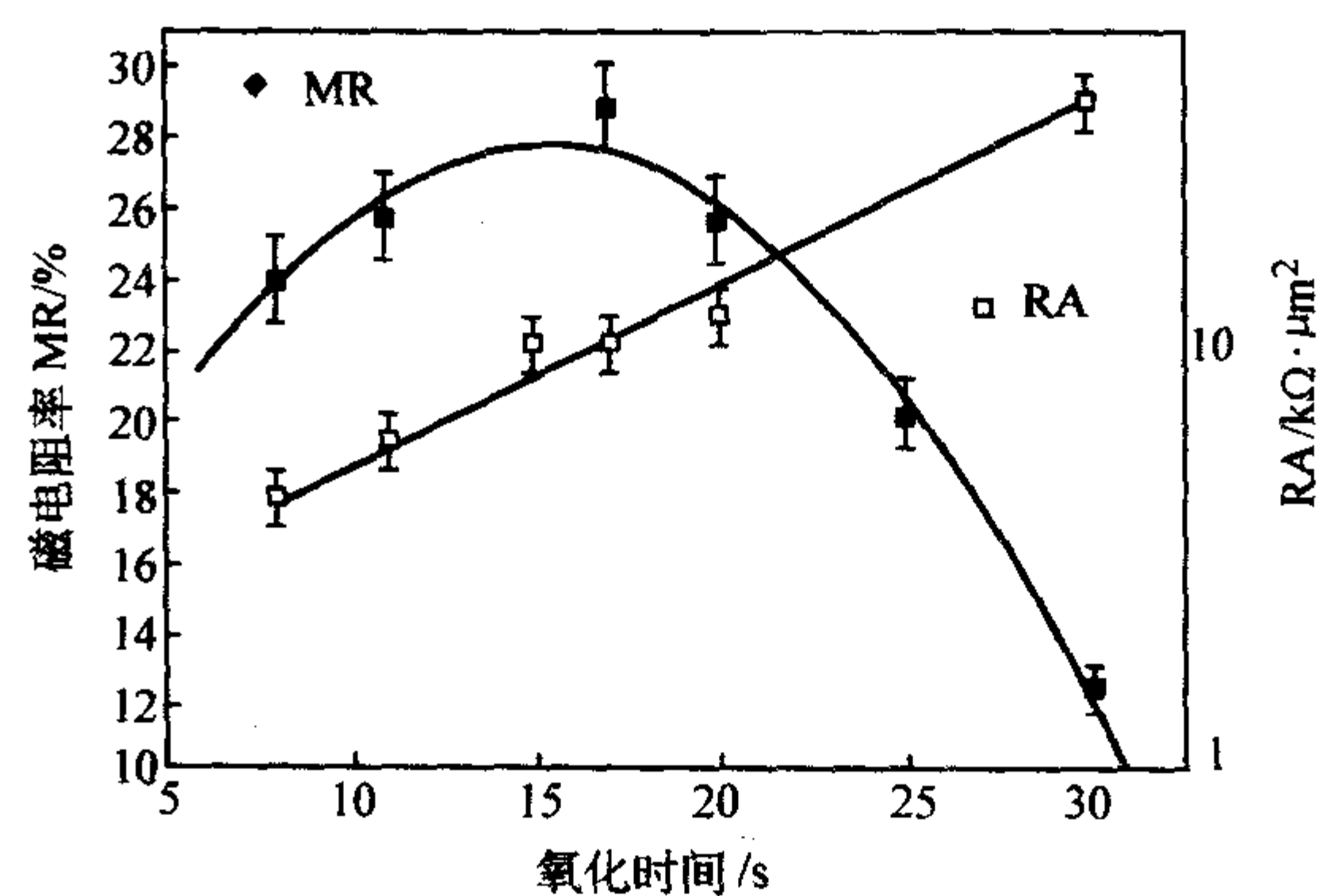


图 8.14-16 磁隧道结中电阻值和隧穿磁电阻率与 Al 层被氧化程度的关系

在磁性隧道结中，由于两铁磁层间不存在或基本不存在层间耦合，因而只需附加一个很小的附加磁场就能够改变自由层的磁化方向。与此同时，MTJ 结构可以获得远远大于自旋阀结构的磁电阻变化率。此外，MTJ 结构具有很高的磁场灵敏度，Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Fe 和 CoFe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Co 结构中的磁场灵敏度分别为 0.1%/ (A/m) (8% Oe<sup>-1</sup>) 和 0.06%/ (A/m) (5%



$0\text{e}^{-1}$ ), 这是金属多层膜结构所难及的。

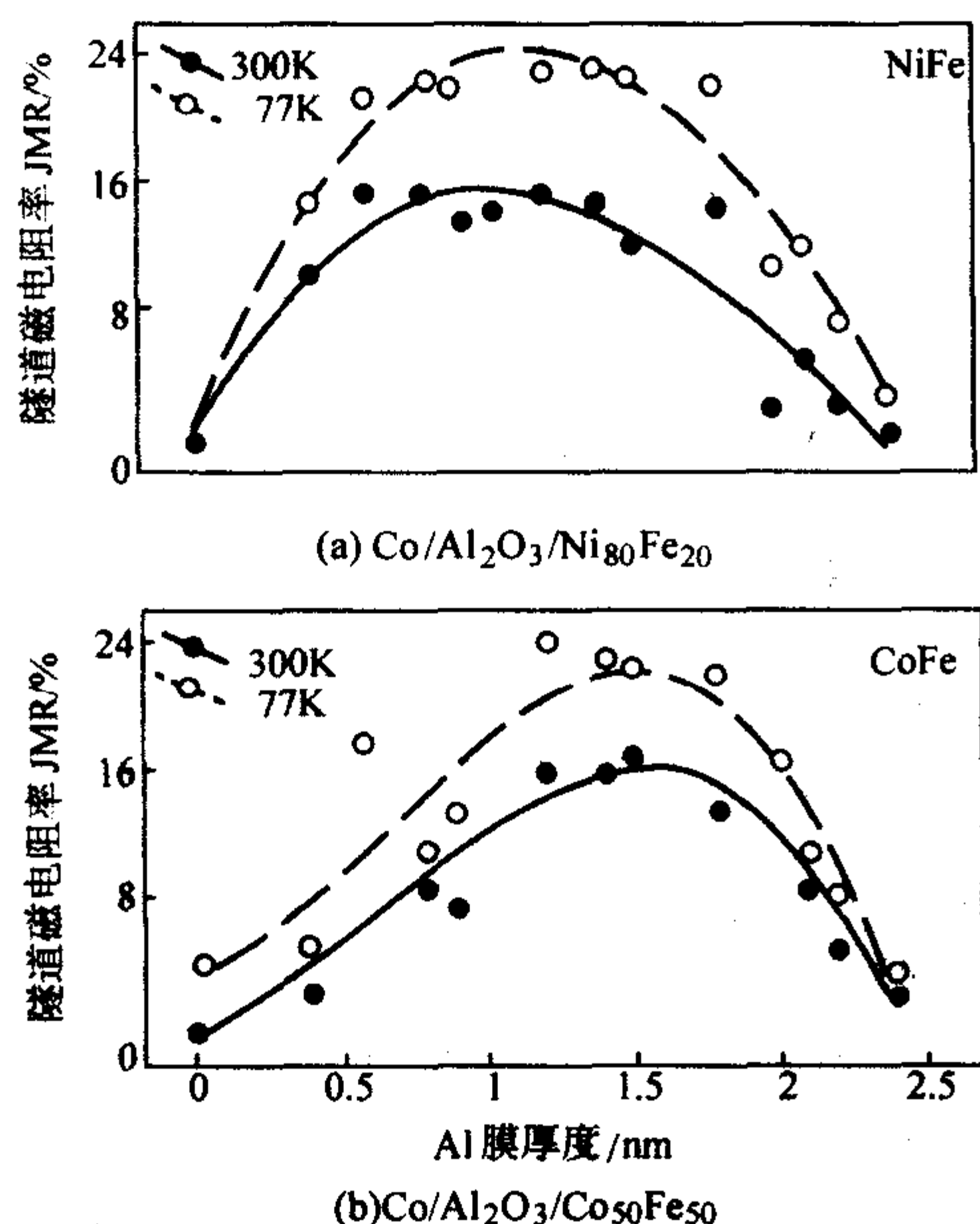


图 8.14-17 磁隧道结中隧道磁电阻随 Al 层 (氧化形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 厚度的变化

### 2.3.5 超巨磁电阻

1993 年, Helmut 等人在  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$  薄膜中发现了超巨磁电阻效应 (CMR, colossal magnetoresistance), 在  $4\,000\text{ kA/m}$  ( $50\text{ kOe}$ ) 的外磁场作用下, 可以获得室温下高达 150% 的磁电阻率。目前已发现的具有 CMR 效应的材料有掺杂稀土锰氧化物, 铈系锰氧化物以及铬基硫族尖晶石。由于它们具有非常高的磁电阻值, 故称之为超巨磁电阻。

继  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$  薄膜中的超巨磁电阻效应被报道后, 1994 年 Jin 等人发现, 在  $\text{LaAlO}_3$  单晶基片上外延生长的  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  薄膜, 于  $77\text{ K}$  时在  $4\,800\text{ A/m}$  ( $60\text{ kOe}$ ) 的磁场下, 其磁电阻率为  $1.27 \times 10^5\%$ 。在之后短短两年多的时间里, 人们在类钙钛矿结构 Mn 系氧化物  $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$  (其中三价离子  $\text{Ln}^{3+}$  包括  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$  以及  $\text{Sm}^{3+}$ , 二价离子  $\text{M}^{2+}$  包括碱土离子  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  和  $\text{Ba}^{2+}$  以及  $\text{Pb}^{2+}$ ) 中发现, 无论是外延生长的薄膜还是大块的单晶和多晶材料大都具有超巨磁电阻效应。这类氧化物中磁电阻效应最突出的有 Xiong 等人发现的外延薄膜  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$  以及 Chien 等人发现的烧结块材料  $\text{Nd}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ , 前者在温度为  $60\text{ K}$ ,  $6\,400\text{ A/m}$  ( $80\text{ kOe}$ ) 的磁场下, 磁电阻率为  $1.06 \times 10^6\%$ , 后者在  $30\text{ K}$  以下温度,  $4\,000\text{ A/m}$  ( $50\text{ kOe}$ ) 的外磁场下, 其电阻率从  $10^3\ \Omega\text{m}$  以上下降至  $10^{-4}\ \Omega\text{m}$ , 变化的幅度达七个数量级以上。综观以上的类钙钛矿结构  $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$  系氧化物, 不难发现它们具有一个最根本的共同特征, 就是在一定的温度范围, 磁场使其从顺磁性或反铁磁性变为铁磁性, 且在其磁性发生转变的同时, 氧化物从半导体的导电特性转变为金属性, 从而使其电阻率产生巨大的变化, 有时甚至高达数个数量级。

## 2.4 MRAM 的发展趋势

MRAM 技术的主要发展方向主要体现在寻求以下几个方面问题的解决方案中: ①高磁电阻率的磁性材料和结构; ②降低记录位尺寸; ③改善读写的架构及方法。

### 2.4.1 磁性材料层的结构

目前 MRAM 组件大多向 MTJ 多层膜结构发展。MTJ 多层

膜以金属铁磁层/绝缘层/金属铁磁层为主要结构。其中, 金属铁磁层部分可采用 Fe, Co, Ni, B 等比例适当的金属合金组成, 绝缘层采用得最多的是  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 厚度在几个纳米以下。虽然在最新的文献报道中, 室温下采用 CoFeB 材料的 MTJ 结构的磁电阻率已达到 70%, 但 MTJ 结构仍存在问题, 比如, 电流的非线性效应, 磁电阻率与偏压的大小有关, 改变偏压可能减小磁电阻率值。另外一个更严重的问题则是 MTJ 多层薄膜的电阻太大 (约  $1\text{ k}\Omega$ ), 导致电流减小。为了降低电阻值, 最直接的办法则是减小绝缘层的厚度。然而当绝缘层厚度降至约  $7\text{ nm}$  时, 有严重的短路现象发生, 因此电阻降低受到限制, 成为材料的最大难题。所以, 探索新的磁性材料和开发新的结构仍然是开展 MRAM 技术研究和开发的主要内容之一。

### 2.4.2 降低位尺寸

缩小每单一记忆单元横向尺度及单元间距是提高容量密度的唯一方式。在结构设计部分, 将考虑通过改进包括横向形状及多层膜层状结构, 以达到降低读/写电流及提高记忆单元稳定性的要求; 在制程部分, 技术的突破在于使用电子束微影技术并配合新的刻蚀技术制作纳米尺度的记忆位单元及读写连接导线, 以及与制程相关的核心技术开发等。

1) 水平异向性磁性记忆位单元在单元尺寸大小上造成较多的面积浪费, 在降低位尺寸上有其限度。若改为采用垂直异向性的材料作为记忆位单元将可大幅改善面积的利用, 将记忆位单元由椭圆形结构改成圆形或方形位结构, 可以降低使用面积, 大幅提升记忆密度。

2) 与 DRAM 一样, 传统的采用单管单结 (1T1MTJ, one transistor one magnetic tunnel junction) 架构的 MRAM 记忆位单元的尺寸大小是取决于与之相联的 MOSFET (metal oxide semiconductor field effect transistor) 的尺寸, 因而导致该架构在进一步提高存储密度上受到限制。XPC (cross point cell) 架构是另一种新的读写机制, 该架构中记忆位单元并无串接一个 MOSFET, 而是直接与字符线和位线相连, 因此结构比较简单, 可使其尺寸大幅减少。图 8.14-18 为 XPS 架构的示意图。

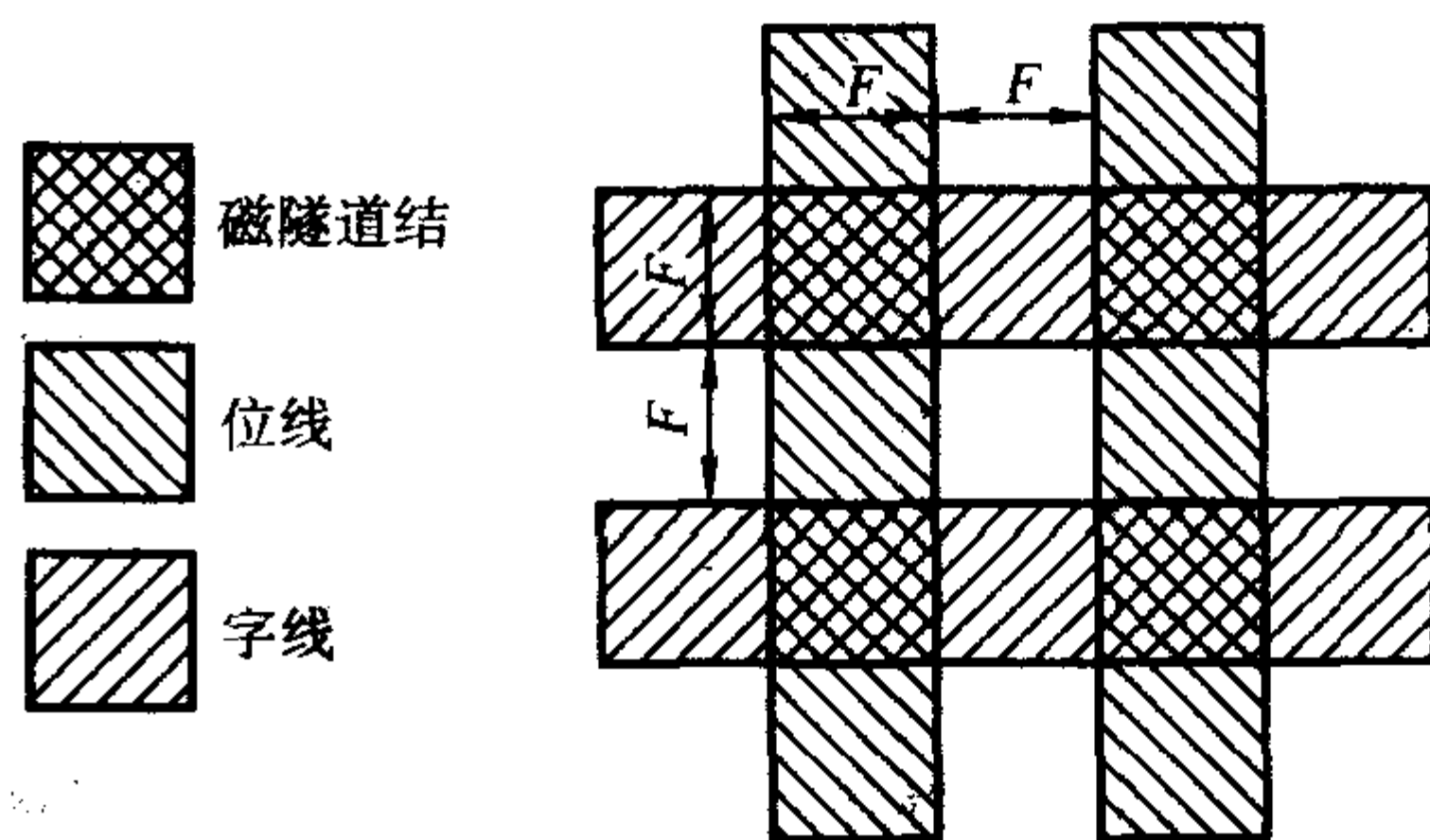


图 8.14-18 XPS 架构的示意图 (MTJ 直接与字符线和位线相连)

3) 随着记忆位单元尺寸的降低, 准确、迅速地取得特定记录位的磁/电特性是面临的一个相当大的考验。CAFM (contact atomic force microscope) 技术可以成为解决这一问题的途径, CAFM 是一种快速、准确测量纳米组件的微电流与微电压的高分辨检测仪器, 所检测的电流信号的分辨范围可达  $1\text{ pA}$ 。

### 2.4.3 读写构架及方法

MRAM 是一个相当复杂及新颖的自旋电子集成组件, 要达到超高容量密度及良好的整体表现, 需要解决很多问题, 如涡流现象、读取写入时的漏电流效应、消耗功率、热稳定性等问题。

1) 采用垂直异向性的磁性材料制作磁记忆位 (PMTJ), 除了可提高器件的记录密度外, 还可解决涡流效应 (vortex) 的问题。



2) 除了采用上面提及的 XPC 架构以外。由于不论是在写入或读取状态下, 组件皆会有漏电流的产生, 而且漏电现象随着记忆位单元数目的增大而越发显著, 从而增加了整体的功率耗损。因此需要通过提高 MTJ 磁阻值 (改变氧化层或 TMR 整体结构) 来降低漏电流, 或者改变读写电路构架以提高数据读写的准确度。

3) 当记忆位单元间的间距缩短到一定程度时, 相邻的单元在执行写入动作的情形下相当容易产生串扰 (cross talk)。如何隔离或降低相邻记忆位单元间的串扰效应有待新的读写技术来解决。此外, 在记忆位单元尺寸不断缩小下, 磁矩方向易受到热扰动的影响而出现不规则转动, 导致无法产生稳定扇区, 此称为超顺磁现象 (super-paramagnetic phenomena)。采用较高磁异向性材料有助于热稳定性的提高。

### 3 铁电随机存储材料

在计算机出现后的不多时间里, 国外不少研究实验室认为, 由于铁电体在电学上具有双稳态特性 (即极化与电场关系的滞后特性, 类似于磁性材料的磁化率与磁场关系的滞后特性), 可以用做计算机的存储器, 而且与磁芯存储器比较铁电存储器在存储速度和功耗方面, 具有突出的优点。FeRAM 技术的问世, 为微电子技术、计算机技术的普及和发展开辟了许多新的可能性, 引起了科学界的广泛注意。

#### 3.1 FeRAM 的发展概况和现状

FeRAM 这一概念早在 20 世纪 60 年代初就已经被提出了, 但当时铁电薄膜制备和器件设计等方面的技术尚不完备, 主要面临的问题有: ①由于薄膜制备工艺的限制, 使铁电存储单元的厚度最薄只能达到  $100\text{ }\mu\text{m}$  左右, 这就意味着需要有  $100\text{ V}$  以上的工作电压才能完成器件的正常读/写操作; ②铁电体的阈值电压与许多参数有关, 因而设计器件遇到困难; ③铁电体通常所具有的“疲劳”现象会导致器件失效; ④存储单元之间的“干扰脉冲”类似于上述的串扰现象, 即在进行一个单元寻址时, 邻近单元受干扰而突然发生开关现象。这些问题, 在 20 世纪 90 年代以前一直得不到解决, 极大地限制了 FeRAM 的发展。从 20 世纪 80 年代后期开始, 随着薄膜制备技术的发展, 大大加快了 FeRAM 研究的步伐, 一系列铁电薄膜集成器件相继问世。随着相关技术的进步, 制备出了可以与硅集成、具有优良性能的铁电薄膜, 如以 PZT 薄膜微电容为基础的 FeRAM 器件, 工作电压可控制在  $3\sim 5\text{ V}$  的水平; 与 GaAs 电路集成制备的 FFET, 工作电压降到  $3\text{ V}$ 。新材料和新结构的运用也使得器件疲劳性能大大改善, 读写次数可以达到  $10^{12}$  次; 而“干扰脉冲”问题通过采用傍栅列阵结构也得到克服, 即用一只或几只晶体管把铁电存储单元互相隔离开来。

1988 年, 美国 Ramtron 公司率先推出第一批铁电薄膜存储器 FeRAM 产品, 存储容量为  $1\sim 64\text{ kbit}$ 。该器件采用  $1.5\text{ }\mu\text{m}$  的制程, 通过 PZT 薄膜与 CMOS 器件集成而制造的。随后, 该公司不断进行铁电薄膜、电极材料制备技术和器件设计改进, 于 1995 年将制备工艺从  $1.5\text{ }\mu\text{m}$  线宽发展到亚微米制程, 开发出从  $64\text{ kbit}$  到  $32\text{ Mbit}$  系列 FeRAM 产品, 并使器件的工作电压降到  $3\text{ V}$ , 读写次数提高到  $10^{12}$ , 读写时间达到  $100\text{ ns}$ 。

与此同时, 世界上其他许多大公司, 如美国的 Harris, Symetrix, Motorola, AT&T, 日本的 NEC、松下、日立、Olympus, 荷兰的 Philips, 德国的 IIT、西门子及韩国的现代、三星等公司看准这一发展势头, 都纷纷投入大量的人力和物力参与铁电薄膜存储器的研究和开发。其中日本 NEC 已研制成容量为  $1\text{ Mbit}$  的铁电存储器。Hynix 半导体公司也推出了采用  $0.25\text{ }\mu\text{m}$  制程的业界首个商用百万位 ( $4\text{ Mbit}$  和  $8\text{ Mbit}$ ) 铁

电存储器, 其工作电压为  $3.0\text{ V}$ , 数据存取速度为  $70\text{ ns}$ , 能进行  $10^{11}$  次读/写操作。而最新的  $64\text{ Mbit}$  嵌入式 FeRAM 样片, 采用先进的  $0.13\text{ }\mu\text{m}$  制程, 工作电压为  $1.37\text{ V}$ , 数据存取速度为  $30\text{ ns}$ , 存储单元尺寸只有  $0.54\text{ }\mu\text{m}^2$ 。

#### 3.2 FeRAM 的存储原理

FeRAM 的工作原理是利用铁电晶体的铁电效应来实现数据存储的。以典型的铁电晶体  $\text{ABO}_3$  型钙钛矿四方结构为例 (如图 8.14-19 所示), 其中  $\text{A}^{2+}$  离子位于顶角,  $\text{B}^{4+}$  离子占据体心,  $\text{O}^{2-}$  离子坐落于面心。从原子水平来看, 当在  $\text{ABO}_3$  铁电晶体上施加一定的电场时, 氧八面体中心的  $\text{B}^{4+}$  离子相对于其他离子沿中心轴正、负方向偏移而产生极化, 极化强度随外加电场的不断增强而最终达到饱和。当电场从晶体移除后, 中心原子会保持在原来的位置。这是由于铁电晶体的中间位置是一个高能阶, 中心原子在没有获得足够大的外部能量时不能越过该能阶到达另一稳定位置, 因此在没有外加电场的情况下, 铁电晶体能保持在原有的状态, 其极化强度保留在低于饱和极化状态的剩余极化值。由于铁电效应是铁电晶体所固有的一种偏振极化特性, 所以以铁电效应作为存储原理的 FeRAM 其存储的信息不会受到外界条件, 诸如磁场因素的影响而有所改变, 同样具有非易失的存储特性。

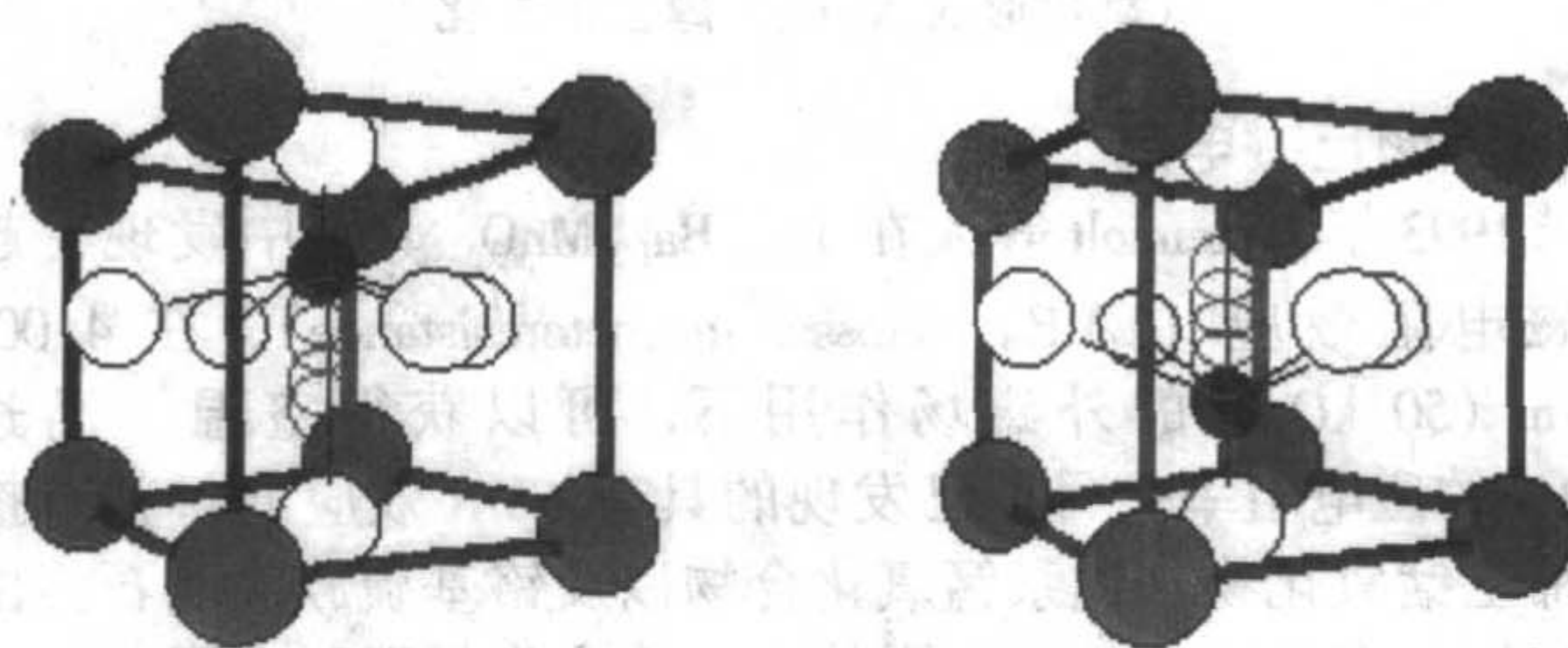


图 8.14-19  $\text{ABO}_3$  钙钛矿晶胞中心原子在外加电场作用下的位移示意图

这种离子极化过程使铁电体在宏观上表现为极化强度与外电场间产生非线性响应。从其电滞回线 (图 8.14-20) 可以得知, 当施加大于矫顽场  $V_c$  ( $E_c$ ) 的电压 (场) 于铁电体上时, 材料正向极化达到饱和极化值  $+P_s$ , 去掉外加电压 (场) 后, 极化值降为  $+P_r$  (剩余极化); 施加反向电场超过矫顽场时发生极化反转, 饱和极化值为  $-P_s$ , 去掉附加电压 (场), 极化值降为  $-P_r$ 。这样在一定的外加电压 (场) 作用后, 当电场强度  $E=0$  时, 铁电体存在两个正负剩余极化值  $-P_r$  和  $+P_r$ , 它们对应两种相应的稳定状态, 通过完成这两种状态间的相互转化就可以实现信息的存储。

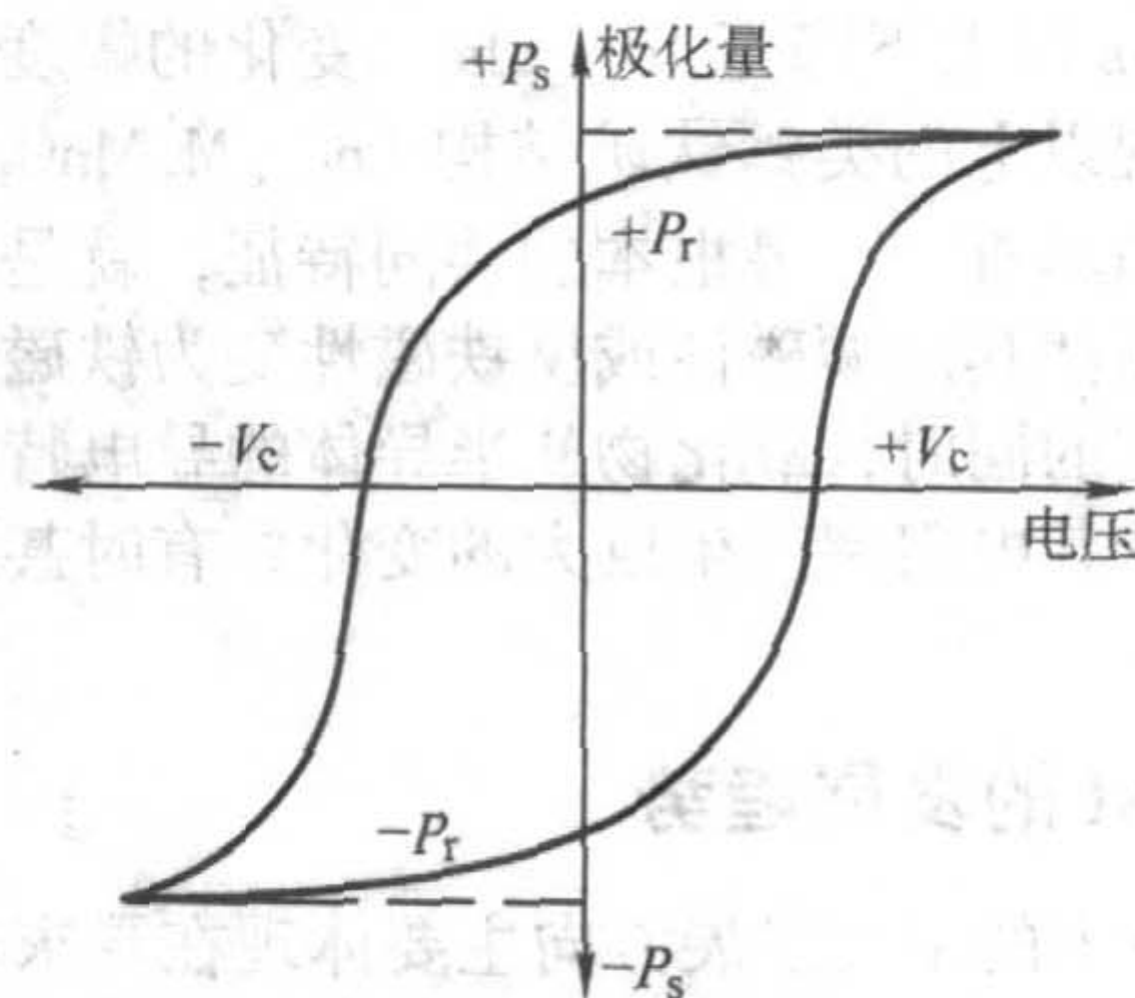


图 8.14-20 铁电体的电滞回线

FeRAM 的存储单元主要由电容和场效应管构成, 但这个电容不是一般的电容, 在它的两个电极板中间沉淀了一层



晶态的铁电晶体薄膜。FeRAM 存储单元基本结构主要分成双晶体管双电容 (2T2C)、单晶体管单电容 (1T1C) 和单晶体管双电容 (1T2C) 三种类型。早期的 FeRAM 存储单元使用 2T2C，每个存储单元包括数据位和各自的参考位。2001 年 Ramtron 设计开发了更先进的 1T1C 存储单元。采用 1T1C 结构的 FeRAM 所有数据位使用同一个参考位，而不是对于每一数据位独立使用各自的参考位。简化的 1T1C 和 2T2C 存储单元结构如图 8.14-21 所示。采用 1T1C 架构的 FeRAM 产品成本更低，容量更大，所以，在高密度铁电存储器件中，存储单元常常采用具有较小面积的 1T1C 架构。

无论是采用 2T2C 架构还是 1T1C 架构，对 FeRAM 存储单元进行读操作时可能会导致存储单元状态的改变，与此同时，参考位的状态则不会发生改变，这就需要采用附加电路自动恢复其内容。所以 FeRAM 的每个读操作后面还伴随一个“预充”(precharge) 过程来对数据位进行恢复，这在一定程度上也影响了 FeRAM 的运行速度。

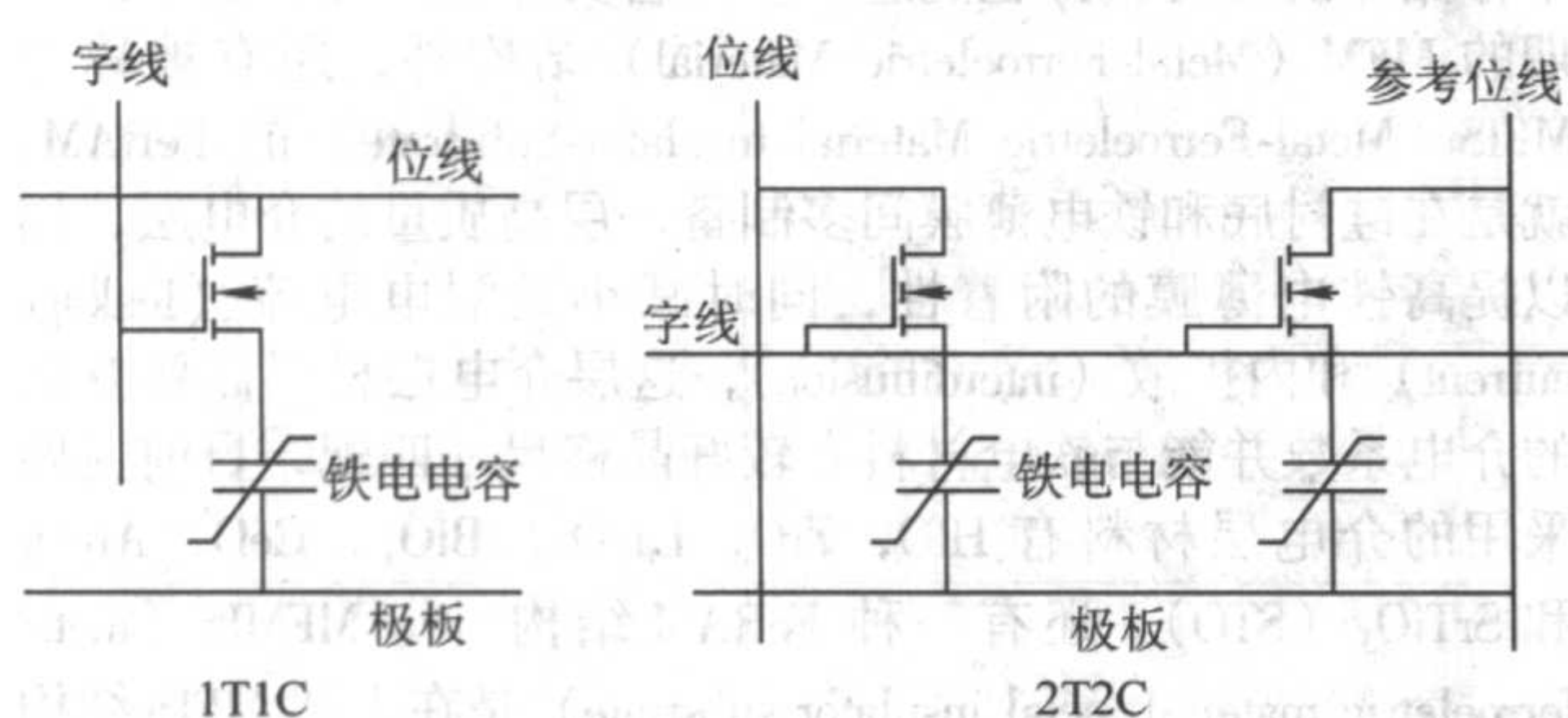


图 8.14-21 铁电存储单元结构示意图

### 3.3 铁电存储材料

从 FeRAM 的制备工艺和工作环境两方面考虑，选择铁电介质材料必须满足以下要求：①铁电薄膜的制备温度要求越低越好，而且所制备的铁电电容要具有良好的铁电性；②铁电薄膜的剩余极化值必须要足够大，以保证信息能够清晰读出；③铁电薄膜极化反转的矫顽场要越低越好；④铁电薄膜要具有极小的疲劳性，并且漏电流足够低。

目前受到广泛关注的铁电存储材料主要有三种：Pd(Zr-Ti)O<sub>3</sub> (PZT) 和 SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (SBT) 和 (BiLa)<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (BLT)，它们的结构如图 8.14-22 所示。具有典型的钙钛矿型 ABO<sub>3</sub> 结构的 PZT 材料是最早也是被研究得最多的用于 FeRAM 的铁电材料。1991 年，美国的 Ramtron 公司首次以 PZT 铁电薄膜为存储单元，开始生产 FeRAM 产品。PZT 薄膜制备温度相对较低，介电常数高，绝缘性好，剩余极化值  $P_r$  大（高达 70  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ）。PZT 本来是一种很有希望应用于 FeRAM 的材料，但这种材料的抗疲劳性差，极化反转循环达  $10^6$  次后，剩余极化值  $P_r$  迅速减小，影响了数据信号的读出。对 PZT 采用掺杂技术可以大幅度提高材料的抗疲劳性能，以 Nb 掺杂为例，当掺杂浓度为 1.5% 时，其读写次数可以提高到  $10^{10}$ ；此外，采用 PZT 材料制备的组件漏电流大，其介电常数具有厚度依赖性，薄膜厚度减小到 45 nm 以下时，介电常数从体材料所具有的 1 300 降到 100~200。

近年来，在研究人员对其他新铁电材料体系进行开发和研究的过程中发现，具有钙钛矿层状结构的 SBT 铁电材料在 FeRAM 中也具有良好的应用前景。SBT 是一种天然超晶格材料，钙钛矿格子在  $c$  轴方向不连续而在  $a$ 、 $b$  轴方向连续，而且由于 SBT 中的  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  层具有较小的界面应力，能够通过自动调整在晶格中的位置来补偿电极附近的电荷，这两方面的原因使得 SBT 具有良好的抗疲劳特性，用其制作

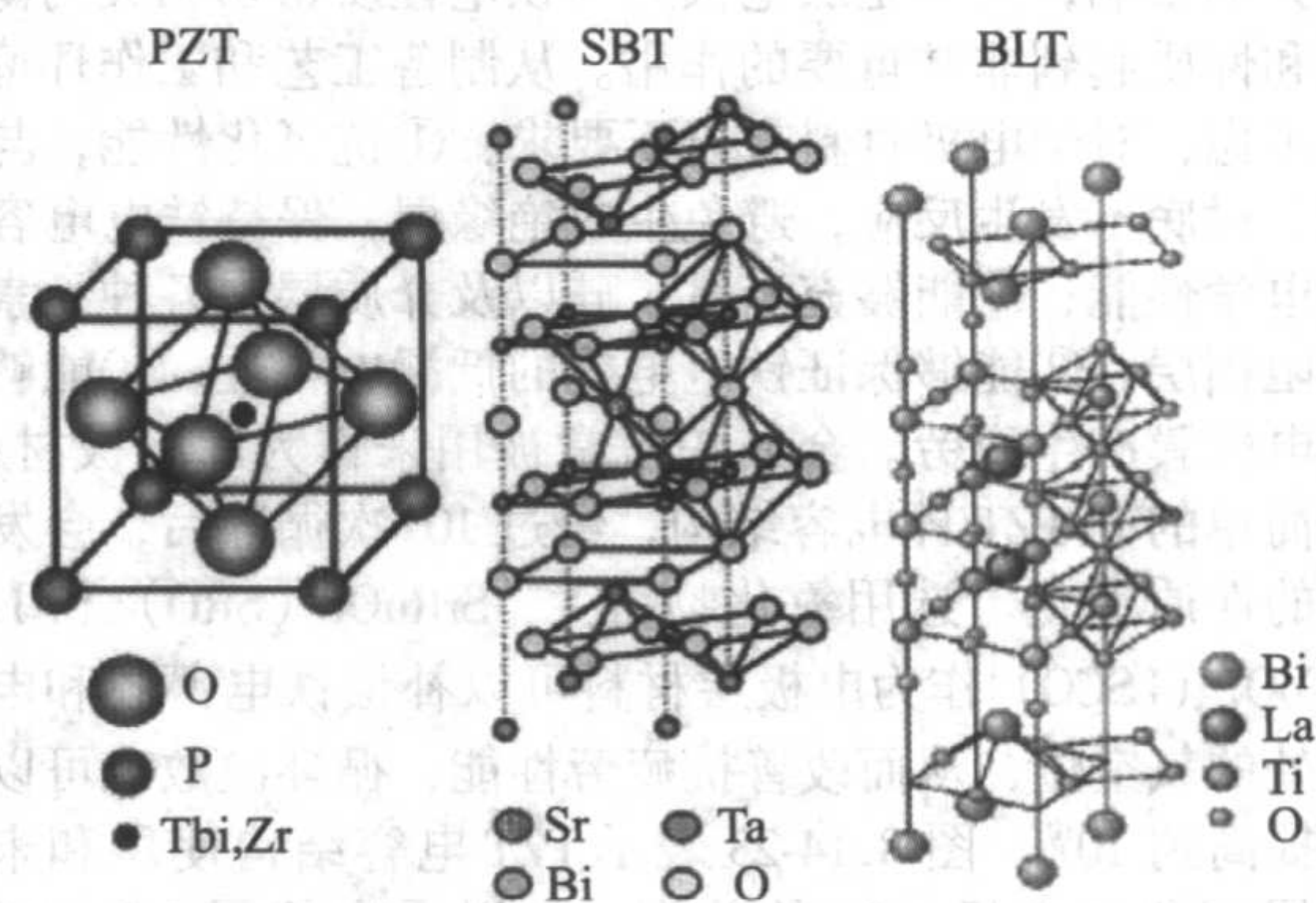


图 8.14-22 三种用于铁电存储器件的主要材料的结构

的 FeRAM，在重复开关  $10^{12}$  后，仍无显著的疲劳现象；同时由于  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  的应力缓冲作用，在晶化过程中能与钙钛矿晶格形成超晶格共同生长，防止了电荷注入，提高了材料的耐压值，可制成亚微米超薄型薄膜。但是 SBT 材料同样也具有缺点，最主要的就是 SBT 的介电常数不大（最高为 600），剩余极化值较低（ $\pm P_r$  的理论值为 14.4  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ），采用结构与之接近的  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  作为电极缓冲层，可以将  $\pm P_r$  值提高到 24.6  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。此外，SBT 薄膜的薄膜组分不易精确控制，制备温度较高（750~850℃），这么高的制备温度会引起 Si 衬底的热应力升高，有可能导致先前在衬底上制备的集成电路的损坏。

1999 年 Park 等人发现，在  $(\text{BiLa})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BLT) 中，氧离子随着 La 离子的掺杂而具有更高的化学稳定性，是一种能直接制备在金属电极和氧化物电极上的具有抗疲劳效应的材料，BLT 的制备温度是 650℃，并且具有比 SBT 高的  $P_r$  值，读写开关次数可以达到  $3 \times 10^{10}$ 。表 8.14-5 给出了上述三种铁电存储薄膜的基本性质和在铁电存储器件上的最新应用。

表 8.14-5 三种铁电存储薄膜的基本性质和最新应用

|                      | PZT              | SBT            | BLT          |
|----------------------|------------------|----------------|--------------|
| 结构                   | ABO <sub>3</sub> | 层状             | 层状           |
| 沉积技术                 | Sol-gel, MOCVD   | Sol-gel, MOCVD | PLD, Sol-gel |
| 处理温度/℃               | 500~600          | 750~850        | 650~700      |
| 剩余极化                 | 20~70            | 4~16           | 16~20        |
| 最大容量                 | 32 Mbit          | 64 kbit (嵌入式)  | 1 Mbit       |
| (D/R)/ $\mu\text{m}$ | 0.25             | 0.5            | 0.35         |
| 疲劳/次                 | $10^{10}$        | $10^{10}$      | $10^{10}$    |

近来，Son 等人对  $(\text{BiSm})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BSmT) 的研究显示，该类材料也表现出了良好的铁电性能，当 Sm 掺杂比例为 85% 时，可以获得 49  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  的剩余极化值，读写开关次数也可以达到  $4.5 \times 10^{10}$ 。

### 3.4 FeRAM 集成工艺

在高密度的 FeRAM 商品化过程中，铁电材料需要与 CMOS 集成形成器件，由于在集成工艺过程中，铁电材料的性质容易发生严重的退化现象，因此防止退化成为集成工艺解决的关键问题。

#### 3.4.1 电极材料

在 CMOS 基片上制备铁电薄膜，为铁电电容器选择适当的电极材料非常重要，这是因为顶、底电极对其铁电性能具



有很大的影响,尤其是底电极对与铁电性质密切相关的薄膜结构和性质起到非常重要的作用。从制备工艺和工作环境两方面考虑,对于电极材料有以下要求:①抗氧化性能,与介质层、衬底不发生反应,避免生成绝缘层,保持铁电电容整体的电学性能;②能够充当氧、硅以及介质层中各种元素的扩散阻挡层;③能够保证铁电电容的低漏电特性;④能够防止铁电薄膜产生疲劳。金属铂常常被用来作为底电极材料。对于简单的  $\text{Pb}/\text{PZT}/\text{Pt}$  电容结构,经过  $10^6$  次循环后,会发生严重的性质退化。选用氧化物  $\text{IrO}_2$ 、 $\text{SrRuO}_3$  (SRO) 和  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  (LSCO) 作为电极层材料可以补偿铁电薄膜和电极界面处的氧空位,从而改善抗疲劳性能,循环次数也可以因此而提高到  $10^{10}$ 。图 8.14-23 表示 PZT 电容结构使用和未使用金属氧化物电极  $\text{IrO}_2$  的差别,可以看出使用  $\text{IrO}_2$  电极,经过  $10^{10}$  次循环后只有 5% 的性质退化。对电极材料及其与铁电薄膜间的界面性质的研究仍是今后的重要研究内容之一。其中,采用  $\text{IrO}_2/\text{Ir}$  层能有效屏蔽氢的侵害,是最合适的顶电极材料之一。

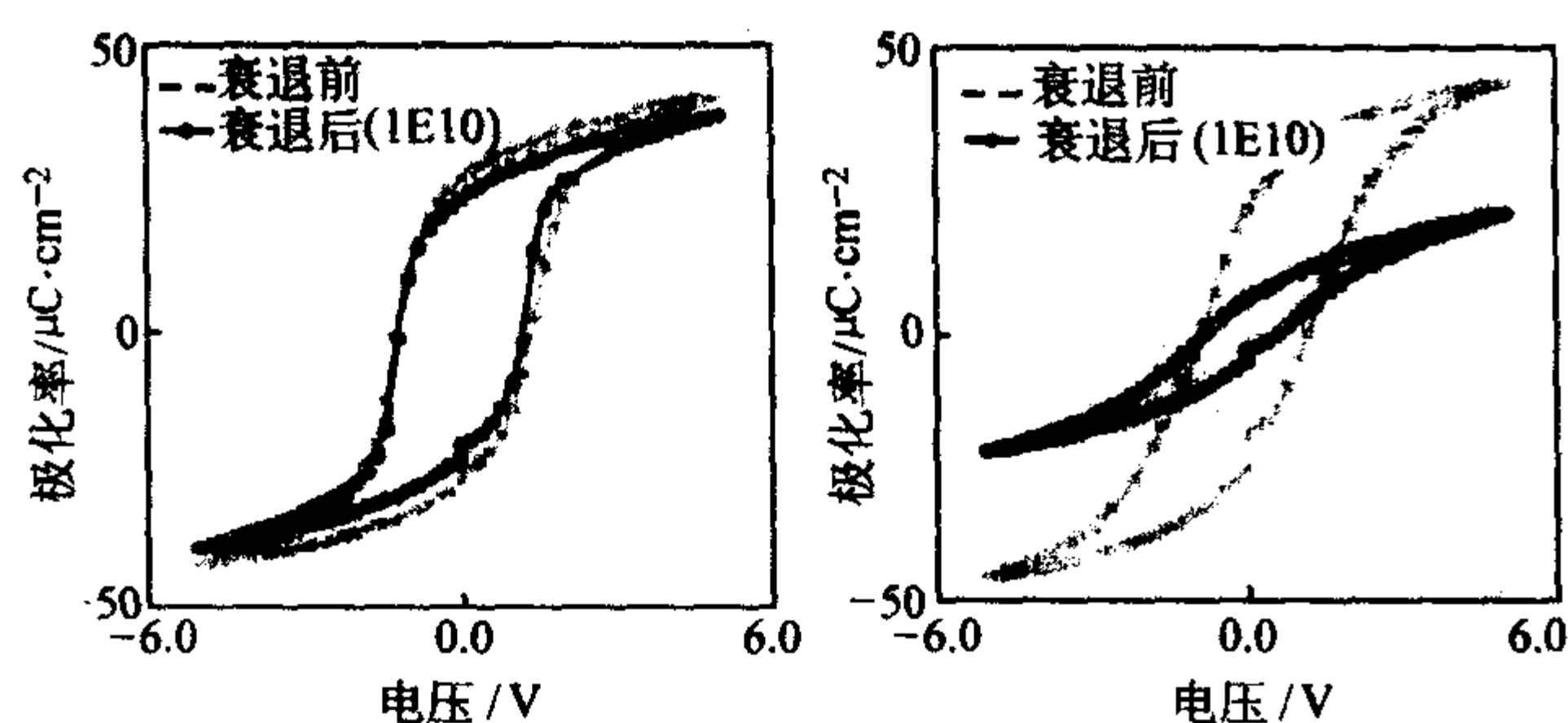


图 8.14-23 PZT 电容膜使用和未使用金属氧化物电极  $\text{IrO}_2$  的差别

#### 3.4.2 刻蚀技术

用等离子体刻蚀铁电薄膜形成微小电容过程中,会出现刻蚀损伤的问题,铁电电容器侧壁上的刻蚀损伤层会使铁电材料的电滞回线的退化增加。解决刻蚀损伤可以采用以下方法:①侧壁清洁技术;②使用三种掩膜逐层刻蚀技术;③无刻蚀技术。第一种方法采用特殊的湿法处理,去掉刻蚀损伤部分。方法二是顶电极层、铁电材料层、底电极层用三种掩模板分别进行刻蚀。方法三是在带有模板的底电极层上直接制备铁电材料层。

#### 3.4.3 氢阻断技术

在集成工艺中,铁电电容器往往会暴露在含氢的工作气氛下,因为氢气的侵入组件会发生严重的性质退化。这种现象与顶电极材料的催化作用密切相关,比如在 PZT 层与铂电极的界面处就发现了材料组分中 Pb 元素的减少和 Ti-O 多面体的变形。一般可以采用以下两种方法避免和减弱由氢气侵入带来的性能严重退化。①优化顶电极材料,降低催化活性,改善电极与 PZT 薄膜的界面结构;②采用氢屏蔽层,有效地阻断氢对铁电电容器的侵入。对于第一种方法,选用  $\text{Ir}/\text{IrO}_2$  作为顶电极材料,它对氢侵入损害的催化作用小,同时能够提供氧来抑制氧空位的形成,特别是对 PZT 铁电存储器件,能有效地改善其抗疲劳性能。第二种方法是制备一层

包覆层来屏蔽氢的侵入。通常  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiN}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  可以用来作为制备氢屏蔽层的材料。

#### 3.4.4 氧阻隔与连接技术

在高密度铁电存储器件中,为了使存储单元足够小,优先采用 1T1C 架构和电容器都位于位线之上的结构。由于铁电材料薄膜需在较高的热处理温度下发生晶化,将铁电电容器制备在带有插头的 CMOS 基片上的同时,插头材料(多晶硅、金属钨)不发生氧化是十分困难的,如何避免插头材料氧化,从而保证电容器和晶体管之间的可靠连接,是实现高密度铁电存储器件所必需解决的问题。

为了获得较低预设连接的阻值,通常采用具有较低热处理温度的铁电材料和使用高稳定性防扩散包覆层技术。在高稳定性防扩散包覆层材料中, $\text{Ir}/\text{IrO}_2$  能够耐  $700^\circ\text{C}$  的处理温度,并具有良好的包覆防扩散性。

#### 3.4.5 衬垫层技术

对于 FeRAM 而言,除了改进铁电层的性能外,优化整个存储器的结构设计也能进一步完善其存储性能。除了最早期的 MFM (Metal-Ferroelectric Material) 结构外,还有被称为 MFIS (Metal-Ferroelectric Material-Insulator-Substrate) 的 FeRAM,就是在硅衬底和铁电薄膜间多制备一层高质量的介电层,用以提高铁电薄膜的附着性,同时减小其漏电电流 (leakage current) 和内扩散 (interdiffusion),这层介电层材料需要有高的介电系数并能与铁电材料有较好晶格尺寸匹配,目前主要采用的介电层材料有  $\text{HfO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BiO}_x$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SrTiO}_3$  (STO)。还有一种 FeRAM 结构——MFMS (metal ferroelectric material metal insulator substrate) 是在上述 MFIS 结构的绝缘层和铁电薄膜间再制备一层金属层,这种设计除了具有电路设计和器件制备方面的优势外,还可以降低 FeRAM 的操作电压,降低功率消耗和减小漏电电流。

### 3.5 FeRAM 的可靠性分析

#### 3.5.1 疲劳现象

疲劳现象是指器件多次重复读/写后剩余极化值的退化,铁电材料及其薄膜与顶电极间的界面性质决定了整个器件的抗疲劳性能。通常具有层状结构的铁电薄膜如 SBT、BLT,不论使用什么样的底、顶电极,都呈现出很好的抗疲劳性能。而 PZT 薄膜的抗疲劳性则很大程度上依赖于电极材料。疲劳问题的产生被认为是电极与铁电薄膜界面间的氧空位积聚而造成的,金属氧化物电极的使用能够提供氧来填充界面间的空位,以增加抗疲劳性能。

#### 3.5.2 保存时间

保存时间是指铁电电容器保存数据电量的有效时间,是衡量铁电存储器件可靠性的重要参数,也是铁电存储器件作为新兴存储器显示其非易失性能的重要方面。研究报道认为,保存时间同样取决于铁电材料及其薄膜与电极间的界面性质。通过对铁电薄膜的掺杂或者是改善其与电极间的界面性质都可以延长保存时间。保存时间的测试是在加速老化的温度下 ( $150^\circ\text{C}$  或者  $175^\circ\text{C}$ ) 进行的,器件经过一定时间的烘烤后,通过检验其数据读出的有效性来衡量。在  $85^\circ\text{C}$  下,商品化、低密度 FeRAM 产品显示了良好的保存性能,保存时间可以达到 10 年。

编写: 刘 波 (中国科学院上海微系统与信息技术研究所)  
唐晓东 (中国科学院上海光学精密机械研究所)  
耿永友 (中国科学院上海光学精密机械研究所)



## 参 考 文 献

- 1 千福熹. 跨世纪的信息存储. 大自然探索, 1999, 68 (18): 4~10
- 2 千福熹. 高技术发展报告. 北京: 科学出版社, 2000, 353~359
- 3 千福熹. 高密度数字多用光盘(DVD)的发展. 世界科技研究与发展, 1997, 19 (1): 21~24
- 4 千福熹等. 数字光盘存储技术. 北京: 科学出版社, 1998
- 5 千福熹, 董旭英. 光盘存储技术产业和市场的发展. 科学导报, 2000, (2): 46~50
- 6 Stek B, Otte R, Jansen T, et al. Jpn. J. Appl. Phys., 2003, (42): 912~914
- 7 孙维平, 朱裕红, 郭晋红. 光盘从二维面存储到三维体存储. 记录媒体技术, 2005, (1): 33~36
- 8 千福熹. 对有机材料用于高密度光盘数据存储的几点看法. 科学通报, 1999, 44 (20): 2236~2240
- 9 宾月景, 张复实. 有机材料在光存储领域的应用和发展. 记录媒体技术, 2004, (4): 44~45
- 10 Chen B M, Chen H F, Yeh R L et al. Jpn. J. Appl. Phys., 2004 7B (43): 5018~5019
- 11 Hosoda Y, Mitsumori A, Sato M et al. Jpn. J. Appl. Phys., 2004 7B (43): 4997~5000
- 12 Inoue H, Mishima K, Aoshima M et al. Jpn. J. Appl. Phys., 2003, 42: 1059~1061
- 13 Jiang F, Okuda M. The Effect of Doping on the Erasure Speed and Activity of Reversible Phase-Change Optical Recoding Films. Jpn. Appl. Phys., 1991, 30 (1): 97
- 14 管冀祁, 张启程, 王玉英等. 光盘记录介质研究进展. 半导体光电, 2004, 25 (2): 83~86
- 15 陶世荃. 高密度光学全息存储技术的新进展. 物理, 1997, 26 (2): 79~85
- 16 余鹏. 全息光存储综述及发展状况. 记录媒体技术, 2005, (2): 12~17
- 17 陶世荃等编. 光全息存储. 北京: 科学出版社, 1998
- 18 Tominaga J, Nakano T. An Approach for Recording and Read-out Beyond the Diffraction Limit with a Sb Thin Film. Appl. Phys. Lett., 1998, 73 (15): 2078~2080
- 19 Tominaga J, Hiroshi F, Sato A, et al. The characteristics and the potential of super resolution near-field structure. Jpn. J. Appl. Phys., 2000, 39 (2B): 957~961
- 20 Romanovskii Y V, Bossler H. Spectral Hole Burning in Conjugated Organic Polymers, Journal of Luminescence, 2005, 113: 156~160
- 21 千福熹主编. 数字光盘和光存储材料. 上海: 上海科学技术社, 1992
- 22 Pudava H E R, Joshi M P, Prasad P N, et al. High-Density Three-Dimensional Optical Data Storage in a Stacked Compact Disk Format with Two-Photon Writing and Single Photon Read-out. Appl. Phys. Lett., 1999, 74 (9): 1338~1340
- 23 Albota M, Beljonne D, et al. Design of Organic Molecules with Large Two-Photon Absorption Cross Section. Science, 1998, 281: 1653~1656
- 24 Zhao C F, He G S, et al. Newly Synthesized Dyes and Their Polymer/Glass composites for One- and Two-Photon Pumped Solid-State Cavity Lasing. Chem. Mater, 1995, 7: 1979~1983
- 25 Wang M M, Esener S C, McCormick F B, et al. Experimental Characterization of a Two-Photon Memory. Opt. Lett., 1997, 22 (8): 558~560
- 26 Cumpston B H, Ananthavel S P, et al. Two-Photon Polymerization Initiators for Three-Dimensional Optical Data Storage and Micro Fabrication. Nature, 1999, 398: 51~54
- 27 Guo H, Zhang F, Wu G, et al. Multi-Wavelength Optical Storage of Diarylethene PMMA Film, Optical Materials, 2003, 22: 269~274.
- 28 齐国生, 麦雪松, 徐端颐等. 彩色三波长光存储实验研究. 光电子. 激光, 2002, 13 (11): 1183~1188;
- 29 李国栋. 2001~2002年磁记录材料及应用新进展. 信息记录材料, 2003, 4 (2): 41~43
- 30 Denis Mee C, Eric D Daniel. Magnetic Recording Technology. 2<sup>nd</sup> ed, McGRAW-HILL, 1996
- 31 金子正彦, 太田真澄, 福本敦. 日本应用磁气会志. 1991, 15: L838~841
- 32 Hirokane J, Takahashi A. Jpn. J. Appl. Phys. 1996, 35, part I (1): 5701~5704
- 33 李峰, 霍学强, 刘兴民等. 磁光记录新材料. 现代电子技术, 2003, 153 (10): 41~43
- 34 Fuxi Gan. J. Cer. Soc. Japan, Supplement, PacRims Special Issue, 2004, 5: 115
- 35 蔡建旺, 赵见高, 詹文山等. 磁电子学中的若干问题. 物理学进展, 1997, 17 (2): 2119~140
- 36 Fox G R, Chu F, Davenport T. Current and Future Ferroelectric Nonvolatile 58 Memory Technology. Journal of Vacuum Science and Technology B, 2001, 19 (5): 1967~1971
- 37 封松林, 宋志棠, 刘波等. 硫系化合物随机存储器研究进展. 微纳电子技术, 2004, 41 (4): 1~7, 39
- 38 千福熹主编. 信息材料. 天津: 天津大学出版社, 2000
- 39 千福熹. 高密度光数据存储技术发展. 物理, 1999, 28 (6): 323
- 40 Gan Fuxi. New Organic Materials for Optical Storage and Nonlinear optics. Proc. Pakistan Academy Sciences, 1996, 33: 29~36
- 41 候毓汾, 朱振华, 王任之. 染料化学. 北京: 化学工业出版社, 1994
- 42 Gerasimova T N, Shelkovnikov V V. Organic Dyes for Constant Memory Optical Discs. Russian Chemical Review, 1992, 61 (1): 55~56
- 43 GENG Yongyou, GU Donghong, WU Yiqun, et al. High Speed Recording Property of Phthalocyanine Thin Film for Compact Disc Recordable. SPIE, Volume 2002, 5060: 63~66
- 44 Wang Yang, Gu Donghong, Wu Yiqun, et al. Novel Phthalocyanine Thin Film for Compact Disc Recordable. Chinese Optics



- Letters, 2003, 1 (2): 102 ~ 104
- 45 魏振乾, 费浩生, 鲍信先等. 推拉型偶氮染料的存储特性研究. 光学学报, 1995, 15 (10): 1394 ~ 1398
  - 46 刘燕刚, 黄德音, 袁海峻等. 用于光盘记录介质的“偶氮染料—聚合物”复合材料. 感光科学与光化学, 1995, 13 (4): 307 ~ 311
  - 47 Gu Donghong, Chen Qiying, Tang Xiaodong, et al. Application of Phthalocyanine Thin Films in Optical Recording. Optical Communications, 1995, 121: 125 ~ 129
  - 48 唐福龙, 顾冬红, 陈启婴等. 旋涂法制备可溶性酞菁材料薄膜的光存储特性. 中国激光, 1995, A22 (11): 853 ~ 856
  - 49 岳宏达. 染料薄膜光学特性的仿真与研究. 记录媒体技术, 2003, (3): 54 ~ 56
  - 50 Gan Fuxiu, Hou Lisong, et al. Optical Storage Properties of Short Wavelength Optical Storage Materials. Mat. Sci. and Eng., 2000, B76: 63 ~ 68
  - 51 岳宏达. 可记录光盘 CD-R/DVD-R/+R 染料层全面测试与控制. 记录媒体技术, 2004, (4): 46 ~ 50
  - 52 魏斌, 吴谊群, 顾冬红, 干福熹. 偶氮金属螯合物薄膜的光学常数合吸收光谱. 光学学报, 2004, 24 (6): 739 ~ 742
  - 53 魏斌, 吴谊群, 顾冬红, 干福熹. 光存储用偶氮镍螯合物染料的光学与热学性质研究. 中国激光, 2004, 31 (7): 820 ~ 824
  - 54 唐晓东, 顾冬红, 干福熹. 花菁化合物薄膜的光存储性能. 光学学报, 2000, 20 (4): 560 ~ 564
  - 55 唐晓东, 顾冬红, 干福熹等. 可录光盘 (CD-R) 的优化功率研究. 中国激光, 2000, A27: 165 ~ 168
  - 56 耿永友, 顾冬红, 干福熹. 菁染料旋涂薄膜的短波长光存储性能研究. 中国激光, 2003, 30 (4): 341 ~ 344
  - 57 孙树清, 陈萍. 可录光盘与菁染料光存储媒体的研究进展. 化学通报, 1999, (6): 20 ~ 24
  - 58 王双青, 沈淑引, 许慧君. 一种光存储用短波长偶氮染料金属螯合物的光谱学与热学特性研究. 感光科学与光化学, 2000, 18 (2): 184 ~ 187
  - 59 Geng Yongyou, Gu Donghong, Gan Fuxi. Spectral and Optical Recording Properties of Azo Nickel Thin Film. Materials Science & Engineering, 2004, B110: 115 ~ 118
  - 60 耿永友, 顾冬红, 干福熹. 偶氮金属镍薄膜的折射率和吸收特性. 中国激光, 2004, 31, (9): 1091 ~ 1094
  - 61 Dong Xuying, Gan Fuxi, Gu Donghong, et al. Properties of a Cyanine Dye for High-Density Digital Versatile Disk-Recording (DVD-R). SPIE, 2001, 4085: 162 ~ 166
  - 62 Geng Yongyou, Gu Donghong, Gan Fuxi. Thermal and Optical Recording Property of an Azo Nickel Chelate Thin Film as Short Wavelength Optical Recording Media. SPIE, 2002, 4930: 203 ~ 207
  - 63 Geng Yongyou, Gu Donghong, Gan Fuxi. Application of Novel Azo Metal Thin Film in Optical Recording. Optical materials, 2004, 27: 193 ~ 197
  - 64 唐晓东, 顾冬红, 陈启婴, 干福熹. 光存储酞菁薄膜的加速老化研究. 中国激光, 1998, A25 (4): 313 ~ 317
  - 65 陈星. 可录光盘 CD-R 加速老化寿命试验. 记录媒体技术, 2003, (1): 55 ~ 56
  - 66 祖展译. CD-R 盘片的寿命试验. 记录媒体技术, 2005, (3): 34 ~ 36
  - 67 陈群. DVD-R 可录光盘染料的寿命实验. 记录媒体技术, 2005, (2): 47 ~ 48
  - 68 Stek B, Otte R, Jansen T, et al. Advanced Signal Processing for the Blu-ray Disc System. Jpn. J. Appl. Phys., 2003, 42: 912 ~ 914
  - 69 黄福新, 吴谊群, 顾冬红等. 用于新一代高密度可录光盘的有机材料研究进展. 物理学进展, 2003, 23: 312 ~ 320
  - 70 Chen B M, Chen H F, Yeh R L, et al. Recording Mechanism of High-Density Write-Once Disks Using Inorganic Recording Material. Inorganic Write Once Media. Jpn. J. Appl. Phys., 2004, 43, 7B: 5018 ~ 5019
  - 71 Hosoda Y, Mitsumori A, Sato M, et al. Jpn. J. Appl. Phys., 2004, 43, 7B: 4997 ~ 5000
  - 72 Inoue H, Mishima K, Aoshima M, et al. Inorganic Write-Once Disc for High Speed Recording. Jpn. J. Appl. Phys., 2003, 42: 1059 ~ 1061
  - 73 Huang F, Wu Y, Gu D, et al. Synthesis, spectroscopic and thermal properties of nickel (II) eazo complexes with blue-violet light wavelength. Dyes and Pigments, 2005, 66: 77 ~ 82
  - 74 Perrier R, Anciant R, Armand M F, et al. Dual-Level Inorganic Write-Once Blu-Ray Disc. Jpn. J. Appl. Phys., 2003, 42: 5634 ~ 5637
  - 75 Her Yung-Chiun, Wu Chun. Feasibility of Cu/a-Si Bilayer for High Data-Transfer-Rate Write-Once Blue-Ray Recording. Jpn. J. Appl. Phys., 2004, 43 (3): 1013 ~ 1017
  - 76 Inoue H, Mishima K, Aoshima M, et al. Inorganic Write-Once Disc for High Speed Recording. Jpn. J. Appl. Phys., 2003, 42: 1059 ~ 1061
  - 77 Hosoda Y, Izumi T, Mitsumori A, et al. Inorganic Recordable Disk with More Eco-Friendly Material for Blue. Jpn. J. Appl. Phys., 2003, 42: 1040 ~ 1041
  - 78 Hosoda Y, Mitsumori A, Sato M. et al. Recording Mechanism of High-Density Write-Once Disks Using Inorganic Recording Material. Jpn. J. Appl. Phys., 2004, 43, 7B: 4997 ~ 5000
  - 79 顾冬红, 陈启婴, 唐晓东等. 光记录有机薄膜的扫描隧道显微镜研究. 中国激光, 1995, 22 (7): 551 ~ 555
  - 80 Huh Y J, Kim J S, Nam T Y, et al. Deformation Effects and Recording Characteristics of Compact Disc-Recordables. Jpn. J. Appl. Phys., 1997, 36, 1B: 403 ~ 409
  - 81 Hamada E, Fujii T, Tomizawa Y, et al. High Density Optical Recording on Dye Material Discs: An Approach for Achieving 4.7 GB Density. J. Appl. Phys., 1997, 36, 1B: 593 ~ 594
  - 82 Sabi Y, Tamada S, Iwamura T. Development of Organic Recording Media for Blue High Numerical Aperture Optical Disc System. Jpn. J. Appl. Phys., 2003, 42: 1056 ~ 1058
  - 83 Aoki I. A Study on a Phase-Change Disc and a Dye-Material Disc Using a Spin Coating for Low-Cost and High-Speed Recording. Proc. of SPIE, 2003, 5069: 124 ~ 129
  - 84 Usami Y, Kakuta T, Ishida T. Blue-Violet Laser Write-Once Optical Disc with Spin-Coated Dye-Based Recording Layer. Proc. of SPIE, 2003, 5069: 182 ~ 185
  - 85 彭必先, 潘忠孝, 谢文委等. 偶氮光盘染料研究进展. 科学通报, 2001, 46 (7): 529 ~ 531
  - 86 干福熹. 对有机材料用于高密度光盘数据存储的几点看法. 科学通报, 1999, 44 (20): 2236 ~ 2240
  - 87 Huang F, Wu Y, Gu D, et al. Optical Parameters and Absorption of Copper (II) -Azo Complexes Thin Films as Optical Recording Media. Thin Solid Films, 2005, 283: 251 ~ 256
  - 88 杨松杰, 田和. 菁染料光稳定性研究进展. 感光科学与光化学, 1999, 17 (3): 275 ~ 283



- 89 于新瑞, 张叔芬, 杨锦宗. 有机染料光褪色机理及主要原因. 感光科学与光化学, 2000, 18 (3): 243 ~ 253
- 90 Zhong Ze Gu. Mechanism Generating Switching Effects in CuTCNQ and AgTCNQ Films. J. Phys. Chem., 1993, 97: 2543 ~ 2545
- 91 Rboert A. Heintx H, Zhao anhua. New Insight into the Nature of Cu (TCNQ): Solution Routes to Two Distinct Polymorphs and Their Relationship to Crystalline Films that Display Bistable Switching Behavior, Inorg. Chem., 1999, 38: 144 ~ 156
- 92 Shu Juping, Organometallic Thin Films for Erasable Optical Recording Medium. Proc. SPIE, 1991, 1519: 565 ~ 568
- 93 顾四朋. 掺杂 ( $O_2$ , Sn, Ag) Ge-Sb-Te 相变薄膜的制备和性能研究: [博士学位论文]. 上海: 中国科学院上海光学精密机械研究所, 2003: 77 ~ 81
- 94 顾四朋. 掺杂 ( $O_2$ , Sn, Ag) Ge-Sb-Te 相变薄膜的制备和性能研究: [博士学位论文]. 上海: 中国科学院上海光学精密机械研究所, 2003: 49 ~ 51
- 95 白春礼, 田芳. 原子力显微镜. 现代科学仪器, 1998, 1 ~ 2: 79 ~ 83
- 96 白春礼编著. 扫描隧道显微术及其应用. 上海: 上海科学技术出版社, 1992
- 97 陶世荃, 王大勇, 江竹清, 袁泉. 光全息存储. 北京: 北京工业大学出版社, 1998
- 98 黄明举. 光聚合物高密度全息存储性能及其盘状数字全息存储技术的研究. 中国科学院上海光学精密机械研究所博士学位论文, 2003
- 99 于美文. 光全息学及其应用. 北京: 北京理工大学出版社, 1996
- 100 Blaya S, Mallavia R, Carretero L, et al. High Sensitive Photopolymerizable Dry Film for Use in Real Time Holography. Appl. Phys. Lett., 1998, 73: 1628 ~ 1635
- 101 Blaya S, Carretero L, Mallavia R, et al. Optimization of an Acrylamide-Based Dry Film Used for Holographic Recording, Appl. Opt., 1998, 37: 7064 ~ 7078
- 102 Garcia C, Pascual I, Fimia A. Diffraction Efficiency and Signal-to-Noise Ratio of Diffuse-Object Holograms in Real Time in Polyvinyl Alcohol Photopolymers. Appl. Opt., 1999, 38: 5548 ~ 5556
- 103 Fimia, Lopez N., f. Mateos, Sastre T, et al. New Photopolymer Used as a Holographic Recording Material. Appl. Opt., 1993, 32: 3706 ~ 3717
- 104 Loughnot D J, Turck C, garel C. Leroy-, New Holographic Recording Materials Based on Dualcure Photopolymer Systems. SPIE, 1998, 3291: 89 ~ 93
- 105 Kostuk R K. Dynamic Hologram Recording Characteristics in DuPont Photopolymers. Appl. Opt., 1999, 38: 1357 ~ 1368
- 106 Waldman D A, Li H Y S, Cetin E A. Holographic Recording Properties in Thick Films of ULSSH-500 photopolymer. SPIE, 1998, 3291: 89 ~ 96
- 107 Rheem Uh-Sock, Caulfield H John, Vikram C S, Shamir J. Dynamics of Hologram Recording in DuPont Photopolymer. Appl. Opt., 1995, 34: 846 ~ 857
- 108 Barghorn C C, Longnot D J. Interdependence of Volume Shrinkage, Spatial Frequency and Mass Transfer in Relief Gratings Fabricated with Self-Processing Photopolymers. SPIE, 1998, 3417: 208 ~ 215
- 109 Sobolebc G AA, Ludman J E, Soboleva S B. Applications of High Efficiency Thick Holograms. SPIE, 1998, 3417: 188 ~ 193
- 110 Dhar L, Schnoes M G, Wysocki T, et al. Temperature-induced changes in photopolymer volume holograms, Appl. Phys. Lett., 1998, 73: 1338 ~ 1340
- 111 Colvin V L, Larson R G, Harris A L, Schilling M L. Quantitative Model of Volume Hologram Formation in Photopolymers. J. Appl. Phys., 1997, 81: 5913 ~ 5919
- 112 Dhar L, Curtis K, tackitt M, et al. Holographic Storage of Multiple High-Capacity Digital Data Pages in Thick Photopolymer Systems. Opt. Lett., 1998, 23: 1710 ~ 1712
- 113 Dhar L, A Hale, Katz H E, et al. Recording Media that Exhibit Dynamic Range for Digital Holographic Data Storage. Opt. Lett., 1999, 24: 487 ~ 489
- 114 Curtis K, Psaltis D. Recording Multiple Holograms in Photopolymer Films. App. Opt., 1992, 31: 7425 ~ 7431
- 115 Curtis Pu K, Psaltis D. Exposure Schedule for Multiplexing Holograms in Photopolymer Films, Opt. Eng., 1996, 35: 2824 ~ 2829
- 116 姚华文, 陈仲裕, 于福熹. 光折变聚合物材料的研究进展. 物理学进展, 2002, 16: 54
- 117 朱建华, 郭履容, 唐继跃等. 一种微光刻全息记录材料: 光刻蚀纤维素软片成像机理及其特性研究. 光学学报, 1996, 16: 1301
- 118 于福熹. 高密度光数据存储技术的发展. 物理, 1999, 28 (6): 323 ~ 327
- 119 Courjon D, Bainier C. Near field microscopy and near field optics. Rep. Prog. Phys. 1994, 57: 989 ~ 1028
- 120 张树霖. 近场光学显微镜及其应用. 北京: 科学出版社, 2000
- 121 纳米技术手册编辑委员会. 纳米技术手册. 王鸣阳等译. 北京: 科学出版社, 2005
- 122 Betzig E, Trautman J K, Wolfe R, et al. Near-Field Magneto-optics and High Density Data Storage. Appl. Phys. Lett., 1992, 61 (2): 142 ~ 144.
- 123 Hosaka S, Shintani T, Miyamoto M, et al. Nanometer-Sized Phase-Change Recording Using a Scanning Near-Field Optical Microscope with a Laser Diode. Jpn. J. Appl. Phys., 1996, 35 (1B): 443 ~ 447
- 124 Kim M R, Park J H, Jhe W. Near Field Optical Recording by Reflection-Mode Near-Field Scanning Optical Microscopy: Submicron-Sized Marks and Their Thermodynamic Stability. Jpn. J. Appl. Phys., 2000, 39 (2B): 984 ~ 985
- 125 Jiang S, Ichihashi J, Monobe H, et al. Highly Localized Photochemical Processes in LB Films of Photochromic Material by Using a Photon Scanning Tunneling Microscope. Optics Communications, 1994, 106: 173 ~ 177
- 126 Yatsui T, Kourogi M, Tsutsui K, et al. High-Density-Speed Optical Near-Field Recording-Reading with a Pyramidal Silicon Probe on a Contact Slide. Opt. Lett., 2000, 25 (17): 1279 ~ 1281
- 127 Mansfield S M, Kino G S. Solid Immersion Microscope. Appl. Phys. Lett., 1990, 57 (24): 2615 ~ 2616
- 128 Terris B D, Mamin H J, Rugar D, et al. Near Field Storage Using a Solid Immersion Lens. Appl. Phys. Lett., 1994, 65 (4): 388 ~ 390
- 129 Terris B D, Mamin H J, Rugar D, et al. Near Field Optical Data Storage. Appl. Phys. Lett., 1996, 68 (2): 141 ~ 143
- 130 Ichimura I, Hayashi S, Kino G S. High-Density Optical Recording Using a Solid Immersion Lens. Applied Optics, 1997, 36 (19): 4339 ~ 4348



- 131 Chekanov A, Birukawa M, Itoh Y, et al. "Contact" Solid Immersion Lens Near-Field Optical recording in Magneto-Optical TbFeCo Media. *J. Appl. Phys.*, 1999, 85 (8): 5324 ~ 5326
- 132 Ichimura I, Kishima K, Saito K, et al. Near-Field Optical Recording on a Pre-Grooved Phase-Change Disk in the Blue-Violet. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, 40 (3B): 1821 ~ 1826
- 133 鲁拥华, 王沛, 章江英等. 利用固体浸没透镜的近场光学存储研究. *中国激光*, 2003, 30 (2): 145 ~ 148
- 134 Partovi A, Peale D, Wuttig M, et al. High-Power Laser Light Source for Near-Field Optics and its Application to High-density Optical Data Storage. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75 (11): 1515 ~ 1517
- 135 Goto K. Proposal of Ultrahigh Density Optical Disk System Using a Vertical Cavity Surface Emitting Laser Array. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1998, 37 (4B): 2274 ~ 2278
- 136 Tominaga J, Nakano T, et al. An Approach for Recording and Readout Beyond the Diffraction Limit with a Sb Thin Film. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73 (15): 2078 ~ 2080
- 137 Tominaga J, Fuji H, Sato A, et al. The Characteristics and the Potential of Super Resolution Near-Field Structure, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, 39 (2B): 957 ~ 961
- 138 He Y C, Lan Y C, Hsu W C, et al. Effect of Constituent Phases of Reactively Sputtered AgO<sub>x</sub> Film on Recording and Readout Mechanisms of Super-Resolution Near-Field Structure Disk with a Silver Oxide Mask Layer. *J. Appl. Phys.*, 2004, 96 (3): 1283 ~ 1285
- 139 Kolobov A V, Rogalev A, Wilhelm F, et al. Thermal Decomposition of a Thin AgO<sub>x</sub> Layer Generating Optical Near-Field, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84 (4): 1641 ~ 1643
- 140 Shima T, Tominaga J. Optical and Structural Property Change by the Thermal Decomposition of Amorphous Platinum Oxide Film. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2003, 42 (6A): 3479 ~ 3480
- 141 Kim J, Hwang I, Yoon D, et al. Super-resolution by Elliptical Bubble Formation with PtO<sub>x</sub> and AgInSbTe Layer. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83 (9): 1701 ~ 1703
- 142 Kim J, Hwang I, Kim H, et al. Signal Characteristics of Super-resolution Near-Field Structure Disk in Blue Laser System. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004, 43 (7B): 4921 ~ 4924
- 143 Shima T, Kuwahara M, Fukaya T, et al. Super-Resolutional Readout Disk with Metal-Free Phthalocyanine Recording Layer. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004, 43 (1A/B): L 88 ~ L 90
- 144 Gao X Y, Wang S Y, Li J, et al. Study of Structure and Optical Properties of Silver Oxide Films by Ellipsometry, XRD and XPS Methods. *Thin Solid Films*, 2004, 455/456: 438 ~ 442
- 145 Kim J H, Buechel D, Nakano T, et al. Magneto-Optical Disk Properties Enhanced by a Nonmagnetic Mask Layer. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77 (12): 1774 ~ 1776
- 146 Kim J H, Shima T, Fuji H, et al. Improvement of Super-RENS MO Disk Characteristics by Optimized Super-Resolution Near-Filed Structure. *J. Magn. Soc. Jpn.*, 2001, 25: 387 ~ 390
- 147 Kim J H, Shima T, Atoda N, et al. High Coercivity Thin Film for High-Density Magneto-Optical Super-Resolution Near-Field Recording, *J. Vac. Sci. Technol.* 20 (2A): 437 ~ 440
- 148 Shi L P, Chong T C, Miao X S, et al. A New Structure of Super-Resolution Near-Field Phase-Change Optical Disk with a Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Mask Layer. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, 40 (3B): 1649 ~ 1650
- 149 Zhang F, Xu W D, Wang Y, et al. Static Optical Recording Properties of Super-Resolution Near-field Structure with Bismuth Mask Layer. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004, 43 (11A): 7802 ~ 7806
- 150 Patane S, Arena A, Allegrini M, et al. Near-Field Optical Writing on Azo-Polymethacrylate Spin-Coated Films. *Optics Communications*, 2002, 210: 37 ~ 41
- 151 Likodimos V, Labardi M, Pardi L, et al. Optical Nanowriting on Azobenzene Side-Chain Polymethacrylate Thin Films by Near-field Scanning Optical Microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 82 (19): 3313 ~ 3315
- 152 Hamano M, Irie M. Rewritable Near-field Optical Recording on Photochromic Thin Films. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996, 35 (3): 1764 ~ 1767
- 153 Kim J, Song K B, Park K H, et al. Near-Field Optical Recording of Photochromic Materials Using Bent Cantilever Fiber Probes. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2002, 41 (8): 5222 ~ 5225
- 154 Kim M S, Sakata T, Kawai T, et al. Amorphous Photochromic Films for Near-Field Optical Recording. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2003, 42 (6A): 3676 ~ 3681
- 155 刘学东, 蒲守智, 张复实. 有机近场存储材料的合成及其应用. *中国激光*, 2004, 31 (12): 1460 ~ 1465
- 156 冯晓强, 杨文正, 白永林等. 细菌视紫红质近场光存储特性的研究. *应用激光*, 2004, 25 (6): 5 ~ 8
- 157 Irie M, Ishida H, Tsujioka T. Rewritable Near-Field Optical Recording on Photochromic Perinaphthothioindigo Thin Films: Readout by Fluorescence. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, 38 (10): 6114 ~ 6117
- 158 Song K B, Lee J, Kim J H, et al. Direct Observation of Self-Focusing with Subdiffraction Limited Resolution Using Near-Field Scanning Optical Microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 85: 3842 ~ 3845
- 159 Song K B, Kim J, Park K H. Technique to Enhance the Throughput on a Near-Field Aperture by the Use of Self-Focusing Effect. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80: 2827 ~ 2829
- 160 Gan F X, Liu Q M. Nonlinear Optical Effects in Chalcogenide Glasses (invited paper). the 13th International Symposium on "Non-Oxide Glasses and New Optical Glasses", Pardubice, Czech Republic, 2002
- 161 Nagase T, Ashida S, Ichihara K. Super-Resolution Effect of Semiconductor-Doped Glass. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, 38: 1665 ~ 1668
- 162 Yasuda K, Ono M, Aratani K, et al. Premastered Optical Disk by Superresolution. *Jap. J. Appl. Phys.*, 1993, 32 (11B): 5210 ~ 5213
- 163 Tominaga J et al. Ferroelectric Catastrophe: Beyond Nanometer-scale Optical Resolution. *Nanotechnology*, 2004, 15: 411 ~ 415
- 164 Zhang F, Wang Y, Xu W D, et al. High-Density Read-Only Memory Disk with Ag<sub>11</sub> In<sub>12</sub> Sb<sub>31</sub> Te<sub>26</sub> Super-Resolution Mask Layer. *Chinese Physics Letters*, 2004, 21 (10): 1973 ~ 1975
- 165 Avrutsky I, et al. Super-Resolution in Laser Annealing and Ablation. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84 (13): 2391 ~ 2393
- 166 Cohn K, Simanovskii D, Smith T, et al. Transient Photoinduced Diffractive Solid Immersion Lens for Infrared Microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81: 3678 ~ 3680



- 167 Wei J S, Gan F X. Study on Readout of Super-Resolution Pits with Si Films. *Proc. SPIE*, 2003, 5060: 167 ~ 170
- 168 Ou D R, Zhu J, Zhao J H. Approach for Imaging Optical Super-Resolution Based on Sb Films. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82 (10): 1521 ~ 1523
- 169 Wei J S, Gan F X. Thermal Lens Model of Sb Thin Films in Super-Resolution Near-Field Structure. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82 (16): 2607 ~ 2609
- 170 Pan Z et al. Linear and Nonlinear Optical Response of Bismuth and Antimony Implanted Fused Silica: Annealing Effects. *Opt. Mater.* 1995, 4: 675 ~ 684
- 171 Liu D R et al. Giant Nonlinear Optical Properties of Bismuth Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition. *Opt. Lett.*, 2002, 27 (17): 1549 ~ 1551
- 172 Lu Y H, Dimitrov D, Liu J R, et al. Mask Films for Thermally Induced Superresolution Readout in Rewritable Phase-Change Optical Disks. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, 40 (3B): 1647 ~ 1648
- 173 Zhang F, Wang Y, Xu W D, et al. Read-Only Memory Disk with  $\text{AgO}_x$  Super-Resolution Mask Layer. *Chin. Opt. Lett.*, 2005, 3 (2): 113 ~ 115
- 174 Liu Q, Kim J, Fukaya T, Tominaga J. Thermal-Induced Optical Properties of a  $\text{PdO}_x$  Mask Layer in an Optical Data Storage System with a Super-Resolution Near-Field Structure. *Optics Express*, 2003, 11 (21): 2646 ~ 2653
- 175 Tsujioka T. Photochromism and its Application to a High-Density Optical Memory. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1998, 315: 1 ~ 9
- 176 Hatakeyama M, et al. Super-Resolution Rewritable Optical Disk Having a Mask Layer Composed of Thermochromic Organic Dye. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, 39: 752 ~ 755
- 177 Lu S W, Hou L S, Gan F X. Structure and Optical Property Changes of Sol-Gel Derived  $\text{VO}_2$  Thin Films. *Adv. Mat.*, 1997, 9 (3): 244 ~ 245
- 178 Shintani T, et al. A New Super-Resolution Film Applicable to Read-Only and Rewritable Optical Disks. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, 38: 1656 ~ 1660
- 179 Wu Y H, Khoo H, Kogure T. Read-Only Optical Disk With Superresolution. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 64 (24): 3225 ~ 3227
- 180 Mori G, Yamamoto M, Tajima H, et al. Energy-Gap-Induced Super-Resolution (EG-SR) Optical Disc Using  $\text{ZnO}$  Interference film, 2005, 44 (5B): 3627 ~ 3630
- 181 Husakou A, Herrmann J. Superfocusing of Light Below the Diffraction limit by Photonic Crystals with Negative Refraction. *Optics Express*, 2004, 12 (26): 6491 ~ 6497
- 182 Liu L, He S L. Near-field Optical Storage System Using a Solid Immersion Lens with a Left-Handed Material Slab. *Optics Express*, 2004, 12 (20): 4835 ~ 4841
- 183 Liu W C, Tsai D P. Nonlinear Near-Field Optical Effects of the  $\text{AgO}_x$ -Type Super-Resolution Near-Field Structure. *J. Appl. Phys.*, 2003, 42 (2B): 1031 ~ 1032
- 184 阮昊. 电子俘获材料、物理机制及其应用: [学位论文]. 上海: 中国科学院上海光学精密机械研究所, 1998
- 185 Chen S, Qi C, Dai F, et al. Up-Conversion and Optical Storage Properties of  $\text{SrS: Eu, Sm}$  in PMMA. *Chinese J. Lasers*, 1993, B2 (1): 67 ~ 69
- 186 Ruan Hao, Chen Shuchun, Gan Fuxi, et al. Temporal Characteristics of Luminescence from Ultrashort-Pulsed Infrared Laser Stimulated Electron Trapping Materials. *Chinese J. Lasers*, 1997, B6 (1): 86 ~ 90
- 187 Tamura Y. Concentration Quenching of Infrared Stimulated Luminescence in  $\text{CaS: Eu, Sm}$ . *Jpn J Appl Phys*, 1994, 33 (8, 1): 4640 ~ 4646
- 188 Petrov V V, Zymenko V I, Kravetz V G, et al. Study of Optical data Recording Based on Photoluminescence Effect. *SPIE*, 1991, 1621: 45 ~ 50
- 189 Tamura Y, Shibukawa A. Optical Studies of  $\text{CaS: Eu, Sm}$  infrared Stimulable Phosphors. *Jpn J Appl Phys*, 1993, 32 (7, 1): 3187 ~ 3196
- 190 Hua Z, Salamanca-Riba L, Wutting M, et al. Temperature Dependence of Photoluminescence in  $\text{SrS: Eu}^{2+}, \text{Sm}^{3+}$  Thin films. *J Opt Soc Am B*, 1993, 10 (8): 1464 ~ 1469
- 191 Pique A, Mathur M, Moses J et al. Growth of Epitaxial  $\text{SrS: Eu, Sm}$  Films by Pulsed Laser Deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 69 (3): 391 ~ 393
- 192 阮昊, 陈述春, 戴凤妹, 干福熹. 电子俘获材料在光记录中的应用. *感光科学与光化学*, 1997, 15 (1): 54 ~ 58
- 193 Nanto H, Douguchi Y, Nishishita J-i, et al. Novel Erasable and Rewritable Optical Memory Utilizing Photostimulated Luminescence in Eu and Sm Codoped  $\text{SrS}$  Phosphor Ceramics. *Jpn J Appl Phys*, 1997, 36 (1B, 1): 421 ~ 423
- 194 苏锵, 李成宇, 王静等. 掺稀土离子的电子俘获材料. *发光学报*, 2005, 26 (2): 143 ~ 148
- 195 龚平, 杜力, 过晓晖等. 一种可发红光的电子陷获型红外上转换材料的制备. *光子学报*, 1995, 24 (4): 293 ~ 295
- 196 陈述春, 戴凤妹. 输出红光的电子俘获材料及其在图像存储和减法中的应用. *光学学报*, 1995, 15 (12): 1663 ~ 1668
- 197 Jutamulia S, Storti G M, Lindmayer J, et al. Use of Electron Trapping Materials in Optical Signal Processing. 1: Parallel Boolean logic. *App Opt*, 1990, 29 (32): 4806 ~ 4811
- 198 Lee B K, Chi R C-J, Chao D L-C, et al. High-Density Er-Implanted  $\text{GaN}$  Optical Memory Devices. *Appl Opt*, 2001, 40 (21): 3552 ~ 3558
- 199 Romanovskii Y V, Bessler H. Spectral Hole Burning in Conjugated Organic Polymers, *Journal of Luminescence*, 2005, 113: 156 ~ 160
- 200 Zhang J, Song H, Yu Z, et al. Nonexponential Hole Burning in  $\text{Sm}^{2+}$  Doped Mixed Crystals, *J. Lumin.*, 1995, 64: 207 ~ 211
- 201 Song H, Zhang J, Huang S, et al. The  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  Transition Probability and its Effect on Hole Burning Quantum Efficiency in  $\text{BaFCl}_x\text{Br}_{1-x}: \text{Sm}^{2+}$ , *J. Lumin.*, 1995, 64: 189 ~ 193
- 202 Song H, Zhang J, Huang S, et al. The Transition Probability of  $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_0$  and Hole - Burning Quantum Efficiency in the  $\text{Sr, Ba}_{1-y}\text{FCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}: \text{Sm}^{2+}$  System, *Opt. Commun.*, 1995, 120: 264 ~ 268
- 203 Wang X, Huang S, Yu J. Preparation, Spectral Characteristics and Spectral Hole Burning of  $\text{Sm}^{2+}$  in  $\text{M}_y\text{M}'_{1-y}\text{FCl}_x\text{Br}_{1-x}$ , *Chin. J. Lumin.*, 1991, 12: 19 ~ 25 (in Chinese)
- 204 Song H, Zhang J, Huang S, et al. Investigation on the Fluorescent Characteristics of  $\text{BaFCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}: \text{Sm}^{2+}$ , *Chin. J. Lumin.*, 1994, 15: 201 ~ 208 (in Chinese)



- 205 Song H, J Zhang, Huang S, et al. Transition Probability of  $^5D_2 \rightarrow ^7F_0$  in  $BaFCl_xBr_{1-x}: Sm^{2+}$  and its Effect to Hole - Burning Efficiency, *Chin. J. Lumin.*, 1994, 15: 215 ~ 220 (in Chinese)
- 206 Song H, Zhang J, Huang S, et al. Electron Transition Process of  $Sr_yBa_{1-y}FCl_{0.5}Br_{0.5}: Sm^{2+}$  in Spectral Hole Burning, *Chin. J. Lumin.*, 1995, 16: 103 ~ 108 (in Chinese)
- 207 Zhang J, Huang S, Yu J. Persistent Hole Burning at Room Temperature, *Chin. J. Lumin.*, 1995, 12, 2: 181 ~ 182 (in Chinese)
- 208 Zhang L, Yu J, Huang S. Fluorescence Line Narrowing and Inhomogeneous Broadening of  $Sm^{2+}$  in  $BaFCl_xBr_{1-x}$ , *J. Lumin.*, 1990, 45: 301 ~ 301
- 209 Jaanisoo R, Hagemann H, Bill H. Inhomogeneous Broadening of Optical Spectra in Mixed Crystals: Basic Model and its Application to  $Sm^{2+}$  in  $BaFCl_xBr_{1-x}$ , *J. Chem. Phys.*, 1994, 101 (12): 10323 ~ 10337
- 210 Zhang Jia-hua, Huang Shi-hua, Yu Jia-qi, Inhomogeneous line Broadening, Fluorescence Line Narrowing and Persistent Spectral Hole Burning of Divalent Samarium Ions, *Chin. J. Lumin.*, 2003, 24 (3): 215
- 211 You H, Nogami M. Persistent Spectral Hole Burning of  $Eu^{3+}$  ions in  $TiO_2-SiO_2$  Glass Prepared by Sol-Gel Method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, in press
- 212 Pudava H E r, Joshi M P, Prasad P N, et al. High-Density Three-Dimensional Optical Data Storage in a Stacked Compact Disk Format with Two-Photon Writing and Single Photon Readout. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74 (9): 1338 ~ 1340
- 213 Albota M, Beljonne D, et al. Design of Organic Molecules with Large Two-Photon Absorption Cross Section. *Science*, 1998, 281: 1653 ~ 1656
- 214 Zhao C F, He G S, et al. Newly Synthesized Dyes and Their Polymer/ Glasscomposites For One-and Two-Photon Pumped Solid-States Cavity Lasing, *Chem. Mater*, 1995, 7: 1979 ~ 1983
- 215 Wang M M, Esener S C, McCormick F B, et al. Experimental Characterization of a Two-Photon Memory. *Opt. Lett.*, 1997, 22 (8): 558 ~ 560
- 216 Cumpston B H, Ananthavel S P, et al. Two-Photon Polymerization Initiators for Three-Dimensional Optical Data Storage and Micro Fabrication. *Nature*, 1999, 398: 51 ~ 54
- 217 Xia A D, Wada S, et al. Optical Data Storage in  $C_{60}$  Doped Polystyrene Film by Photo-Oxidation. *Applied Physics Letters*, 1998, 73 (10): 1323 ~ 1325
- 218 Wada S, Xia A, et al. 3D Optical Data Storage with Two-Photon Induced Photon-Oxidation in  $C_{60}$ -Doped Polystyrene Film. *Focused on Ultra Fast Optical Sciences*, 2002, 49: 52 ~ 54
- 219 Ganic D, Day D, Gu M. Multi-Level Optical Data Storage in a Photobleaching Polymer Using Two-Photon Excitation Under Continuous Wave Illumination. *Optics and Lasers in Engineering*, 2002, 38: 433 ~ 437
- 220 Dvornikov A S, Cokgor I, et al. Materials and Systems for Two Photon 3-D ROM Devices. *IEEE Transactions on Computers, Packaging, and Manufacturing Technology-Part A*, 1997, 20: 203 ~ 210
- 221 Koroteev N I et al. Two-Photon Single-Beam "Bit-by-Bit" Writing and Fluorescent "Page-by-Page" Reading 2.5D Femtosec-ond Optical Data Storage System. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1998, 37: 2279 ~ 2280
- 222 Fan X, Qi G, et al. Two-Photon Single-Beam Multi-Layers Writing in Anthracene Derivatives. *SPIE*, 2002, 4930: 240 ~ 244
- 223 S Hunter, Kiamilev F, et al. Potentials of Two-Photon Based 3-D Optical Memories for High Performance Computing. *Appl. Opt.*, 1990, 29, 14, 2058 ~ 2066
- 224 S Kawata, Kawata Y. Three-Dimensional Optical Data Storage Using Photochromic Materials. *Chem. Rev.*, 2000, 100: 1777 ~ 1788
- 225 Wang M M, Esener S C r, McCormick F B, et al. Experimental Characterization of a Two-Photon Memory, *Opt. Lett.*, 1997, 22 (8): 558 ~ 560
- 226 Martineau C, et al. Efficient Initiators for Two-Photon Induced Polymerization in the Visible Range. *Chemical Physics Letters*. 2002, 362: 291
- 227 Day D, Gu M, et al. Use of Two-Photon Excitation for Erasable-Rewritable Three-Dimensional Bit Optical Data Storage in a Photorefractive Polymer, *Optics Letters*, 1999, 24 (14): 948 ~ 950
- 228 McPhail D, Gu M. Use of Polarization Sensitivity for Three-Dimensional Optical Data Storage in Polymer Dispersed Liquid Crystals Under Two-Photon Illumination, *Applied Physics Letters*, 2002, 81 (7): 1160 ~ 1162
- 229 Guo H, Zhang F, Wu G, et al. Multi-Wavelength Optical Storage of Diarylethene PMMA Film. *Optical Materials*, 2003, 22: 269 ~ 274
- 230 齐国生, 麦雪松, 徐端颐等. 彩色三波长光存储实验研究. *光电子. 激光*, 2002, 13 (11): 1183 ~ 1188;
- 231 Yonezawa T. Baba, K. Miyagi M. Metal Island Films for Write-Once Multiwavelength Three-Dimensional Optical Disks. *Electronics Letters*, 2000, 36 (22): 1865 ~ 1866
- 232 Spielman S, et al. Using Pit-Depth Modulation to Increase Capacity and Data Transfer Rate in Optical Discs. *Proceedings of SPIE*, 1997, 3109: 98 ~ 104
- 233 Kokubun Y, Masaki A, Toyooka T et al. Precise Formation of Fine Pits on Birefringent Film for Multilevel Optical Data Storage. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, 2002, 41, 7B: 4841 ~ 4844
- 234 Ohta K, Nakajima J, Terashima S. Readout of Optical Disk Recorded by Pit Edge and Depth Modulation. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, 2001, 40, 3B: 1846 ~ 1849
- 235 Wong T L, et al. Multilevel Optical Recording. *J. Magn.-Soc. Jpn*, 2001, 25: 433 ~ 436
- 236 Balasubramanian K, et al. Multilevel-Enabled Double-Density Writable and Rewritable Digital Versatile Disc System. *Jpn. J. Appl. Phys Part 1*, 2003, 42, 2B: 1062 ~ 1067
- 237 Balasubramanian K, et al. Rewritable Multi-Level Recording Using Blue Laser and Growth Dominant Phase-Change Optical Discs. *Proceedings of SPIE*, 2002, 4342: 160 ~ 163
- 238 Hieslmair H, et al. 34gb Multilevel-Enabled Rewritable System Using Blue Laser and High-Numeric Aperture Optics. *Jpn. J. Appl. Phys Part 1*, 2003, 42, 2B: 1074 ~ 1075
- 239 McLaughlin S W et al. Multilevel DVD: Coding Beyond 3 Bits/ Data-Cell, *Joint Int. Symp. Optical Memory & Optical Data Storage Tech. Dig*, 2002: 380 ~ 382
- 240 Kobayashi S et al. Single Carrier Independent Pit Edge Recording, *Proceedings of SPIE*, 1995: 2514, 73 ~ 81
- 241 J. P. de Kock, et al. Sampled Servo Read Only Memory System



- Using Single Carrier Independent Pit Edge Recording. Jpn. J. Appl. Phys Part 1, 1996, 35, 1B: 437 ~ 442
- 242 Kobayashi S, et al. Information Recording Medium with Pits Edge Shifted in a Step-Wise Fashion. US Patent, 5, 809, 004, 1998.
- 243 Kobayashi S, et al. High-Track-Density Optical Disc by Radial Direction Partial Response. Jpn. J. Appl. Phys Part 1, 2001, 40, 4A, 2301 ~ 2307
- 244 Issiki F, et al. Xy-Stage-Based Electron-Beam Recorder for the Single-Carrier Independent Pit-Edge Recording Radial Partial Response Format. Jpn. J. Appl. Phys Part 1, 2002, 41, 3B: 1714 ~ 1716
- 245 Nishida T, et al. Xy-Stage Driving Electron-Beam Mastering with Nanometer-Accuracy Positioning for High-Density Optical Disk. Jpn. J. Appl. Phys Part 1, 2003, 42, 2B: 772 ~ 773
- 246 Langereis G, et al. An Implementation of Limited Multi-Level (lml) Optical Recording. Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 2001, 40, 3B: 1711 ~ 1715
- 247 Yamatsu H, Masuhara S, Saito K et al. Gbr (groove baseband recording) for an optical disk ROM. Proc. SPIE, 2000, 4090: 12 ~ 15
- 248 Yamatsu H, Kobayashi S, Horigome T. Signal Processing and a Groove Baseband Recording Method to Achieve a High-Density Optical Disc. APPL OPTICS, 2000, 39 (32): 6019 ~ 6027
- 249 Takemoto Y, Kobayashi S, Yamatsu H. A Polarization Read-out Method Applied to a Groove Baseband Recording Optical Read-Only Memory Discs. Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 2001, 40, 3B: 1704 ~ 1710
- 250 Kravets V G. Multilevel High-Capacity Optical Memory. J. Opt. Tech., 2000, 67 (12): 1054 ~ 1058
- 251 Ping D H, Shieh, Chen Yen-Lin. Multi-Level Recording in Erasable Phase-Change Media by Light Intensity Modulation. Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 2001, 40, 3B: 1850 ~ 1854
- 252 Suzuki M et al. Multiple Optical Memory Using Photochromic Spiropyran Aggregates. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1994, 246: 389 ~ 396
- 253 Schlichting W, et al. Recording and Readout of a Cholesteric Liquid Crystal Based Multilayer Disk. Jpn. J. Appl. Phys Part 1, 1997, 36, 1B: 587 ~ 588
- 254 John R, Wullet II, Peter J. Delfyett, Multiwavelength Multilevel Optical Storage Using Dielectric Mirrors. IEEE Photonics Technology Letters, 1994, 6 (9): 1133 ~ 1135
- 255 John R., Wullet II, Lu Yicheng. Noise Mechanisms and Error Rates in Multiwavelength Optical Storage. IEEE Photonics Technology Letters, 1998, 10 (3): 445 ~ 447
- 256 Suzuki M, et al. Multiple Optical Memory Using Photochromic Spiropyran Aggregates. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1994, 246: 389 ~ 396
- 257 Wierman K W, et al. Noise Characteristics in Exchange-Biased soft Underlayers for Perpendicular Media. IEEE Trans. Magn.-2001, MAG-37: 3956
- 258 Shimatsu T, et al. Thermal Stability in Perpendicular Recording Media. J. Magn. Magn. Mater., 2001, 235: 273
- 259 Lu B, et al. Study of Stacking Faults in Co-Alloy Perpendicular Media. J. Appl. Phys. 2002, 91: 8025
- 260 Gong H, et al. Highly Oriented Perpendicular Co-Alloy Media on Si (111) Substrates. J. Appl. Phys., 1999, 85: 4699
- 261 Ariake J, et al. Tech. Rep. IEICE, 2000, MR2000: 33
- 262 C Mee. Denis, Eric Daniel D. Magnetic Recording Technology. 2nd ed. McGRAW-HILL, 1996
- 263 Saga H, Nemoto H, Sakeda H, Takahashi M. New Recording Method Combining Thermo-Magnetic Writing and Flux Detection. Japanese J. Appl. Phys. Pt. 1, 1999, 38 (3B): 1839
- 264 Cooper E I, Bonho C te, Heidmann J, et al. Recent Developments in High-Moment Electroplated Materials for Recording Heads. IBM. J. Res. & Dev. 2005, 49 (1): 103
- 265 Osamu Kohmoto, Recent Development of Thin-Film Materials for Magnetic Heads. IEEE Trans Magn. 1991, 27 (4): 3640
- 266 陈国钧. HDD 用磁头材料的发展现状. 信息记录材料, 2002, 3 (1): 25
- 267 Arai R, Mitsuoka K, Fukui H, et al. High-Frequency Characteristics of Multilayered CoTaZr Cores for Thin-Film Head. IEEE Trans Magn. 1992, 28 (5): 2115
- 268 Wang S, Obermyer K E, Kryder M H. Improved High Moment FeAlN/SiO<sub>2</sub> Laminated Materials for Thin-Film Recording Heads. IEEE Trans Magn. 1991, 27 (6): 4879
- 269 Dieny B, Speriosu V S, Parkin S S P, et al. Giant Magnetoresistive in Soft Ferromagnetic Multilayers, Phys. Rev. B, 1991, 43 (1): 1297
- 270 Qiu, J J. Luo, P. Li, et al. Optimization of Nano-Oxide Layer in CIP Spin Valves. IEEE Trans. Magn. 2004, 40: 2260
- 271 Pratt, W P. Phys. Rev. Lett. Perpendicular Giant Magnetoresistances of Ag/Co Multilayers, 1991, 66: 3060
- 272 Anthoy T C. Magnetoresistance of Symmetric Spin Valve Structures. IEEE Trans. Magn. 1994, 30: 3819
- 273 Miyazaki, T. Tezuka N, Magn J. Giant Magnetic Tunneling Effect in Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe Junction. Mater. 1995, 139: L231
- 274 Awano H, Ohnuki S, Shirai H, Ohta N. Realization of a High Density Magneto-Optical Disk Through the Use of Magnetically Induced Super-Resolution with Magnetic Field Modulation Recording. Appl. Phys. Lett. 1996, 69 (27): 4257 ~ 4259
- 275 Terris B. D, Mamin H J, Rugar D, et al. Near-Field Optical Data Storage Using a Solid Immersion Lens. Appl. Phys. Lett, 1994, 65 (4): 388 ~ 390.
- 276 Betzig E. Trauman J K, Wolfe R, et al. Near-Field Magneto-optics and High Density Data Storage. Appl. Phys. Lett. 1992, 61 (2): 142 ~ 144
- 277 Tomimaga J, Nakano T, Atoda N, et al. An Approach for Recording and Readout Beyond the Diffraction Limit with an Sb Thin Film. Appl. Phys. Lett. 1998, 73 (15): 2078 ~ 2080.
- 278 Lin C J, Gorman G L, Lee C H, et al. Magnetic and Structural Properties of Co/Pt Multilayers. J. Magn. Magn. Mat. 1991, 93, : 194 ~ 206.
- 279 Carcia P. F, Shan S I, Zeper W. B. Effect of Energetic Bombardment on the Magnetic Coercivity of Sputtered Pt/Co Thin-Film Multilayers, Appl. Phys. Lett. 1990, 56 (23): 2345 ~ 2347
- 280 Jiang Zhihong, Shen Defang, Shi Tiansheng. Effect of Annealing Pt/Co Multilayered Films. Chinese Phys. Lett, 1994, 11: 169
- 281 李明, 蒋志红, 沈德芳. 真空退火 Co/Pt 多层膜的结构, 磁及磁光特性分析. 无机材料学报, 1998, 13 (3): 375 ~ 377
- 282 Lin C J, Gorman G L, Evaporation CoPt Alloy Films with Strong Perpendicular Magnetic Anisotropy, Apply. Phys. Lett,



- 1992, 61 (13): 1600
- 283 Li Ming, Jiang Zhi-Hong, Zou Zhi-Qiang, Shan De-Fang. Co-Pt Alloy Films with Saturated Remanence Ratio Prepared by Sputtering a Composite Target. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1998, 176: 331
- 284 Xun Kun, Li Ming, Zhou Jian, Shen Defang. High Coercivity CoPt Alloy Films Prepared at Ultra-High Ar Pressure. *Thin Solid Films*, 1999, 347: 253
- 285 Weller D, Hurst J, Notorys H. et al. *J. Magn. Soc. Jpn.*, 1992, 17-S1: 72 ~ 74
- 286 Zhou Yong, Shen Defang, Gan Fuxi, Magnetic and Magneto-Optical Properties of Cu-Doped Bi, AlDyIG Films Prepared by Pyrolysis Method. *Thin Solid Films*, 1993, 227 (2): 196 ~ 199.
- 287 周勇, 沈德芳, 干福熹. Al, Ga 取代 Bi-GaDyIG 薄膜的磁及磁光特性的研究. *无机材料学报*, 1994, 9: 33
- 288 Shen Defang, Du Tengda, Zhou Yong, et al. Magnetic and Magneto-Optical Properties of Bi-Substituted Garnet Films. *J. Magn. Mang. Mat.*, 1994, 135: 24
- 289 沈德芳, 杜腾达, 王丽娟, 张伟珠. Bi 置换 DyIG 溅射薄膜读写与干涉效应的研究. *物理学报*, 1991, 40: 653
- 290 Tengda Du, Shen Defang, Influence of a Metallic Reflector on Readout performance in Bi-Substituted DyIG Films. *Vacuum* 1992, 43 (11): 1061 ~ 1063
- 291 Suzuki T. Magnetic and Magneto-Optical Properties of Rapid Thermally Crystallized Garnet Films. *J. Appl. Phys.*, 1991, 69 (8): 4756 ~ 4760
- 292 Shono K, Tamanoi K, Kuroda S, Ogawa S, Fujitsu Laboratories LTD. Exchange Report, 1993
- 293 Kojima K, Hamamoto M, Sato J, et al. Narrow Track Recording in TbFeCo by Laser-Assisted Magnetic Recording Using a Blulaser. *IEEE Trans. Magn.*, 2001, 37 (4): 1406 ~ 1408
- 294 Michael Alex, Thierry Valet, Terry McDaniel, Charles Brucker. Optically-Assisted Magnetic Recording, *J. Magn. Soc. Jpn.*, 2001, 25 (3-2): 328-333
- 295 Nemoto, H., Saga H., Sukeda, H, et al. Exchange-Coupled Magnetic Bilayer Media for Thermomagnetic Writing, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1999, 38, part 1 (3): 1841 ~ 1842
- 296 Sukeda H., Saga H, et al. Thermally Assisted Magnetic Recording on Flux-Detectable RE-TM Media. *IEEE Trans. Magn.*, 2001, 37 (4): 1234 ~ 1238
- 297 Alex M., Tselikov A, et al. Characteristics of Thermally Assisted Magnetic Recording. *IEEE Trans. Magn.*, 2001, 37 (4): 1244 ~ 1249
- 398 Stoev K., Liu F, et al. Demonstration and Characterization of Greater than 60 Gb/in<sup>2</sup> Recording Systems. *IEEE, Trans. Magn.*, 2001, 37 (4): 1264 ~ 1267
- 299 McDaniel T.W. Ultimate Limits to Thermally Assisted Magnetic Recording. *J. Phys. Condens. Mater.*, 2005, (17): R315 ~ R332
- 300 Thompson D.A., Best J.S. The future of Magnetic Data Storage Technology. *IBM J. RES. SEVELP.* 2000, 44 (3): 311 ~ 322
- 301 Weller D.T., Moser A., et al. High Ku Materials Approach to 100 Gbits/in<sup>2</sup>. *IEEE Trans. Magn.* 2000.36 (1): 10 ~ 15
- 302 Katayama H., Hamamoto M, et al. New Developments in Laser-Assisted Magnetic Recording. *IEEE Trans. Magn.* 2000. vol.36 (1): 195 ~ 199
- 303 Ruigrok J.J.M., Coehoorn R., Cumpson S.R., Kesteren H.W. Disk Recording Beyond 100Gb/in<sup>2</sup>: Hybrid Recording, *J. Appl., Phys.* 2000.87 (9): 5398 ~ 5403
- 304 Hamann H.F., Martin Y.C., Wickramasinghe H.K. Thermally Assisted Recording Beyond Traditional Limits. *Appl. Phys. Lett.*, 2004.84. (5): 810 ~ 812
- 305 Herget P., Rausch T, et al. Mark Shapes in Hybrid Recording. *Appl. Phys. Lett.* 2003 80, 1835 ~ 1837
- 306 Sheila C., Lambeth D.N., Schlesinger T.E. Modeling Mark Edge Jitter in Phase Change Recording. *Proc. SPIE.* 2000.4090: 116 ~ 121
- 307 Ota N., Inaba N. Prospects of Hybrid Recording Materials, *Magneto-Optical Recording International Symposium (MORIS, Japan)*, 2004
- 308 Inomata, Taguchi J., et al. Synthetic Ferrimagnetic Media: Effect of Thermally Assisted Writing. *IEEE Trans. Magn.* 2005.41 (2): 636 ~ 641
- 309 Hong J.I., Sankar S., Berkowitz A.E., Egelhoff W.F.Jr. On the Perpendicular Anisotropy of Co/Pt Multilayers. *J. Magn. Magn. Mater.* 2005.285: 359 ~ 366
- 310 Wilde G. Gorler G.P., Willnecker R. Specific Heat Capacity of Undercooled Magnetic Melts. *Appl. Phys. Lett.* 1996.68 (21): 2953 ~ 2955
- 311 Nahid M.A.I., Suzuki T., Magnetic Anisotropy of Fe<sub>3</sub>Pt Alloy Thin Films, *Appl. Phys. Lett.* 2004, 85 (18): 4100 ~ 4102
- 312 Kashyap, Solanki A.K., et al, Effect of the Pressure on the Curie Temperature of Fe<sub>3</sub>Pt. *Phys. Review B.* 1995, 52 (18): 13471 ~ 13474
- 313 Bernards J.P.C., Raasch D., et al. Magnetic Properties of Exchange Coupled Layers for Magneto-Optical Recording, *J. Magn. Magn. Mater.* 1996.155: 370 ~ 372
- 314 Suzuki T. Nanostructured L<sub>10</sub> Fe-Pt Based Thin Films for Perpendicular Magnetic Recording, *Mater. Trans.* 2003.44 (8): 1535 ~ 1541
- 315 Zhang Z.G., Kang K., Suzuki T. FePt (001) Texture Development on an Fe-Ta-C Magnetic Soft Underlayer with SiO<sub>2</sub>/MgO as an Intermediate Layer. *Appl. Phys. Lett.* 2003.83 (9): 1785 ~ 1787
- 316 Thiele J.U., Coffey K.R., et al. Temperature Dependent Magnetic Properties of Highly Chemically Ordered Fe<sub>35</sub>-XNi<sub>65</sub> L<sub>10</sub> films. *J. Appl. Phys.* 2002.91 (10): 6595 ~ 6600
- 317 Thiele J.U., mAat S., Fullerton E.E. FeRh/FePt Exchange Spring Films for Thermally Assisted Magnetic Recording media, *Appl. Phys. Lett.* 2003.82 (17): 2859 ~ 2861
- 318 Shima T., Moriguchi T., Mitani S. et al. Low-Temperature Fabrication of L<sub>10</sub> Ordered FePt Alloy by Alternate Monatomic Layer Deposition. *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80 (2): 288 ~ 290
- 319 Shima T., Takahashi K., et al. Coercivity Exceeding 100 KOe in Epitaxially Grown FePt Sputtered Films. *Appl. Phys. Lett.* 2004.85 (13): 2571 ~ 2573
- 320 Shima T., Taknashi K., Li G.Q., Ishio S. Microstructure and Magnetic Properties for Highly Coercive FePt Sputtered Films. *Mater. Trans.* 2003.44 (8): 1508 ~ 1513
- 321 Shibata K. FePt Magnetic Recording Media: Problems and Possibilities for Practical Use. *Mater. Trans.* 2003.44 (8), 1542 ~ 1545



- 322 Zhang Z.G., Kang K., Suzuki T. Magnetic and Magneto-Optical Properties of Ultrathin  $\text{Fe}_{30}\text{Pt}_{70}$  Films with Ag Layers Inserted. *J. Appl. Phys.* 2003, 93 (10): 7163 ~ 7165
- 323 Yamaguchi H., Kitakami O., et al. Magnetic Anisotropy Energy of  $\text{L}_{10}$   $\text{CoPt-B}$  Thin Films Elongated  $c$ -axis. *Mater. Trans.* 2003, 44 (8): 1514 ~ 1517
- 324 Seki T., Shima T., et al.  $\text{L}_{10}$  Ordering of Off-Stoichiometric  $\text{FePt}$  (001) Thin Films at Reduced Temperature. *Appl. Phys. Lett.* 2003, 82 (15): 2461 ~ 2463
- 325 Xu Y.F., Chen J.S., Wang J.P. In Situ Ordering of  $\text{FePt}$  Thin Films with Face-Centered-Tetragonal (001) Texture on  $\text{Cr}_{100-x}\text{Ru}_x$  Underlayer at Low Substrate Temperature. *Appl. Phys. Lett.* 2003, 80 (18): 3325 ~ 3327
- 326 Lai C.H., Yang C.H., et al. Dynamic Stress-Induced Low-Temperature Ordering of  $\text{FePt}$ . *Appl. Phys. Lett.* 2004, 85 (19): 4430 ~ 4432
- 327 Zhang Z.G., Kang K., Suzuki T. Magnetic and Magneto-Optical Properties of Ultrathin  $\text{Fe}_{30}\text{Pt}_{70}$  Films with Ag Layers Inserted. *J. Appl. Phys.* 2003, 93 (10): 7163 ~ 7165
- 328 Zhao Z.L., Dang J., et al. Promotion of  $\text{L}_{10}$  Ordered Phase Transformation by the Ag Top Layer on  $\text{FePt}$  Thin Films. *Appl. Phys. Lett.* 2003, 83 (11): 2196 ~ 2198
- 329 Fullerton E.E., Jiang J.S., et al. Exchange-Spring Behavior in Epitaxial Hard/Soft Magnetic Bilayers. *Phys. Rev. B* 2001, 64 (18): 12193 ~ 12200
- 330 Rausch Tim, et al. "Near Field Recording with a Mode Index Waveguide Lens". *Proceedings of SPIE* 2000, 4090: 66 ~ 71
- 331 Chen Fang, et al. Imaging of Field Confinement in Ridge Waveguides Fabricated on Very-small-aperture Laser. *Appl. Phys. Lett.* 2003, 83 (16): 3245 ~ 3247
- 332 Ohta T., Nishiuchi K., Narumi K., et al. Overview and the Future of Phase-Change Optical Disk Technology. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2000, 39 (2B): 770 ~ 774
- 333 Maeda T., Terao M., Shimano T. A review of Optical Disk Systems with Blue-Violet Laser Pickups. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2003, 42 (2B): 1044 ~ 1051
- 334 Ovshinsky S.R., Czubatyj W. New Developments in Optical Phase Change Memory. *SPIE*, 2000, 4085: 15 ~ 22
- 335 封松林, 宋志棠, 刘波等. 硫系化合物随机存储器研究进展. *微纳电子技术*, 2004, 41 (4): 1 ~ 7
- 336 刘波, 宋志棠, 封松林. 相变型半导体存储器研究进展. *物理*, 2005, 34 (4): 279 ~ 286
- 337 Gill M., Lowrey T., Park J. Ovonic Unified Memory - a High-Performance Nonvolatile Memory Technology for Stand-Alone Memory and Embedded Applications. *ISSCC*, 2002, 12.4: 458 ~ 460
- 338 Cho W-Y, Cho B-H, Choi B-G, et al. A  $0.18\ \mu\text{m}$  3.0V 64Mb non-volatile phase-transition random-access memory (PRAM). *IEEE Solid-State Circuits*, 2005, 40 (1): 293 ~ 300
- 339 Pirovano A., Lacaita A.L., Benvenuti A., et al. Electronic Switching in Phase-Change Memories. *IEEE Trans. Electron Devices* 2004, 51 (3): 452 ~ 459
- 340 Lai S. Current Status of the Phase Change Memory and Its Future. *IEEE Conference Proceedings of International Electron Devices Meeting* 2003, 255 ~ 258
- 341 Pirovano A., Lacaita A.L., Benvenuti A., et al. Scaling Analysis of Phase-Change Memory Technology. *IEEE Conference Proceedings of International Electron Devices Meeting*, 2003, 699 ~ 702
- 342 Hwang Y.N., Lee S.H., Ahn S.J., et al. Writing Current Reduction for High-Density Phase-Change RAM. *IEEE Conference Proceedings of International Electron Devices Meeting*, 2003, 893 ~ 896
- 343 Takaura N., Terao M., Kurotsuchi K., et al. A  $\text{GeSbTe}$  Phase-Change Memory Cell Featuring a Tungsten Heater Electrode for Low-Power, Highly Stable, and Short-Read-Cycle Operations. *IEEE Conference Proceedings of International Electron Devices Meeting*, 2003, 897 ~ 900
- 344 Yi J.H., Park J.H., Kuh B.J., et al. Novel Cell Structure of PRAM with Thin Metal Layer Inserted  $\text{GeSbTe}$ . *IEEE Conference Proceedings of International Electron Devices Meeting*, 2003, 901 ~ 904
- 345 Chen Y-C, Chen C.F., Chen C.T., et al. An Access-Transistor-Free (0T/1R) non-Volatile Resistance Random Access Memory (RRAM) Using a Novel Threshold Switching, Self-Rectifying Chalcogenide Device. *IEEE Conference Proceedings of International Electron Devices Meeting*, 2003, 905 ~ 908
- 346 Maimon J.D., Hunt K.K., Burcin L., et al. Chalcogenide Memory Arrays: Characterization and Radiation Effects. *IEEE-Transactions on Nuclear Science*, 2003, 50 (6): 1878 ~ 1884
- 347 Nakayama K., Kojima K., Hayakawa F., et al. Submicron Nonvolatile Memory Cell Based on Reversible Phase Transition in Chalcogenide Glasses. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2000, 39 (11): 6157 ~ 6161
- 348 Ha Y H, Yi J H, Horii H, et al. An Edge Contact Type Cell for Phase Change RAM Featuring very Low Power Consumption. *Symposium on VLSI Technology Digest of Technical Papers*, 2003: 175 ~ 176
- 349 Gotoh T, Sugawara K, Tanaka K. Nanoscale Electrical Phase-Change in  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$  Films with Scanning Probe Microscopes. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2002, 299 ~ 302 (Part 2): 968 ~ 972
- 350 Horii H, Yi J H, Park J H, et al. A Novel Cell Technology Using N-doped  $\text{GeSbTe}$  Films for Phase Change RAM. *Symposium on VLSI Technology Digest of Technical Papers*, 2003: 177 ~ 178
- 351 Kang D-H, Ahn D-H, Kim K-B, et al. One-Dimensional Heat Conduction Model for An Electrical Phase Change Random Access Memory Device with an  $8F_2$  memory cell ( $F = 0.15\ \mu\text{m}$ ). *Journal of Applied Physics*, 2003, 94 (5): 3536 ~ 3542
- 352 Kang D-H, Ahn D-H, Kwon M-H, et al. Lower Voltage Operation of a Phase Change Memory Device with a Highly Resistive  $\text{TiON}$  Layer. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2004, 43 (8A): 5243 ~ 5244
- 353 Guy W. Nonvolatile High Density, High Performance Phase Change Memory. *SPIE*, 1999, 3891: 2 ~ 9
- 354 Lai S Lowrey T. OUM - a 180nm Nonvolatile Memory Cell Element Technology for Stand Alone and Embedded Applications. *IEEE Conference Proceedings of International Electron Devices Meeting*, 2001, 36.5.1 ~ 36.5.4
- 355 干福熹. 蓝绿光高密度光盘存储材料研究进展. *中国科学基金*, 2002, 1: 5 ~ 8
- 356 刘波. 激光致相变材料结晶及高密度相变光盘工艺基础研究, [学位论文]. 上海: 中国科学院上海光学精密机械研究所, 2003



- 357 Bhatia K L, Singh M, Katagawa T, et al. Optical and Electronic Properties of Bi-Modified Amorphous Thin Films of  $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80-x}\text{Bi}_x$ . *Semiconductor Science and Technology*, 1995, 10 (1): 65 ~ 70
- 358 Ramesh K, Asokan S, Sangunni K S, et al. Electrical Switching in Germanium Telluride Glasses Doped with Cu and Ag. *Applied Physics A*, 1999, 69 (4): 421 ~ 425
- 359 Tsendin K D, Lebedev E A, Kim Y H, et al. Characteristics of Information Recording on Chalcogenide Glassy Semiconductors. *Semiconductor Science and Technology*, 2001, 16 (5): 394 ~ 396
- 360 Rajesh R, Philip J. Memory Switching in In-Te Glasses: Results of Heat-Transport Measurements. *Semiconductor Science and Technology*, 2003, 18 (2): 133 ~ 138
- 361 Nakayama K, Kojima K, Imai Y, et al. Nonvolatile Memory Based on Phase Change in Se-Sb-Te Glass. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2003, 42 (2A): 404 ~ 408
- 362 Saheb P Z, Asokan S, Gowda K A. Electrical Switching Studies of Lead-Doped Germanium Telluride Glasses. *Applied Physics A*, 2003, 76 (5): 665 ~ 668
- 363 Horii H, Yi J H, Park J H, et al. A Novel Cell Technology Using N-doped  $\text{GeSbTe}$  Films for Phase Change RAM. *Symposium on VLSI technology Digest of Technical Papers*, 2003: 177 ~ 178
- 364 Chen Y C, Chen C T, Yu J Y, et al. 180nm Sn-doped  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  Chalcogenide Phase Change Memory Device for Low Power, High Speed Embedded Memory for SoC Applications. *IEEE Custom Integrated Circuits Conference*, 2003, 16.4: 395 ~ 398
- 365 Selvaru V C, Asokan S, Srinivasan V. Electrical Switching in As-Te-Ag System Composition and Temperature Dependence. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 333 (1): 16 ~ 21
- 366 Wamwangi D, Detemple R, Woeltgens H W, et al. Identifying Au-based Te alloys for Optical Data Storage. *Journal of Applied Physics*, 2004, 95 (12): 7567 ~ 7572
- 367 Gan F X. Crystallization Dynamics of Chalcogenide Glass Films Under Non-Equilibrium Conditions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1999, 256/257: 176 ~ 182
- 368 Liu B, Song Z T, Feng S L, et al. Effect of Annealing Temperature on the Microstructure and Resistivity of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  Film. *Chinese Physics Letters*, 2004, 21 (6): 1143 ~ 1146
- 369 Zhang T, Liu B, Xia J L, et al. Structure and Electrical Properties of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  Thin Film Used for Ovonic Unified Memory. *Chinese Physics letters*, 2004, 21 (4): 741 ~ 743
- 370 Mendoza-Galván A., González-Hernández J., Drude-like behavior of Ge: Sb: Te alloys in the infrared. *Journal of Applied Physics*, 2000, 87 (2): 760 ~ 765
- 371 Liu B, Song Z T, Feng S L, et al. Reversible Phase Change for C-RAM Nano-Cell-Element Fabricated by Focused Ion Beam Method. *Chinese Physics letters*, 2005, 22 (3): 758 ~ 761
- 372 Kim S M, Shin M J, Choi D J, et al. Electrical Properties and Crystal Structures of Nitrogen-Doped  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  Thin Film for Phase Change Memory. *Thin Solid Films*, 2004, 469/470: 322 ~ 326
- 373 Privitera S, Zonca R, Rimini E. Amorphous-to-Crystal Transition of Nitrogen- and Oxygen-Doped  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  Films Studied by in Situ Resistance Measurements. *Applied Physics Letters*, 2004, 85 (15): 3044 ~ 3046
- 374 Liu B, Zhang T, Xia J L, et al. Nitrogen-Implanted  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  Film Used as Multilevel Storage Media for Phase Change Random Access Memory. *Semiconductor Science and Technology*, 2004, 19 (6): L61 ~ L64
- 375 Liu B, Song Z T, Zhang T, et al. Effect of N-Implantation on the Structural and Electrical Characteristics of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  Phase Change Film. *Thin Solid Films*, 2005, 478 (1 ~ 2): 49 ~ 55
- 376 Liu B, Song Z T, Zhang T, et al. Effect of O-Implantation on the Structure and Resistance of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  Film. *Applied Surface Science*, 2005, 242 (1 ~ 2): 62 ~ 69
- 377 Liu B, Song Z T, Feng S L, et al. Structure and Sheet Resistance of Boron-Implanted  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  Phase Change Film. *Material Science Engineering B*, 2005, 119 (2): 125 ~ 130
- 378 Xia J L, Liu B, Song Z T, et al. Electrical Properties of Ag-doped  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  Films Used for Phase Change Random Access Memory. *Chinese Physics letters*, 2005, 22 (4): 934 ~ 937
- 379 Kim D-H, Merget F, Laurenzis M, et al. Electrical Percolation Characteristics of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  and Sn Doped  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  Thin Films During the Amorphous to Crystalline Phase Transition. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97: 083538-1 ~ 5
- 380 Wang K, Steimer C, Wamwangi D, et al. Effect of Indium Doping on  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  Thin Films for Phase-Change Optical Storage. *Applied Physics A*, 2005, 80 (8): 1611 ~ 1616
- 381 Kojima R, Yamada N. Acceleration of Crystallization Speed by Sn Addition to Ge-Sb-Te Phase-Change Recording Material. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2001, 40 (10): 5930 ~ 5937
- 382 Borg H J, Schijndel M Van, Rijpers J C N, et al. Phase-Change Media for High-Numerical Aperture and Blue-Wavelength Recording. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2001, 40 (3B): 1592 ~ 1597
- 383 Lankhorst M H R, Pieterse L Van, Schijndel M Van, et al. Prospects of Doped Sb-Te Phase-Change Materials for High-Speed Recording. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2003, 42 (2B): 863 ~ 868
- 384 Strauss K F, Daud T. Overview of Radiation Tolerant Unlimited Write cycle Nonvolatile Memory. *IEEE Proceedings of Aerospace Conference*, 2000, 5: 399 ~ 408
- 385 Bernacki S, Hunt K, Tyson S, et al. Total Dose Radiation Response and High Temperature Imprint Characteristics of Chalcogenide based RAM Resistor Elements. *IEEE - Transactions on Nuclear Science*, 2000, 47 (6): 2528 ~ 2533
- 386 叶林秀, 李佳谋, 徐明丰, 吴德和. 磁阻式随机存取内存技术的发展——现在与未来. *物理*, 2004, 26 (4): 607 ~ 619
- 387 Wang D, Nordman C, Daughton J M, et al. 70% TMR at Room Temperature for SDT Sandwich Junctions with CoFeB as Free and Reference Layers. *IEEE-Transactions on Magnetics*, 2004, 40 (2): 2269 ~ 2271
- 388 Spizzo F, Angeli E, Bisero D, et al. GMR as a Function of Temperature in Fe-Ag Granular Samples: the Effect of Magnetic Interactions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2003, 262 (1): 88 ~ 91
- 389 Slaughter J M, Chen E Y, Tehrani S. Magnetoresistance of Ion-Beam Deposited Co/Cu/Co and NiFe/Co/Cu/Co/NiFe Spin Valves. *Journal of Applied Physics*, 1999, 85 (8): 4451 ~



- 4453
- 390 Egeihoff W F, Ha J T, Misra R D K, et al. Magnetoresistance Values Exceeding 21% in Symmetric Spin Valves. *Journal of Applied Physics*, 1995, 78 (1): 273 ~ 277
- 391 Wang D, Daughton J M, Qian Z, et al. Spin-Dependent Tunneling Junctions with Super Large Magnetic Sensing Layers, *IEEE-Transactions on Magnetics*, 2003, 39 (5): 2812 ~ 2814
- 392 尚也淳, 刘忠立. MTJ-MRAM 的特性分析与设计. *固体电子学研究进展*, 2003, 23 (2): 229 ~ 235
- 393 罗维根. 非易失铁电存储器的进展和若干问题. *物理*, 1999, 28 (4): 216 ~ 222
- 394 罗维根, 丁爱丽. 不挥发铁电存储器的最新发展. *无机材料学报*, 1996, 11 (1): 19 ~ 22
- 395 McAdams H P, Acklin R, Blake T, et al. A 64Mb Embedded FRAM Utilizing a 130nm 5LM Cu/FSG Logic Progress. *IEEE-Journal of Solid State Circuits*, 2004, 39 (4): 667 ~ 677
- 396 张旭苹. 信息存储技术. 北京: 电子工业出版社, 2001
- 397 Bez R, Pirovano A. Non-Volatile Memory Technologies: Emerging Concepts and New Materials. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2004, 7 (4 ~ 6): 349 ~ 355
- 398 Fox G R, Chu F, Davenport T. Current and Future Ferroelectric Nonvolatile Memory Technology. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 2001, 19 (5): 1967 ~ 1971
- 399 Hung C-L, Wu T-B. Effects of Nb Doping on Highly Fatigue-Resistant Thin Films of  $(\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})\text{ZrO}_3$  for Ferroelectric Memory Application. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 274, (3 ~ 4): 402 ~ 406
- 400 Son J Y, Bang S H, Cho J H. Kelvin Probe Force Microscopy Study of  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  and  $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$  Thin Films for High-Density Nonvolatile Storage Devices. *Applied Physics Letters*, 2003, 82 (20): 3505 ~ 3507
- 401 Kim K, Song Y J. Integration Technology for Ferroelectric Memory Devices. *Microelectronics Reliability*, 2003, 43 (3): 385-398
- 402 Chen M, Liu Z L, Wang Y, et al. Ferroelectric Properties and Microstructures of Sm-doped  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Ceramics. *Physica B*, 2004, 352 (1 ~ 4): 61 ~ 65
- 403 Chon U, Kim K B, Jang H M, et al. Fatigue-Free Samarium-Modified Bismuth Titanate  $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Film Capacitors Having Large Spontaneous Polarizations. *Applied Physics Letters*, 2001, 79 (19): 3137 ~ 3139







中国材料工程大典  
CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON

第12卷 信息功能材料工程(中)

第  
9  
篇

显 示 材 料

主 编 邱 勇 应根裕

编 写 邱 勇 应根裕 唐 洪

梁 晓 乔 娟 万博全

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会  
中国材料研究学会  
中国材料工程大典编委会







# 第1章 荧光粉显示技术

## 1 荧光粉的发光机理

利用电子束激励发光称为阴极发光。其发光机理为：高能电子束进入固体后，发生电离过程，产生具有能量的二次电子，后者在固体中移动，激励发光中心而发光。下面进一步叙述电子束激励荧光粉发光的几个物理过程。

### 1.1 电子束激励荧光粉发光的物理过程

#### (1) 一次电子与固体表面碰撞

在真空中，入射到固体表面上的能量电子称为一次电子（或原电子），其中一小部分电子被散射或反射回真空中，而大部分电子则进入固体中。被反射的电子分为三类：(a) 被弹性散射的一次电子；(b) 被非弹性散射的一次电子；(c) 二次电子。这里的二次电子是指一次电子进入固体中产生的具有克服固体逸出功能量而逸出固体表面的电子。从银表面，三类被散射和反射电子的相对分布，如图 9.1-1 所示，由图可知非弹性散射电子相对于其他两类要少得多。

固体表面发射电子与一次电子之比称为二次发射系数，常以  $\delta$  表示。按  $\delta$  严格定义，固体表面发射电子应该只包括 (c) 二次电子这一项，而把 (a)、(b) 排除在外，在大多数情况下，为了便于实际测量，包括 (a)、(b)、(c) 三项。

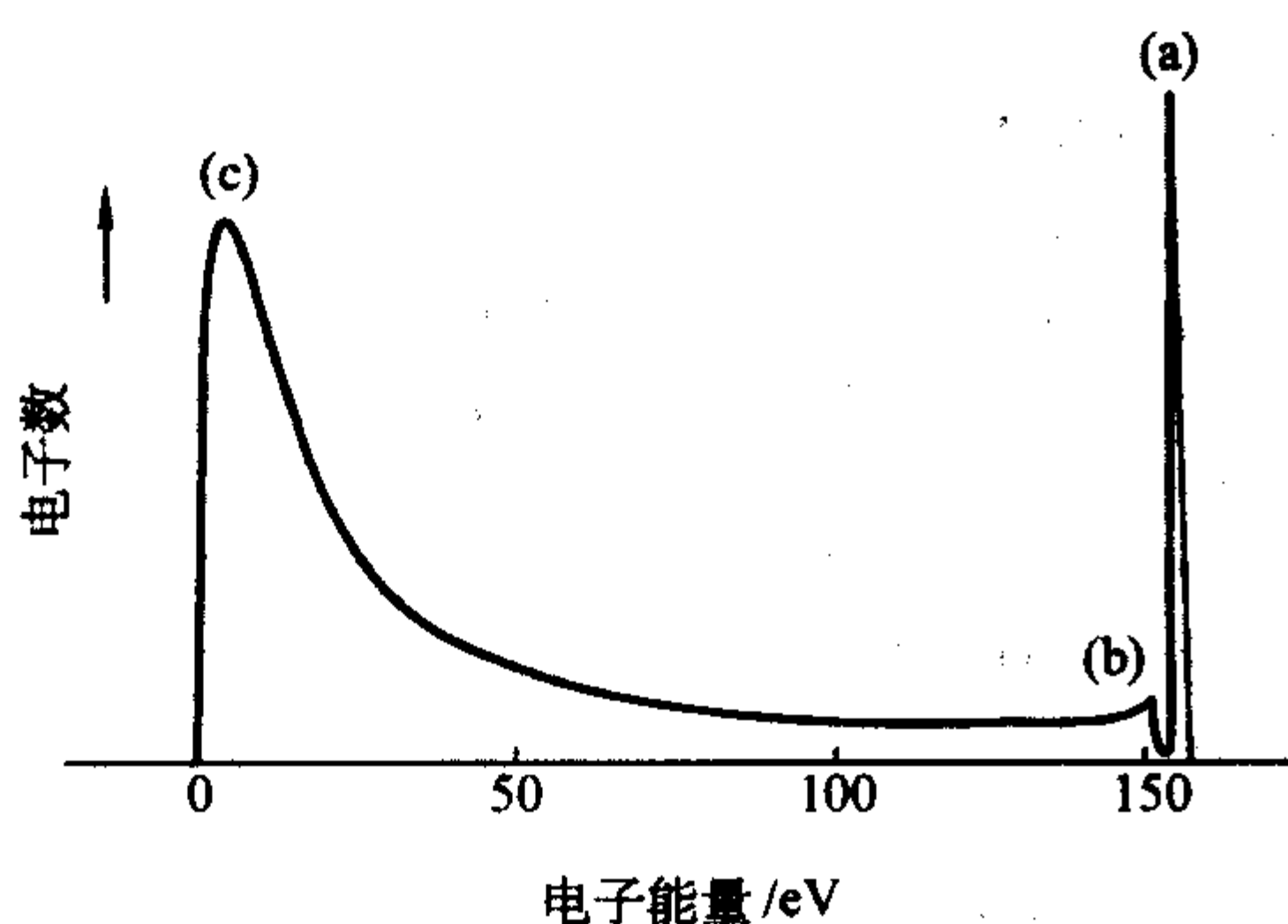


图 9.1-1 银表面的二次电子能量分布曲线  
(一次电子能量为 153 eV)

轰击绝缘体的电子束会在绝缘体表面积累起来，要靠二次电子发射达到电荷平衡。二次发射系数  $\delta$  与一次电子能量有关，而绝缘体表面的电位又与  $\delta$  有关，其  $\delta$  与一次电子能量（常以绝缘体表面相对于阴极的电位  $V$  表示）的关系曲线如图 9.1-2 所示。当  $\delta < 1$  时，入射电子多于二次电子，绝缘体表面充上负电荷，局部电位将下降，直至  $\delta = 1$  处；同理，当  $\delta > 1$  时，入射电子少于二次电子，绝缘体上负电荷减少，局部电位将上升，也升至  $\delta = 1$  处。由图 9.1-2 可知，曲线上有两个平衡点 A 与 B，相对应的加速电压为  $V^I$  与  $V^{II}$ 。由分析可知  $V^I$  是不稳定平衡点，而  $V^{II}$  是稳定平衡点。荧光粉是绝缘体，这意味着，不管加速电压有多高，荧光屏上的电位不会超过  $V^{II}$ ，称  $V^{II}$  为荧光屏的粘住电位，这可以用在荧光屏上蒸铝来解决。对于工作电压低于  $V^I$  的真空荧光显示管 (VFD) 和部分场致发射显示器件 (FED)，蒸铝层是行不通的，因为低能电子穿透不了 100 nm 厚的铝层，而铝层只有达到 100 nm 厚才会具有足够的电导率与良好的镜面反射率。因此，对这类器件中的荧光粉，需要加上表面导电处理工艺。

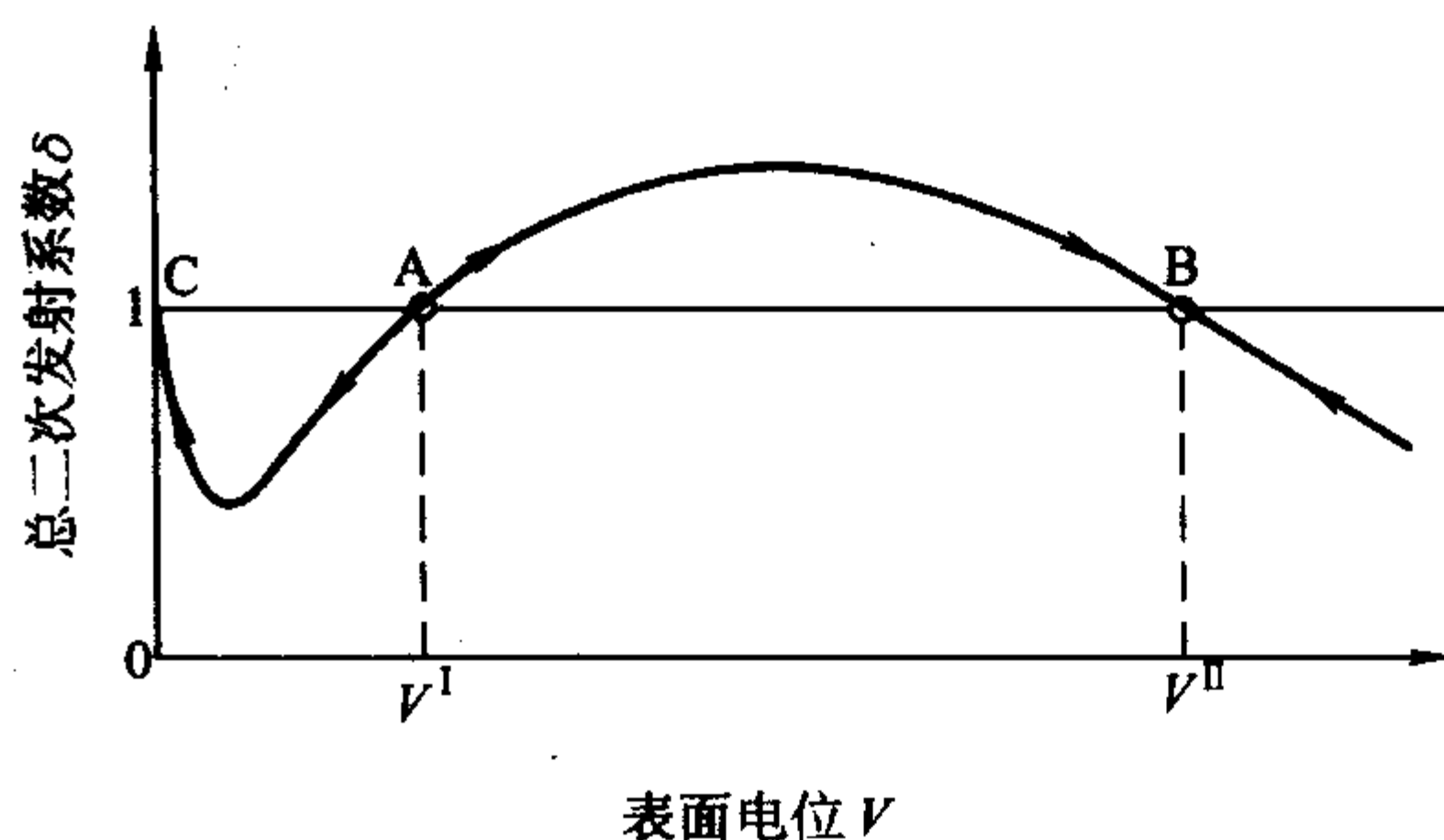


图 9.1-2 绝缘体表面的二次发射系数  $\delta$  与一次电子加速电压  $V$  的关系曲线

为了估算阴极发光的效率，引入一个背散射系数  $\eta_0$ ，定义为图 9.1-1 中 (a)、(b) 之和与入射电子之比。实际上，与 (a) 相比，(b) 是可以忽略的， $\eta_0$  与一次电子能量关系不大，但随固体中平均原子数  $Z_m$  而增加

$$\eta_0 = (1/6) \ln Z_m - (1/4) \quad (9.1-1)$$

对于单晶体，由式 (9.1-1) 计算得出的值与实测的值相近。如 ZnS 的  $Z_m = 23$ ，按式 (9.1-1) 算得  $\eta_0 = 0.25$ ；YVO<sub>4</sub> 的  $Z_m = 15.7$ ，算得  $\eta_0 = 0.21$ 。而其实验测得的值分别为 0.25 和 0.20。但是对于粉末层，由于反射电子在层中多次散射会被吸收一部分，使  $\eta_0$  变小。例如，对于 ZnS 和 YVO<sub>4</sub> 的粉末层，测得的  $\eta_0$  都是 0.14。所以对于粉末层， $\eta_0$  与层中粉末密度有关，会相差百分之几。

#### (2) 一次电子进入固体的深度

使用一束直径只有 0.75 μm 的细电子束轰击固体表面，在光学显微镜下可以直接观察到电子在固体中的行径，如图 9.1-3 所示。对于能量高于 40 keV 的电子，电子束进入固体后，其形状表现为一个细的通道，前部为球形，如图中的 C；对于较低能量的电子，则电子束进入固体后呈半球形，如图中的 A（电子束能量为 7 keV）。这意味着低能电子束的散射横截面大于高能电子束。

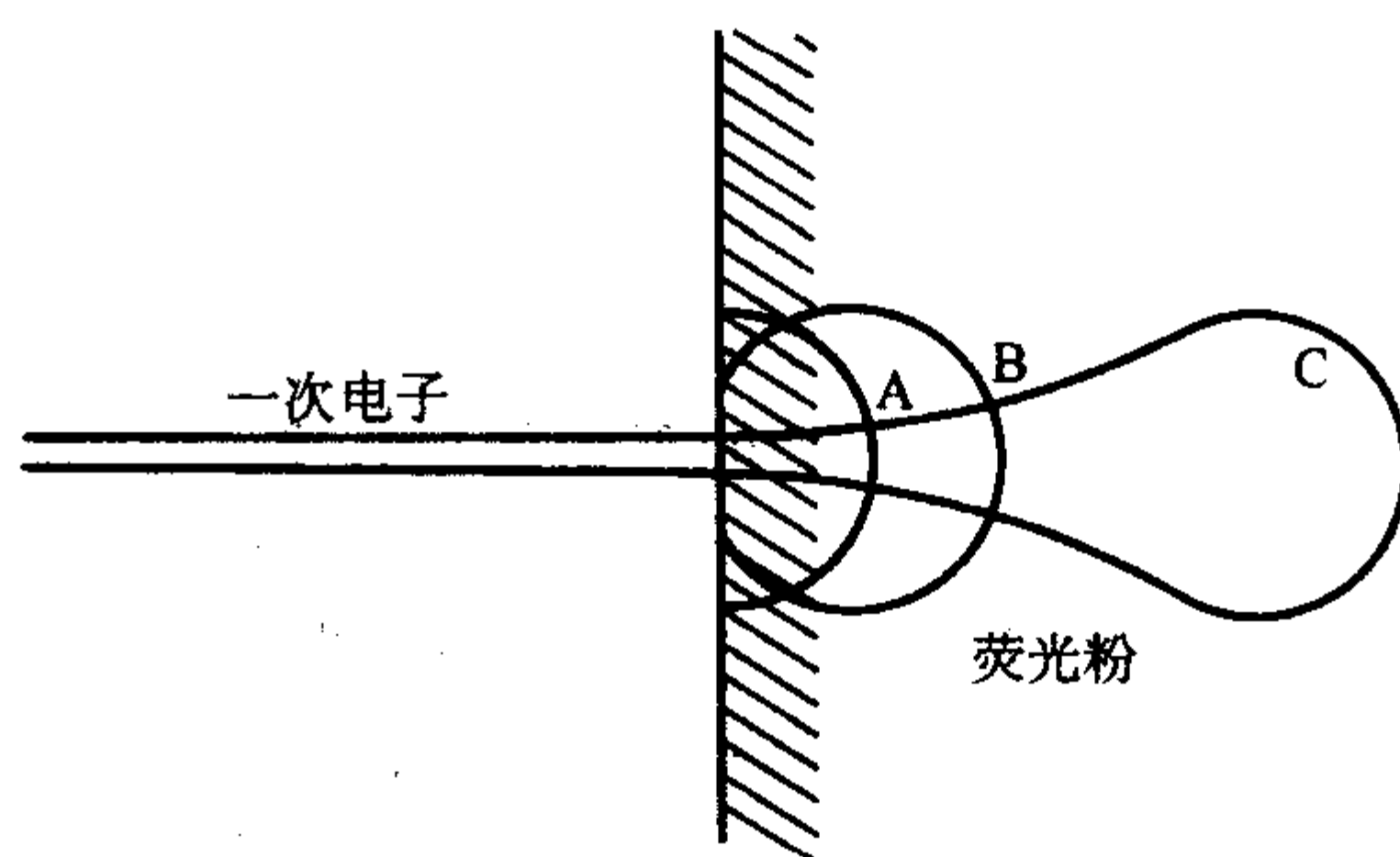


图 9.1-3 电子束进入固体后的形状 ( $V_C > V_B > V_A$ )

荷电粒子在固体中沿途的能量损失可用 Beth 公式表示

$$dE/dx = (2\pi N Z_m e^4 / E) \ln(E/E_i) \quad (9.1-2)$$

式中， $E$  是电子在距固体表面  $x$  处的能量； $N$  是固体中的电子密度， $\text{cm}^{-3}$ ； $Z_m$  是固体中平均原子数； $E_i$  是荧光粉成分中各种原子所有电子的平均电离能。

还提出一些简单化公式，最常用的是 Thomson-Whiddington 公式 [即将式 (9.1-2) 中的  $\ln(E/E_i)$  取为常数]

$$E = E_0 (1 - x/R)^{1/2} \quad (9.1-3)$$



式中,  $E_0$  是一次电子在固体表面的能量;  $R$  是当一次电子能量  $E$  衰减到零时, 电子的进入深度。由式 (9.1-3) 可知, 随着  $x$  的增加, 电子能量的损失率  $dE/dx$  是增加的。当  $E_0$  在 1~10 keV 之间,  $R$  的值为

$$R = 250(A/\rho)(E_0/Z_m)^n \quad (9.1-4)$$

式中,  $n = 1.2/(1 - 0.29 \log Z_m)$ ;  $\rho$  是固体密度;  $A$  是相对分子质量;  $Z_m$  是固体中平均原子数。 $E_0$  的单位是 keV,  $R$  的单位是 Å。当  $E_0 = 10$  keV, 对于 ZnS,  $R = 1.5 \mu\text{m}$ ; 对于  $\text{CaWO}_4$ ,  $R = 0.97$ 。实验测得数据与计算值符合。

在固定电子束流情况下, 当  $E_0$  降低到某一数值时, 荧光屏停止发光, 称此正电压为死电压。对存在死电压的解释为: 与死电压相对应的  $R$  很浅, 即电子还处在发光过程占优势的死层中, 死电压随荧光粉的导电性改善而下降, 这表明死电压受荧光粉上荷电的影响。

### (3) 电离过程

当高能电子通过固体时, 与组成固体的原子以各种静电相互作用模式而损失其动能。主要损失过程是原子核电子被激发, 生成具有 10~50 eV 能量的等离子激元 (plasmon)。这个过程与价电子激发相伴。相比之下, 带间跃迁过程是次要的。等离子激元在约  $10^{-15}$  s 的短时间内转变为单电子激发, 结果是高能电子在固体中由于激发核电子受到散射, 就会产生一个具有 10~50 eV 的电子。这些二次电子仍具有足够能量去产生其他热电子, 直到所有电子能量损失降低到创造自由载流子的阈值以下。

产生一个靠近带边的电子-空穴对所需的平均能量  $E_m$  (eV), 可用下面经验公式表示

$$E_m = 2.67E_g + 0.87 \quad (9.1-5)$$

式中,  $E_g$  是材料的能隙。

式 (9.1-5) 是从四族元素或二元化合物得出的, 也常用于更复杂化合物的荧光粉。

### (4) 能量转移给发光中心

二次电子倍增的最终产品是近带边的自由电子和自由空穴, 即所谓热电子和热空穴, 它们互相复合时, 复合能量的一部分可以转变为荧光发射。

热电子和热空穴对或它们复合释放出的能量转移给发光中心的过程被称为基质敏化, 因为发光是由于基质晶格的光吸收而敏化的。

### (5) 发光效率

根据上述过程, 可以写出电子束激励发光能量效率  $\eta$  公式为

$$\eta = (1 - \eta_0)\eta_x(E_m/E_g) \quad (9.1-6)$$

式中,  $\eta_0$  是式 (9.1-1) 表达的背散射因子;  $\eta_x$  是一次电子产生热电子和热空穴对所需的平均能量效率;  $E_m/E_g$  是热电子-空穴对产生荧光的量子效率;  $E_m$  是荧光光子的能量;  $(1 - \eta_0)$  是电子轰击荧光粉时的电子有效利用率, 由于部分电子被弹性反射或散射, 该值是 90%, 即  $\eta_0 = 0.1$ 。

$\eta_x$  表示每生成一对电子-空穴对的能量效率,  $\eta_x$  一般取 0.33, 即三倍  $E_g$  的能量才能产生一对电子-空穴对。

基质的  $E_g$  大于电子-空穴通过杂质能级复合时所发射的光子能量  $E_m$ 。对于  $\text{ZnS:Ag,Cl}$ , 这个内部转换效率为 0.74。

所以电子轰击荧光粉可能达到的最大效率  $\eta_{\text{max}} = 0.9 \times 0.33 \times 0.72 = 0.22$ , 而实验中可达到 25%。

常用于 CRT 荧光粉的最大效率见表 9.1-1。

## 1.2 荧光粉的发光中心

荧光粉吸收轰击电子的能量, 其中一部分以光辐射出去

表 9.1-1 阴极射线荧光粉最大效率举例

| 化学组成                                   | 最大效率  | 峰值波长/nm | 发光颜色 |
|--|-------|---------|------|
| $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$    | 8     | 525     | 绿    |
| $\text{CaWO}_4:\text{Pb}$              | 3.4   | 425     | 蓝    |
| $\text{ZnS}:\text{Cu, Al}$             | 23.17 | 530     | 绿    |
| $\text{ZnS}:\text{Ag, Cl}$             | 21    | 450     | 蓝    |
| $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  | 13    | 626     | 红    |
| $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  | 8.7   | 611     | 红    |
| $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ | 15    | 544     | 黄绿   |
| $\text{CaS}:\text{Ce}^{3+}$            | 22    | /       | 黄绿   |
| $\text{LaOBr}:\text{Tb}^{3+}$          | 20    | 544     | 黄绿   |

量子过程是基质晶体内的电子跃迁过程, 但绝大多数是通过发光中心完成的。大多数荧光粉都具有发光中心, 主要由激活的离子构成, 例如彩色显像管 (CRT) 中用的红色稀土荧光粉  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  中的  $\text{Eu}^{3+}$  是发光中心;  $\text{ZnS}$  型蓝、绿粉  $\text{ZnS}:\text{Ag, Cl}$ ,  $\text{ZnS}:\text{Cu, Al}$  中的  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$  是发光中心。发光一般并非是带间直接跃迁的结果, 而是发光中心由激发态到基态的跃迁过程而产生光辐射的。发光中心决定了发光的光谱, 可以通过对基质和激活剂的选择来得到各种不同的发光色和余辉的长短。有一类发光中心, 他们在晶格中比较独立, 激发的电子可以不和基质晶格共有, 对晶体的导电性没有什么贡献, 周围晶格离子对发光中心只起次要的微扰作用。这种发光中心的发光叫做分立中心发光。离子性较强的晶体, 例如 CPT 稀土红粉  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  中的  $\text{Eu}^{3+}$  即属于这类发光中心。另一类是激活剂离子的外层电子受晶体场的作用很大, 以致在被激发后就会进入导带, 产生光电导, 电子和空穴通过这类中心复合发光的光谱和激活剂的能级结构基本没有联系, 发光的光谱主要决定于整个晶体的能谱, 杂质只起微扰作用。称这种发光为复合发光。共价性强的半导体, 如  $\text{ZnS}$  型荧光粉的发光就属于这一类。以下举例说明这两类发光中心的发光过程。

### (1) $\text{ZnS}$ 型荧光粉的发光

$\text{ZnS}$  所产生的结晶场中, 激活剂原子、离子或空位等缺陷, 受结晶场影响而形成的能级和激发及辐射有直接关系。图 9.1-4 是  $\text{ZnS:Ag, Cl}$  的发光模型。

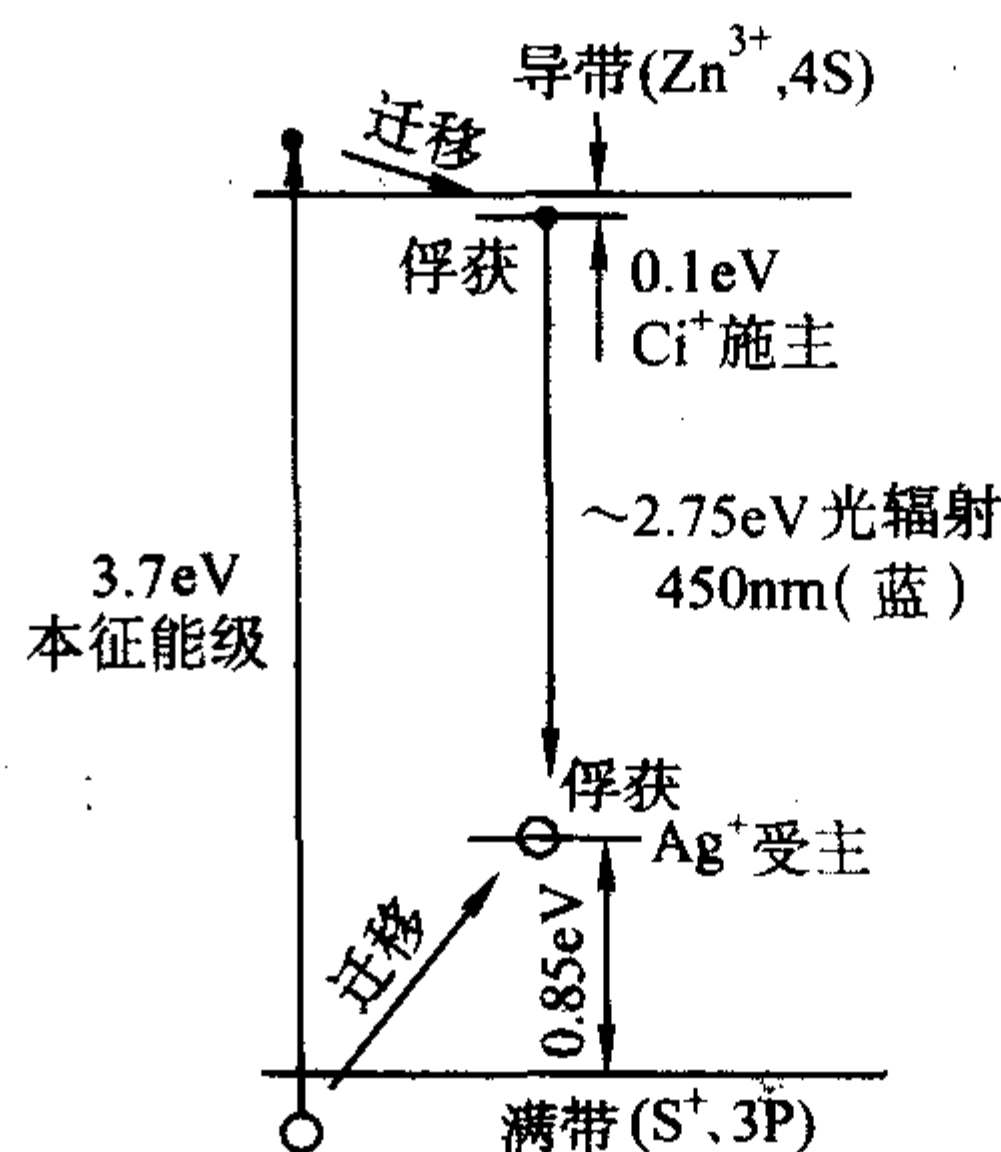


图 9.1-4  $\text{ZnS:Ag, Cl}$  的复合发光模型

$\text{ZnS}$  型荧光粉的发光过程如下:

- 1) 要能辐射 450 nm 的蓝光, 对应的能隙为 2.75 eV。
- 2) 基质的能隙 ( $\text{ZnS}$  的  $E_g = 3.7$  eV) 必须大于 2.75 eV。
- 3) 必须引入激活剂  $\text{Ag}$  和副激活剂  $\text{Cl}$ , 在荧光粉高温灼烧时产生的  $\text{Ag}^+$ , 形成价带上约 0.88 eV 的受主能级; 而



Cl<sup>-</sup> 在导带下约 0.1 eV 处形成施主能级。  
发光过程为：激发能量形成电子-空穴对。导带上的电子被施主能级俘获形成发光中心；价带上的空穴被受主能级俘获形成发光中心。当施主能级上的电子和受主能级上的空穴复合，发出与 2.75 eV 对应的 450 nm 蓝光。

(2) 稀土类荧光粉的分立中心发光机理

在红色荧光粉 Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup> 中，与发光有关的缺陷（即发光中心）是由 Eu<sup>3+</sup> 形成的，而发光本身却取决于 4f 壳层电子的跃迁，由于 4f 被 5s<sup>2</sup>, 5p<sup>6</sup> 轨道的电子所屏蔽，不易受外部结晶场的影响，因此也可以认为是 Eu<sup>3+</sup> 自由离子内的跃迁。稀土类离子激活的荧光粉显示出了线状的发光光谱，与前述硫化物荧光粉的带状光谱明显不同。图 9.1-5 示出了彩色显像管用三基色荧光粉的发射光谱。图 9.1-6 示意了 Eu<sup>3+</sup> 的能级和跃迁。由图可见，4f 电子受到最外层 6s 电子和次外层 5s、5p 电子壳层的屏蔽作用，使 Eu 激活的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 和 YVO<sub>4</sub> 的发光光谱为近似的线状光谱，光谱能量位置几乎相同。仔细分析发现，其各自的发光强度随结晶成分、结晶结构以及能级之间的跃迁几率的不同而有明显的区别。

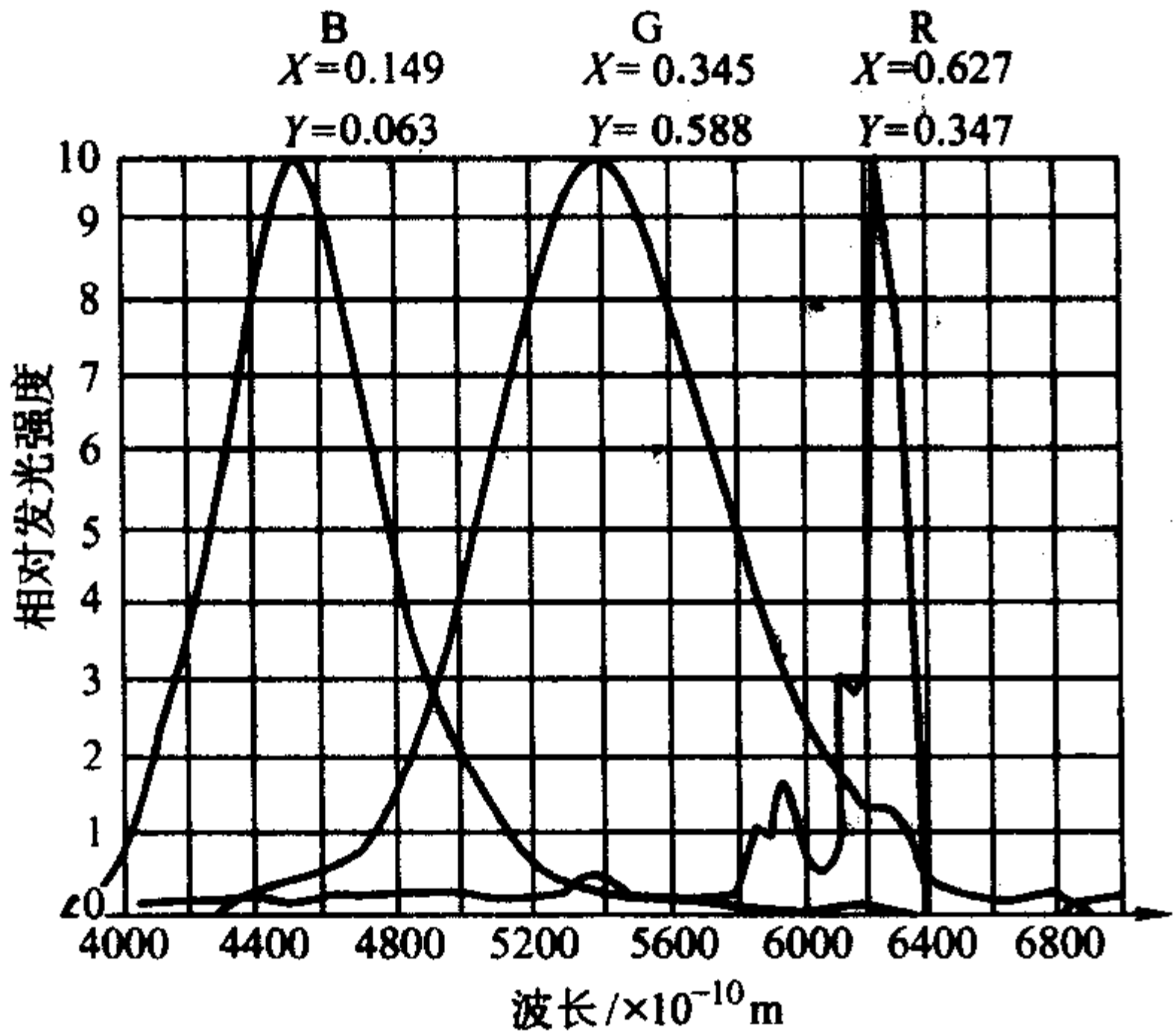


图 9.1-5 彩色显像管用三基色荧光粉的发射光谱

说明 Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup> 的 Eu<sup>3+</sup> 离子的分立中心发光模式如下。

- 1) Eu<sup>3+</sup> 的能级很多，跃迁很复杂，发光主要是 600 nm 附近的 <sup>7</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> (595 nm) 和 <sup>7</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> (610~630 nm) 跃迁所产生的两条谱线。
- 2) 作为彩色显像管用的红粉，要求 <sup>7</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 跃迁必须很强，自由离子异重项间的跃迁一般是禁戒的，而对自旋和轨道角动量相互作用大的稀土类离子却不受这种条件的限制。
- 3) <sup>7</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> 是磁偶极子跃迁，能够满足 ΔJ=0, ±1 (J=0 不行) 的选择定则，几乎不受结晶场的影响；相反，<sup>7</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 是电偶极跃迁，易受结晶场的影响。所以，为了加强

<sup>7</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 跃迁需要能够破坏环绕 Eu<sup>3+</sup> 的离子对称性的结晶基质。

4) 对于彩色显像管，红色发光以 611 nm 的单色辐射为最好。作为色调，YVO<sub>4</sub>:Eu 最好，Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu 次之，Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 最差；但对于亮度，Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 最佳。

5) Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu 的发射光谱的缺点是：峰值波长 (626 nm) 稍长，其视觉灵敏度比 611 nm 要损失 63% 的亮度。在视觉灵敏度较高的 540 nm 附近有绿色光，降低了发光色的色纯度，通过着红色颜料可以得到部分补偿；700 nm 附近的光谱成分虽强，但视觉灵敏度很低，只有 611 nm 处的 0.4%，能量几乎全部损失了。

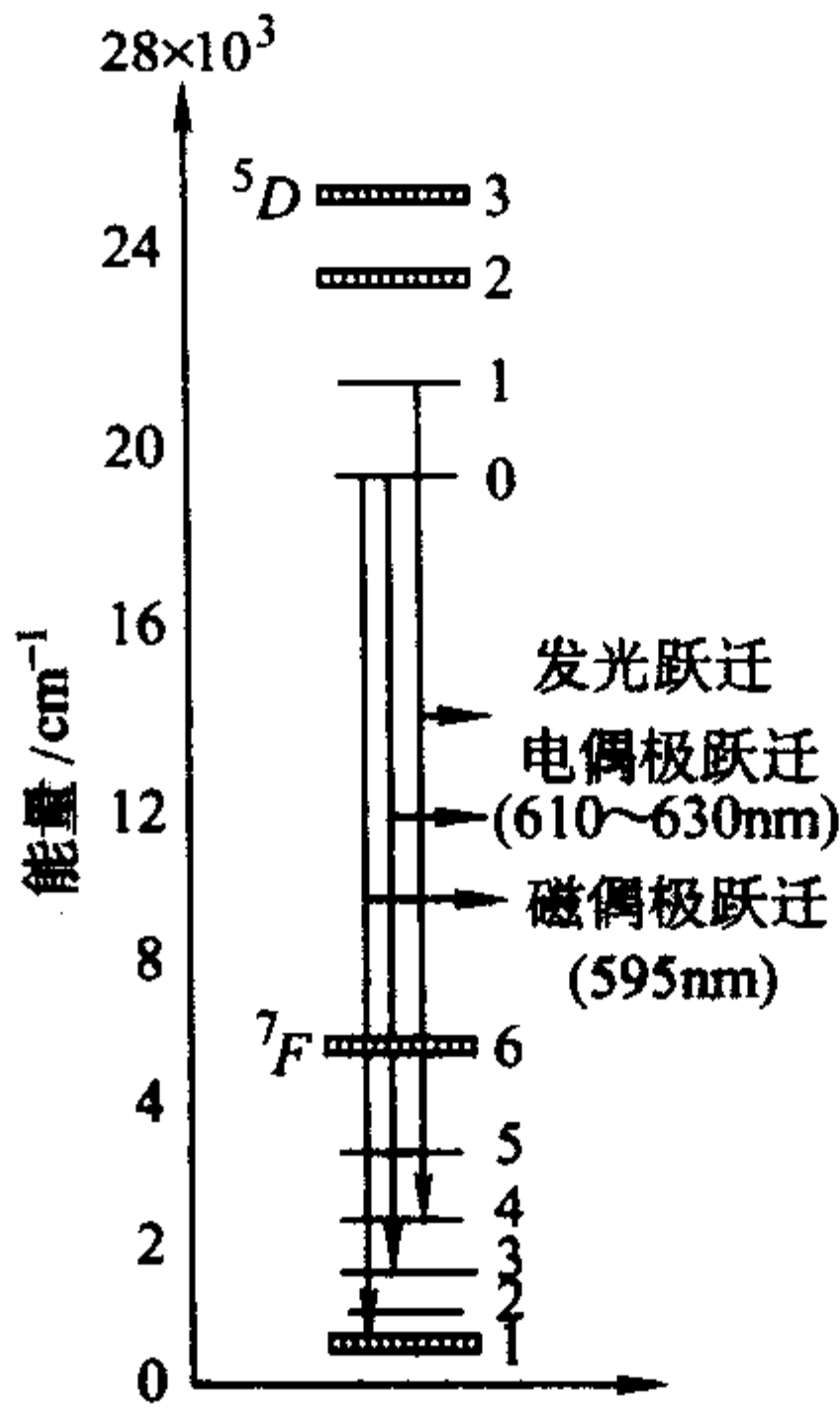


图 9.1-6 Eu<sup>3+</sup> 低能级和主要的发光跃迁

2 阴极射线激励发光的主要荧光粉的发光机理及其光学性质

在众多阴极射线激励发光的荧光粉中，只着重介绍使用广泛的以硫化物为代表的 II b-IV b 族化合物荧光粉和以稀土离子作为发光中心的荧光粉。

2.1 II b-IV b 族化合物

II b-IV b 族化合物包括锌、镉等 II b 族元素与氧、硫、硒、碲等 IV b 族元素之间的化合物，按波长 λ (nm) 与能量 E (eV) 的换算公式

$$\lambda E = 1240.8 \tag{9.1-7}$$

若在式 (9.1-7) 中以红光 620 nm 波长代入，对应的晶体能隙应大于 2 eV，所以只需考虑 E<sub>g</sub> > 2 eV 的化合物就可以（即 ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe 和 CdS），其中 ZnS 是最重要的。ZnS 型荧光粉是 CRT 中最常用的，已有 130 多年的历史。

IIb-IVb 族化合物与发光有关的重要物理特性见表 9.1-2。

表 9.1-2 II b-IV b 族化合物与发光有关的重要物理特性

| 化合物 | 晶体结构 | 晶格常数        | 静态介电常数  | 能隙    |     | 激子能量<br>eV | 激子束缚能<br>meV | 有效质量 |                     |
|-----|------|-------------|---------|-------|-----|------------|--------------|------|---------------------|
|     |      |             |         | 4 K   | kT  |            |              | 电子   | 空穴                  |
| ZnO | W    | a = 3.240 3 | c ∥ 8.8 | 3.436 | 3.2 | 3.375      | 59           | 0.28 | 0.59                |
|     |      | c = 5.195 5 | c ⊥ 8.5 |       |     |            |              |      |                     |
| ZnS | W    | a = 3.820   | 8.6     | 3.911 | 3.8 | 3.871      | 40           | 0.28 | c ∥ 1.4<br>c ⊥ 0.49 |
|     |      | c = 6.260   |         |       |     |            |              |      |                     |
|     | ZB   | 5.409 3     | 8.3     | 3.84  | 3.7 | 3.799      | 36           | 0.39 |                     |



续表 9.1-2

| 化合物  | 晶体结构 | 晶格常数           | 静态介电常数              | 能隙    |      | 激子能量  | 激子束缚能 | 有效质量  |                   |
|------|------|----------------|---------------------|-------|------|-------|-------|-------|-------------------|
|      |      |                |                     | 4 K   | kT   | eV    | meV   | 电子    | 空穴                |
| ZnSe | ZB   | 5.668 7        | 8.1                 | 2.891 | 2.72 | 2.802 | 17    | 0.16  | 0.75              |
| ZnTe | ZB   | 6.103 7        | 10.1                | 2.391 | 2.25 | 2.381 | 11    | 0.09  | 重: 0.6<br>轻: 0.16 |
| CdS  | W    | $a = 4.136\ 8$ | $c \parallel 10.3$  | 2.582 | 2.53 | 2.552 | 28    | 0.2   | $c \parallel 5.0$ |
|      |      | $c = 6.716\ 3$ | $c \perp 9.35$      |       |      |       |       |       | $c \perp 0.7$     |
| CdSe | W    | $a = 4.30$     | $c \parallel 10.65$ | 1.840 | 1.74 | 1.823 | 15    | 0.112 | $c \parallel 2.5$ |
|      |      | $c = 7.02$     | $c \perp 9.70$      |       |      |       |       |       | $c \perp 0.45$    |
| CdTe | ZB   | 6.481 8        | 10.2                | 1.606 | 1.53 | 1.596 | 10    | 0.096 | 重: 1.0            |
|      |      |                |                     |       |      |       |       |       | 轻: 0.1            |

2.1.1 本征特性

1) 晶体结构 II b-IV b 族化合物具有闪锌立方体 (ZB) 和六角纤锌矿 (W) 两种结构, ZnO, CdS, CdSe 晶体为 W 结构; ZnSe, ZnTe 和 CdTe 为 ZB 结构; ZnS 晶体在低温时为 ZB 结构 (俗称为  $\beta$ -ZnS), 高温时为 W 结构 (俗称  $\alpha$ -ZnS)。从 ZB 向 W 的转变的温度为 1 020℃。

2) 熔点和结晶生长 II b-IV b 族化合物的升华压力很高, 以致除了碲化物外, 在大气压下是不熔化的, 但在几十个氩的气体下开始熔化: ZnS 是 1 830℃ ± 20℃; ZnO 是 1 975℃; ZnSe 是 1 600℃。在过去 II b-IV b 族化合物的单晶的生长技术采用升华再结晶、气相反应、气相化学转移或高压熔融生长法, 现在可以采用各种外延方法, 例如分子束外延 (MBE)、金属气相沉积 (MOCVD) 和原子层外延 (ALE) 等技术, 可以方便地获得高纯度和高结晶度的单晶薄膜。

3) 能带结构 本节所涉及的 II b-IV b 族化合物都是直接跃迁型能带结构, 如图 9.1-7 所示。图 9.1-7 (a) 为 ZB 结构, 9.1-7 (b) 为 W 结构。所以特别适合作为荧光粉的基质, 因为直接跃迁的电子和空穴的辐射复合系数比间接跃迁高 4 个数量级。当然, 在实际荧光粉中, 辐射复合并不发生于直接复合, 而是发生在作为杂质引入的激活剂的能级之间, 由于这些能级是导带或价带受到扰动生成的, 因此, 杂质能级具有与基质能级相同的特征, 即杂质能级间的复合过程和发生率与纯基质相似。ZnS: Cu, Al 和 ZnS: Ag, Cl 是 CRT 中最重要的荧光粉。

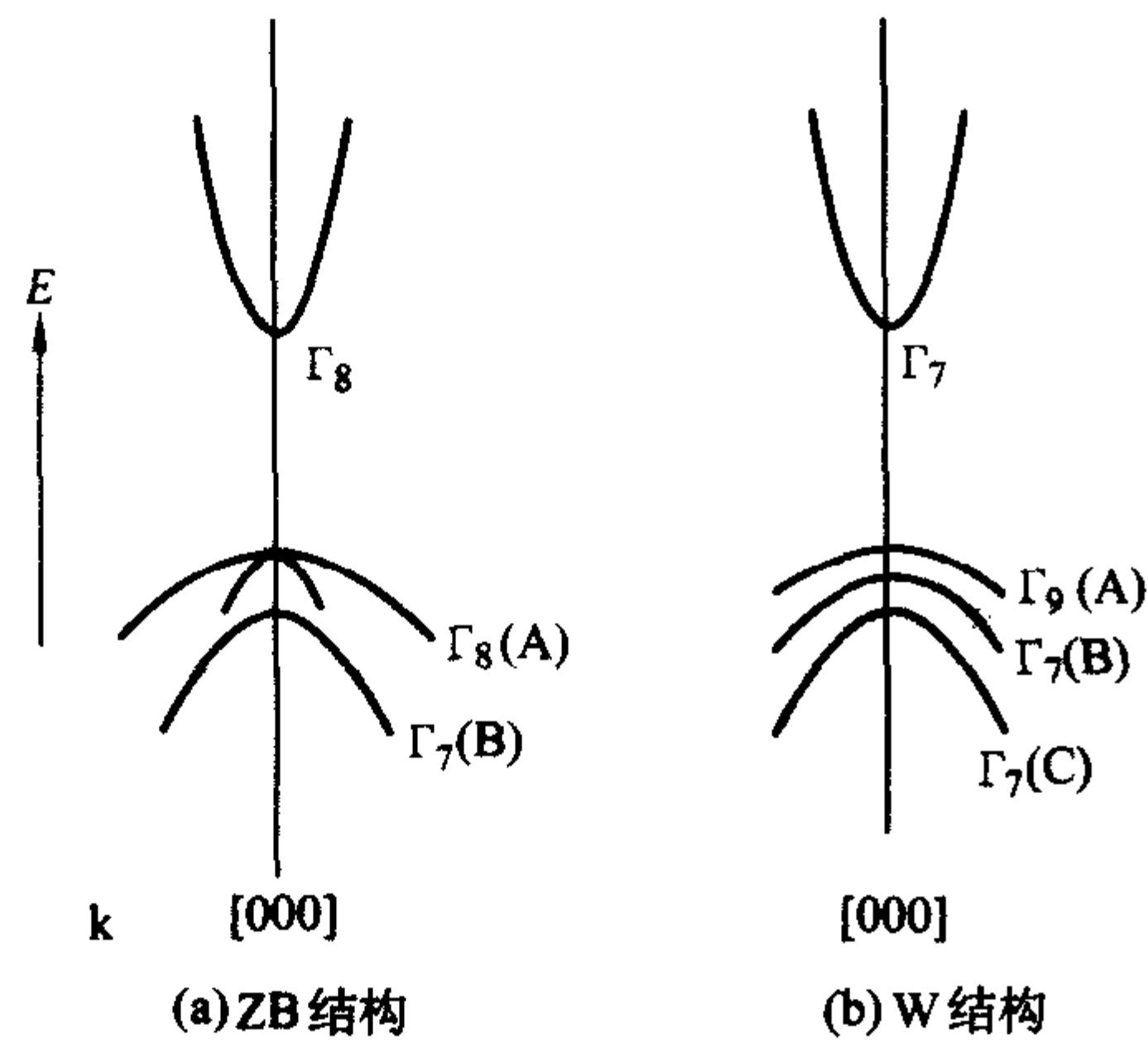


图 9.1-7 II b-IV b 族化合物的简化能带结构

4) 导电类型及其控制 单晶 ZnO, ZnS, ZnSe 和 CdS 通常是 n 型导电, 而 ZnTe 则为 p 型导电, 改变 II b-IV b 族化合

物的电导率和导电类型, 曾是一大难题, 但现在已有了很大解决。例如, 为了制造高电导率的 p 型 ZnSe, 可在氮等离子体中将氮受主掺入 ZnSe。目前, 大多数 II b-IV b 族化合物的导电类型已可以控制。

2.1.2 浅施主和受主发光

除了 ZnO, 所有 II b-IV b 族化合物的发射光谱在低能端具有吸收特征, 称这类发光为边发射, 如图 9.1-8 所示。图中出现一系列间隔约为 40 meV 的波峰, 波峰宽约为 5 meV, 波峰相对强度之比严格符合泊松 (Poisson) 分布, 上述这些特征可用施主-受主发光, 即 D-A 对发光来解释。这类发光的跃迁能  $E$  可用下式表示

$$E(r) = E_g - (E_D + E_A) + e^2/4\pi\epsilon r \quad (9.1-8)$$

式中,  $E_A$ ,  $E_D$  分别是中心施主和受主的电离能;  $r$  是 D-A 对的距离;  $\epsilon$  是静态介电常数。

跃迁几率  $W$  与  $r$  有关

$$W(r) = W_0 \exp(-2r/r_B) \quad (9.1-9)$$

式中,  $r_B$  是施主的波尔半径;  $W_0$  是与 D-A 对相关的常数。

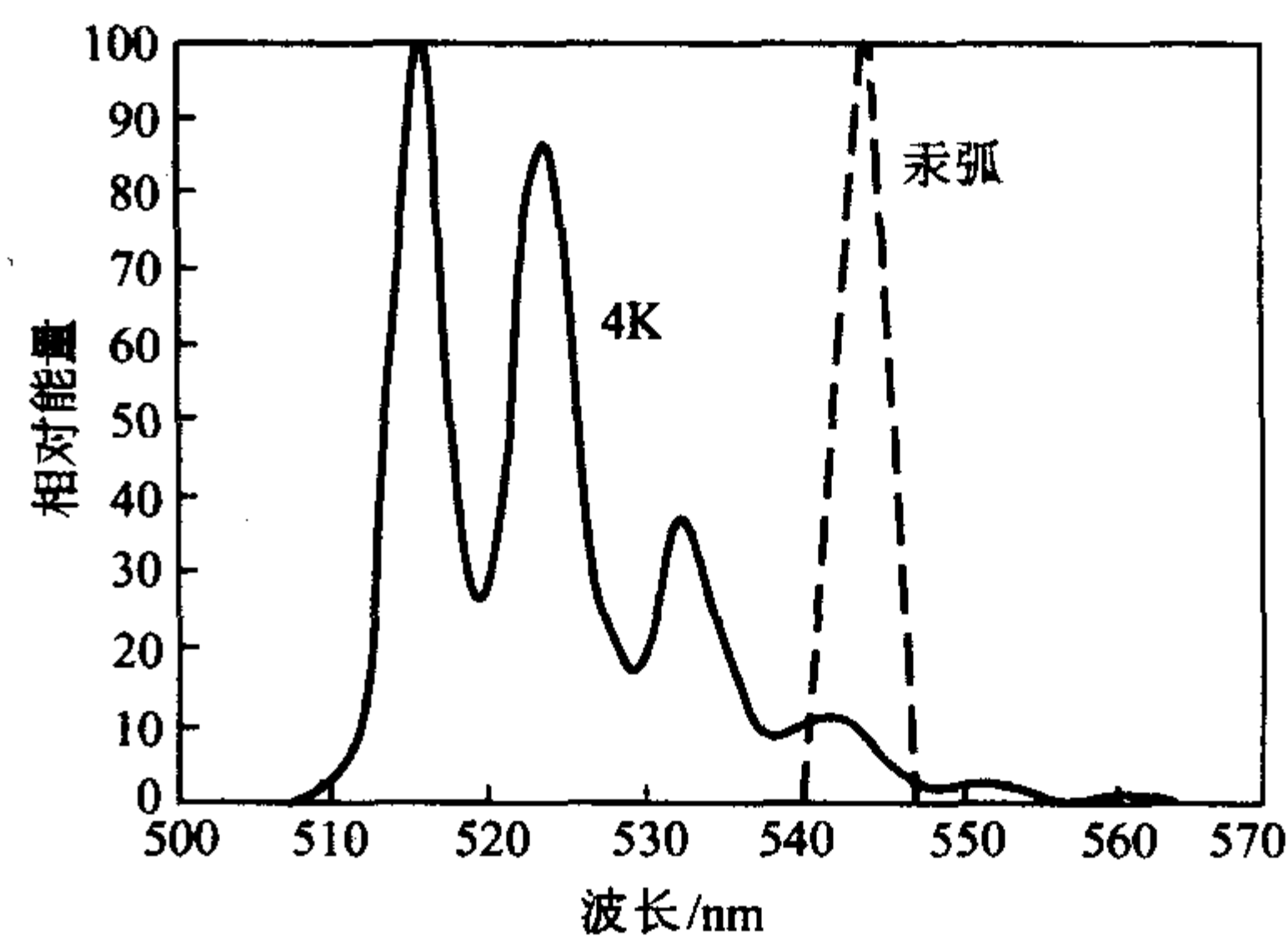


图 9.1-8 在 4 K 下 CdS 的发射光谱

D-A 对的距离  $r$  取一系列分离值, 当  $r$  较小时, 便在光谱曲线上出现一系列可分辨的波峰; 当  $r$  较大时, 波峰间不可分辨, 似乎是连续光谱。

II b-IV b 族化合物中可利用的施主, 受主能级见表 9.1-3。

2.1.3 ZnS 型荧光粉

(1) 深能级施主和受主发光

ZnS 型荧光粉的代表是发绿光 ZnS: Cu, Al 和发蓝光的 ZnS: Ag, Cl, 它们是 CRT 的重要荧光粉, 这类荧光粉的发光中心是深能级的施主和深能级的受主, 或是最近邻对。

1) 分类与发射光谱 根据激活剂浓度  $X$  和共激活剂浓



表 9.1-3 IIb-IVb 族化合物中施主, 受主能级 ( $E_D$  和  $E_A$ ) 深度

| (1) 施主能级 $E_D/\text{meV}$ |                      |      |      |      |      |      |      |      |      |    |
|---------------------------|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|----|
| 基质                        | $E_{D, \text{calc}}$ | B    | Al   | Ga   | In   | F    | Cl   | Br   | I    | Li |
| ZnS                       | 110                  |      | 100  |      |      |      |      |      |      |    |
| ZnSe                      | $29 \pm 2$           | 25.6 | 25.6 | 27.2 | 28.2 | 28.2 | 26.2 |      |      | 21 |
| ZnTe                      | /                    |      | 18.5 |      |      |      | 20.1 |      |      |    |
| CdS                       | 33.9                 |      |      | 33.1 | 33.8 | 35.1 | 32.7 | 32.5 | 32.1 | 28 |
| CdSe                      | $20 \pm 2$           |      |      |      |      |      |      |      |      |    |

| (2) 受主能级 $E_A/\text{meV}$ |                      |      |      |       |     |       |     |         |     |
|---------------------------|----------------------|------|------|-------|-----|-------|-----|---------|-----|
| 基质                        | $E_{D, \text{calc}}$ | Li   | Na   | Cu    | Ag  | Au    | N   | P       | As  |
| ZnS                       |                      | 150  | 190  | 1 250 | 720 | 1 200 |     |         |     |
| ZnSe                      | 108                  | 114  | 102  | 650   | 430 | 550   | 110 | 85 500  | 110 |
| ZnTe                      | 62                   | 60.5 | 62.8 | 148   | 121 | 277   |     | 63.5    | 79  |
| CdS                       |                      | 165  | 169  | 1 100 | 260 |       |     | 120 600 | 750 |
| CdSe                      |                      | 109  |      |       |     |       |     |         |     |

度  $Y$  的相对比例, 可将 ZnS 型荧光粉分成五类, 如图 9.1-9 所示。X 与  $Y$  的浓度范围是  $10^{-6} \sim 10^{-4} \text{ mol/mol}$ , 只有当共激活剂为 IIIb 族元素 (Al, Ga, In) 时, 才是 R-Cu, In。SA 表示自激活发蓝光。5 类 ZnS 荧光粉在室温和 4.2 K 下的发射光谱示如图 9.1-10 所示。它们的激活剂、共激活剂和晶体结构见表 9.1-4。

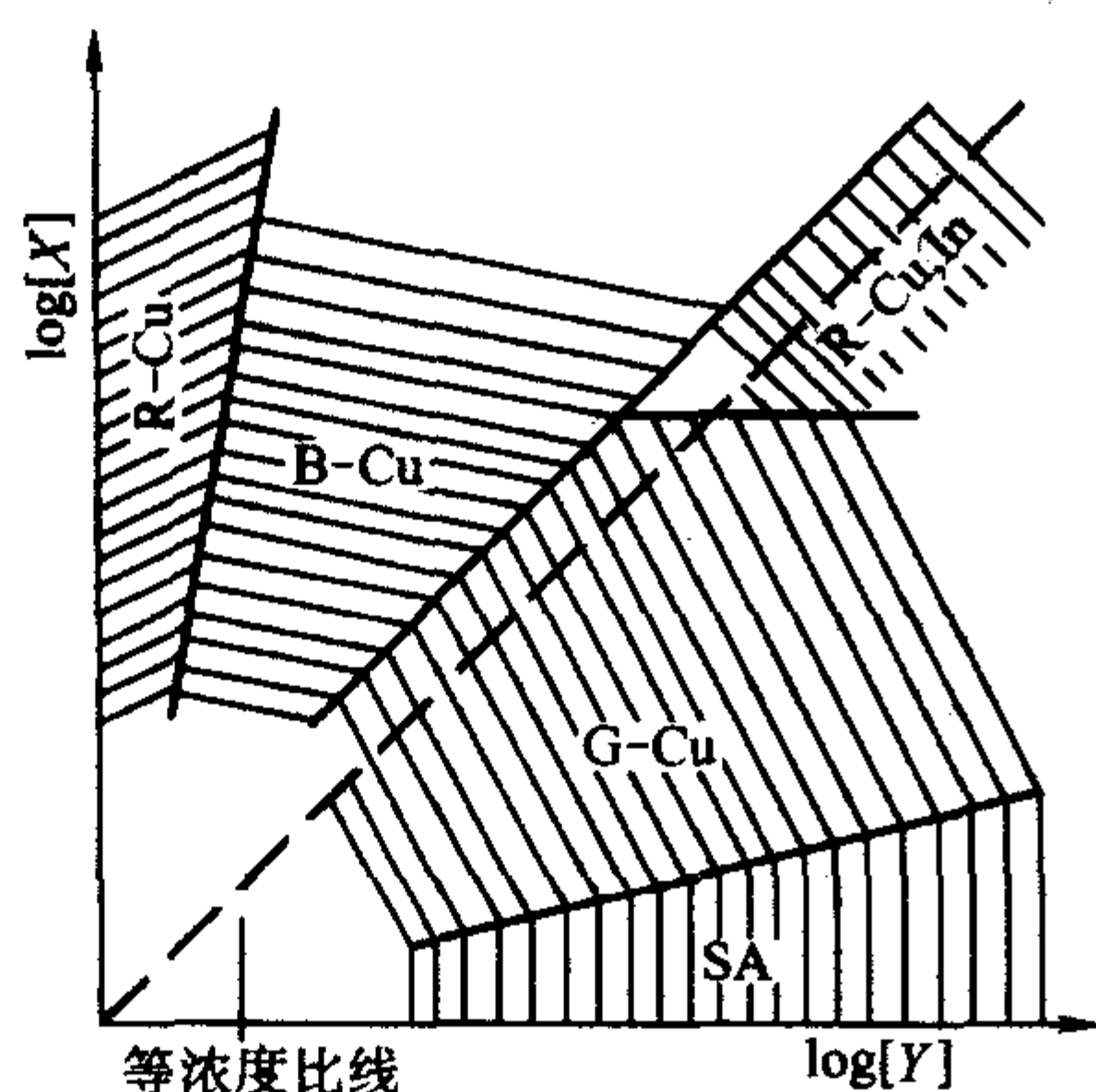
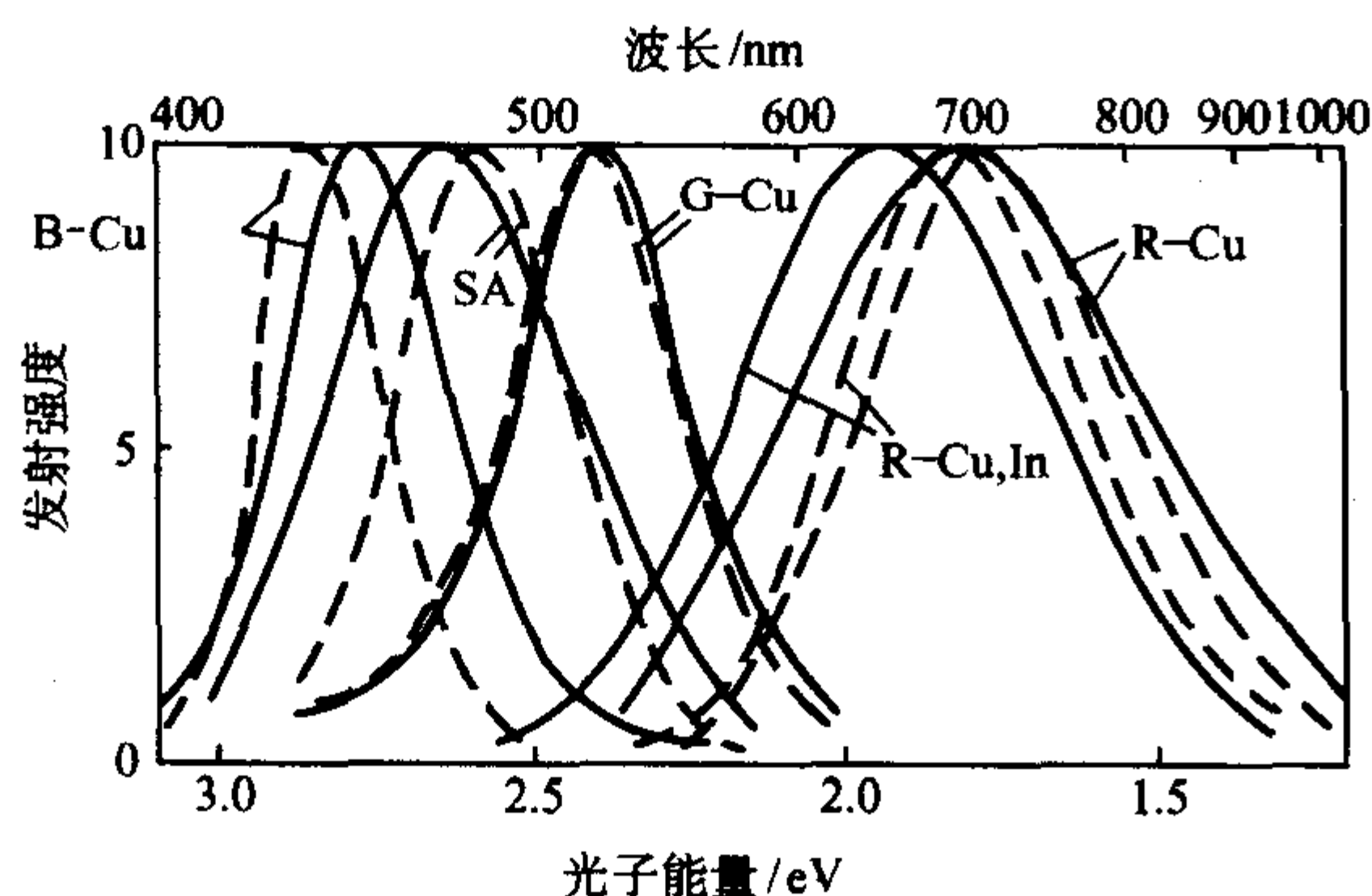
图 9.1-9 以  $X/Y$  相对浓度作为参数将 ZnS 荧光粉发光分成 5 类: 绿 Cu (G-Cu)、蓝 Cu (B-Cu)、红 Cu (R-Cu)、红 (R-Cu, In) 和自激活蓝 (SA)

图 9.1-10 5 类 ZnS 荧光粉在室温和 4.2 K 下的发光光谱

表 9.1-4 5 类 ZnS 荧光粉的成分

| 发光体      | 激活剂 | 共激活剂 | 晶体结构 |
|----------|-----|------|------|
| G-Cu     | Cu  | Al   | W    |
| B-Cu     | Cu  | I    | ZB   |
| SA       | —   | Cl   | ZB   |
| R-Cu     | Cu  | -    | W    |
| R-Cu, In | Cu  | In   | ZB   |

除了自激活情况, 这些发射光谱几乎与共激活剂无关。例如: ZnS: Cu, Al 的 G-Cu 发射光谱几乎与 ZnS: Cu, Cl 相同。若激活剂从 Cu 变成 Ag, 发射光谱峰值从 0.4 eV 移向短波长 (0.5 eV)。发蓝光的 ZnS: Ag, Cl (峰值 450 nm, W 结构) 对应于 G-Cu 发光。Au 是 Ib 族元素, 也可作为激活剂。ZnS: Au, Al 发绿光 (峰值为 550 nm), 结构为 ZB, 对应于 G-Cu 发光。即将激活剂从 Cu 换成 Au 光谱曲线向长波方向移动。

ZnS 和 CdS、ZnS 和 ZnSe 形成双合金固熔体, 它们的  $E_g$  几乎与组成成比例。例如 (Zn, Cd) S (W) 的  $E_g$  随着 Cd 成分比例的不同从 ZnS 的 3.91 eV 连续地变到 CdS 的 2.58 eV。

这 5 类荧光粉的发光光谱由两个带组成, 第一个带是峰值从 325 ~ 340 nm, 这对应于 ZnS 基质晶体的基本吸收边, 称为基质激发带。第二个带峰值从 360 ~ 400 nm, 表征了发光中心的特性, 称为特征性激发带。这个带的产生是由于从受主中心基态向施主中心基态或导带的跃迁。

2) 不同发光中心的原子结构和发光跃迁 G-Cu 中心——这种中心是由激活剂 (A) (Cu, Ag 或 Au) 和共激活剂 (D) (Al 或 Cl, Br) 形成, 以近似相同的浓度随机地分布在晶格中, 发光跃迁发生在具有不同内间距的 D-A 对的从 D 能级向 A 能级的跃迁。发射谱为宽带, 与带边发射十分不同。ZnS: Cu, Al 的能级如图 9.1-11 所示, 在受激发前, Cu 是正一价 ( $1^+$ ), 而 Al 是正三价 ( $3^+$ ), 在晶格中电荷平衡, 它们之间的跃迁对应于 400 nm。受激发后, Cu 和 Al 均变为正二价 ( $2^+$ )。Cu $^{2+}$  ( $3d^9$ ) 的能级被晶体场分裂为  $^2T_2$  和  $^2E$  态, 其中  $^2T_2$  态在 ZB 结构中处于较高能级, 这时会发生如图 9.1-11b 所示的 C、D、B 三种跃迁。

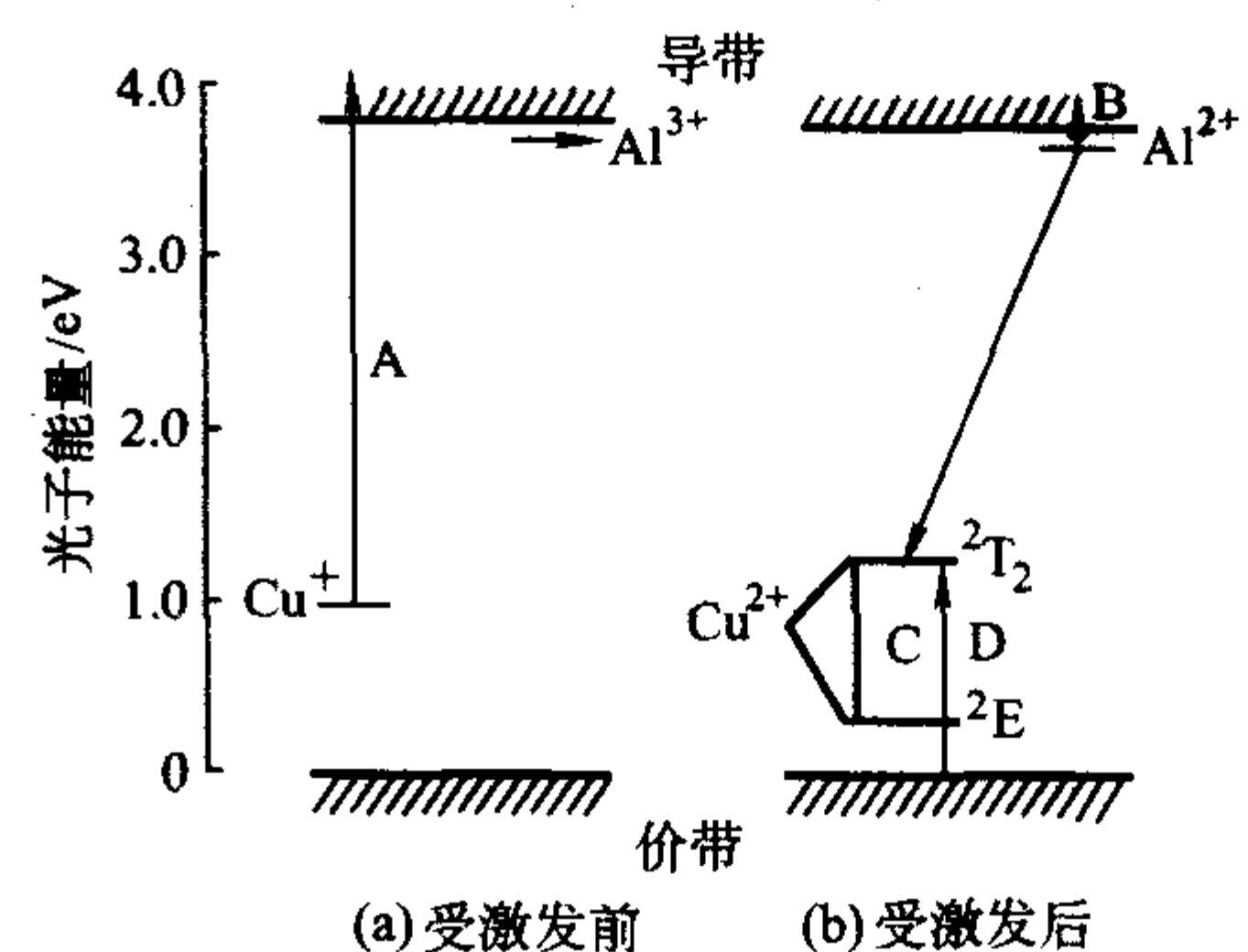


图 9.1-11 ZnS: Cu, Al 荧光粉的能级和吸收跃迁

SA 中心——这种中心是由最相邻晶胞上的 Zn $^{2+}$  空位与共激活剂 Cl $^-$  (或 Al $^{3+}$ ) 在空间上的组合形成, 可以观测到发射峰值漂移。一个 Zn $^{2+}$  空位为了电荷平衡需要两个 Cl $^-$ 。两个 Cl $^-$  中的一个离子形成组合中心, 而另一个是孤立的, 它对发射谱的初始状态负责, 然后才是组合中心对发射谱状态负责。

R-Cu 中心——这种中心是由最近邻晶胞上的替位 Cu $^+$  和 S $^{2-}$  空位在空间上的组合形成, 观察不到发射峰值漂移, 所以



发光是由于中心内之间的跃迁，起始态是 $S^2$ 空位能级。

R-Cu, In 中心——这种中心是由最邻近晶胞上 $Cu^+$ 和 $In^{3+}$ 在空间上的组合形成，发光是由于从替位In施主能级向Cu受主能级的中心内的跃迁。

B-Cu 中心——这种中心是由替位 $Cu^+$ 和间隙 $Cu^+$ 的空间组合形成。

(2) 过渡金属离子发光

$Mn^{2+}$ ——发橙色光的 $ZnS:Mn^{2+}$ 在电致发光器件中有着重要的应用，室温下发射光谱值为585 nm，半宽为0.2 eV。 $Mn^{2+}$ 在ZnS基质能带中处于ZnS价带顶下面的3 eV处，而在最近用谐振同步辐射测量得到数据是： $Mn^{2+}$ 在ZnS、ZnSe和ZnTe基质能带中分别处于价带顶下面的3.5 eV、3.6 eV和3.8 eV处。

$Fe^{2+}$ 和 $Fe^{3+}$ ——ZnS中的铁通常是二价， $Fe^{2+}$ 的内部离子跃迁发射红外线。 $Fe^{3+}$ 与 $Cl^{2-}$ 态间的跃迁发射660 nm红光。

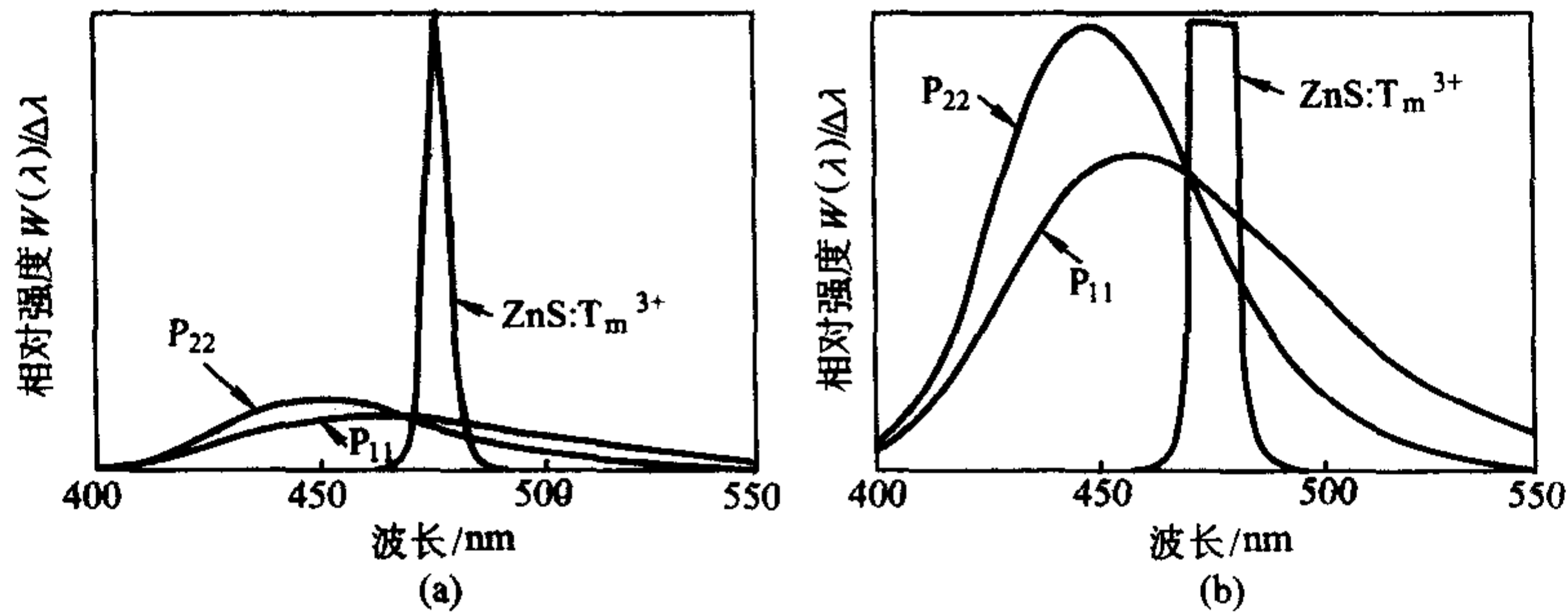


图 9.1-12 阴极射线激励下 $ZnS:Tm^{3+}$ 的发射光谱

2.1.4 ZnO 荧光粉

在还原气氛下灼烧 ZnO 粉末，制成发育白色光的荧光粉，其化学式写成 $ZnO:Zn$ ，因为是在不添加激活剂，而且是在还原气氛下制成的。发射光谱的峰值在495 nm，其半宽度为0.4 eV。 $ZnO:Zn$ 荧光粉导电，使得它成为VFD和FED中的重要荧光粉。

$ZnO:Zn$ 中含有 $5 \sim 15 \times 10^{-6}$ 的过量Zn，发光强度与超额锌量成正比。由此可知，发光中心是由间隙锌或氧空位形成的。发射的衰减时间约1 μs，增加激励强度，衰减变快，由此可推测发光是双分子复合型。

2.2 发光中心是稀土离子的荧光粉

2.2.1 电子结构分布

稀土元素通常是指15个镧系元素（从原子序数57的La到71的Lu）、原子序数21的Sc和原子序数39的Y。三价

$Cu^{2+}$ ——ZnS中的铜通常是一价，在 $ZnS:Cu, Al$ 荧光粉中，当被激励时，发生 $Cu^+ \rightarrow Cu^{2+}$ 的电离过程，这时产生1.44 μm的辐射。

$ZnO:Cu$ 发绿光，峰值在510 nm，半宽为0.4 eV。在ZnO中， $Cu^{2+}$ 的能级是在导带底下0.2 eV，发光是由于 $Cu^{2+}$ 中的一个被陷阱的电子与价带中一个空穴相复合。

(3) 稀土离子发光

要将高浓度的三价稀土离子引入II b-IV b族化合物中是困难的，这是因为原子价与基质不同，化学性质上也不同，所以含三价稀土离子ZnS荧光粉的发光亮度不高。但是 $ZnS:Tm$ 荧光粉是一个例外，在阴极射线激励下，其发光效率为0.216 W/W。相比之下， $ZnS:Ag, Cl$  ( $P_{22}$ 荧光粉)的发光效率为0.23 W/W。 $ZnS:Tm$ 中的发光是由于 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 的跃迁。 $ZnS:Tm^{3+}$ 与 $P_{22}$ 、 $P_{11}$ 荧光粉的发光光谱比较如图9.1-12所示。

稀土离子基态时的电子分布见表9.1-5。从电子分布来看， $Sc^{3+}$ 等价于Ar， $Y^{3+}$ 等价于Kr和 $La^{3+}$ 等价于Xe。镧系中的从 $Ce^{3+}$ 到 $Lu^{3+}$ 都具有14个4f电子，加上它们的内壳层电子分布与Xe等价。 $Sc^{3+}$ 、 $Y^{3+}$ 、 $La^{3+}$ 和 $Lu^{3+}$ 没有4f电子，即不是4f电子能级，而这些能级是能感受激发的，并在可见区域产生发光过程的。与此相反，从 $Ce^{3+}$ 到 $Yb^{3+}$ 具有部分充满的4f轨道，每种离子都具有能级特征，在可见光区显示各种发光特性。许多这类离子被用作荧光粉中的发光中心，在各种化合物晶体中 $Y^{3+}$ 、 $Gd^{3+}$ 、 $La^{3+}$ 和 $Lu^{3+}$ 大多以置位离子存在于晶格中。

4f轨道的角量子数(l)是3，因此引出7(2l+1)个轨道，每个轨道可占有2个电子。在基态时，电子的分布是使组合的自旋角动量矩(S)为最大。自旋角动量矩进一步与轨道角动矩(L)组合形成总动量矩(J)

表 9.1-5 三价稀土离子基态情况下的电子分布结构

| 原子序数 | 离子        | 相应元素 | 4f 电子         | S<br>ΣS | L<br>Σl | J<br>Σ(L+S) |
|------|-----------|------|---------------|---------|---------|-------------|
| 21   | $Sc^{3+}$ | Ar   |               | 0       | 0       | 0           |
| 39   | $Y^{3+}$  | Kr   |               | 0       | 0       | 0           |
| 57   | $La^{3+}$ |      |               | 0       | 0       | 0           |
| 58   | $Ce^{3+}$ | Xe   | ↑             | 1/2     | 3       | 5/2         |
| 59   | $Pr^{3+}$ | Xe   | ↑ ↑           | 1       | 5       | 4           |
| 60   | $Nd^{3+}$ | Xe   | ↑ ↑ ↑         | 3/2     | 6       | 9/2         |
| 61   | $Pm^{3+}$ | Xe   | ↑ ↑ ↑ ↑       | 2       | 6       | 4           |
| 62   | $Sm^{3+}$ | Xe   | ↑ ↑ ↑ ↑ ↑     | 5/2     | 5       | 5/2         |
| 63   | $Eu^{3+}$ | Xe   | ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑   | 3       | 3       | 0           |
| 64   | $Gd^{3+}$ | Xe   | ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ | 7/2     | 0       | 7/2         |
| 65   | $Tb^{3+}$ | Xe   | ↑ ↓ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ | 3       | 3       | 6           |
| 66   | $Dy^{3+}$ | Xe   | ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↑ ↑ | 5/2     | 5       | 15/2        |



续表 9.1-5

| 原子序数 | 离子               | 相应元素 | 4f 电子             | S<br>$\Sigma S$ | L<br>$\Sigma l$ | J<br>$\Sigma (L + S)$ |
|------|------------------|------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------------|
| 67   | Ho <sup>3+</sup> | Xe   | ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↑ ↑ | 2               | 6               | 8                     |
| 68   | Er <sup>3+</sup> | Xe   | ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ | 3/2             | 6               | 15/2                  |
| 69   | Tm <sup>3+</sup> | Xe   | ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ | 1               | 5               | 6                     |
| 70   | Yb <sup>3+</sup> | Xe   | ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ | 1/2             | 3               | 7/2                   |
| 71   | Lu <sup>3+</sup> | Xe   | ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ | 0               | 0               | 0                     |

$$J = L - S \quad (\text{当 } 4f \text{ 电子数} < 7)$$

$$J = L + S \quad (\text{当 } 4f \text{ 电子数} > 7)$$

用符号<sup>2S+1</sup>L<sub>J</sub>表示一个电子态,其中L代表S、P、D、F、G、H、I、K、M……,相应的L=0、1、2、3、4、5、6、7、8、9……。当然这不是最准确的表示法,因为没有计及各态间由于自旋轨道交叉而引起的相互作用,但是作为定性讨论,只取主量子数L足以代表实际的电子态,态间相互作用对能级大小影响相对较小,但是对光学跃迁概率影响很大。

### 2.2.2 导致发光的电子过程

1) 4f能级及其弛豫过程 镧系离子的4f电子能级是每种离子的特征,由于受到外层5s<sup>2</sup>和5p<sup>6</sup>电子的屏蔽,4f电子能级电平几乎不受外电场影响。

以J标志的每一个能级由于晶体场的作用又分裂成几个子能级。当J是整数,子能级数是(2J+1);当J是半整数,子能级数是(J+1/2)。能级数决定于围绕着稀土离子的晶体场的对称性。发光能级与其最邻近下一个能级的差距大多数至少为2×10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>或更大。因为被激励态弛豫时,有两条相互竞争的路径:光发射和发射声子。而声子发射几率w可表示为

$$w \propto \exp(-k\Delta E/h\nu_{\max}) \quad (9.1-10)$$

式中,ΔE是到最近邻低能态的能隙;hν<sub>max</sub>是与发射态相耦合的最大声子能量。

由式可见,当ΔE增加时,w迅速减少,相应地与其竞争的光发射或辐射过程就增加。这就可以说明具有大于10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup>能隙的Eu<sup>3+</sup>的<sup>5</sup>D<sub>0</sub>和Tb<sup>3+</sup>的<sup>5</sup>D<sub>4</sub>为什么具有大的发光效率。

由于电偶极子或磁偶极子的相互作用,4f能级间的电子转移是引起发光的主要过程。在自由4f离子中,电偶极子f→f转移是奇偶禁止的,如果与一个具有不同奇偶性的轨道相混合,则可以转变为部分允许。其典型例子是Eu<sup>3+</sup>的<sup>5</sup>D<sub>1</sub>态的发光,其转移的强度受基质晶胞对称性影响很大。磁偶极子的f→f转移,由于是奇偶允许,所以受晶胞影响不大。

2) 4f<sup>n-1</sup>5d<sup>1</sup>态和电荷转移态(CTS) 在4f能态区还观察到两类与4f能态具有不同特征的附加电子态:4f<sup>n-1</sup>5d<sup>1</sup>态和电荷转移态(CTS)。前者是一个4f电子转移到5d轨道,后者是邻近阳离子的电子转移到一个4f轨道。这两个过程都允许的,其能量的减少约为40×10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>,因此与4f能级相互作用能引起f→f发射。

3) 二价和四价阴向离子 在具有二价组分离子,例如Ca<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>或Ba<sup>2+</sup>的合适基质中,Sm<sup>2+</sup>、Eu<sup>2+</sup>和Yb<sup>2+</sup>是稳定的,能够发光。这些离子的电子结构分布与相应的Eu<sup>3+</sup>、Gd<sup>3+</sup>和Lu<sup>3+</sup>一样。由于二价离子具有较少的核电荷,它们的激发态与相对应的三价离子相比具有较低的能态。较低的4f→5d转移能量反映了它们的化学特点是容易被离化成三价态。从La<sup>3+</sup>到Yb<sup>3+</sup>的所有三价离子被掺入CaF<sub>2</sub>后,被γ射线辐射时会被还原成二价态。

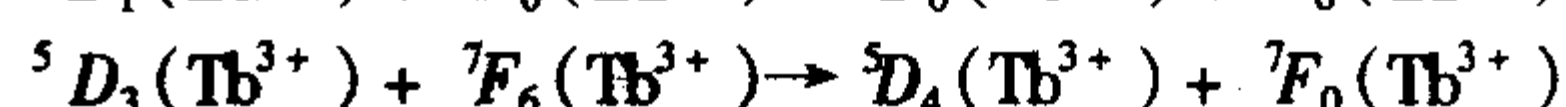
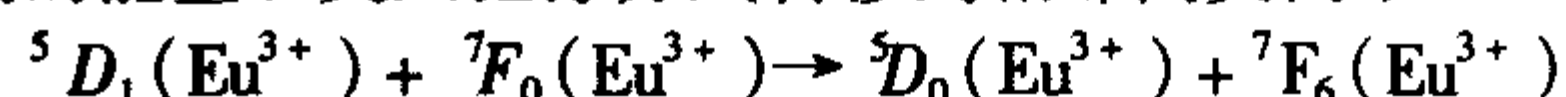
四价阴向离子Ce<sup>4+</sup>、Pr<sup>4+</sup>和Tb<sup>4+</sup>的电子结构分布与相对应的La<sup>3+</sup>、Ce<sup>3+</sup>和Gd<sup>3+</sup>三价离子一样。它们的CTS能量

低,因此容易被离化成三价态。当Ce、Pr或Tb离子掺入Zr、Ce、Hf或Th的氧化物晶体中,其粉末具有不同的颜色,这大概是由于CTS的吸收带所致,但是未见到关于这些CTS发光的报导。

4) 能量转移 当两个离子彼此相隔很近时,一个离子中的受激态,由于谐振能量可以转移给另一个处于基态的离子,当离子间距为几个Å时,受激离子的发光概率和能量转移的概率相近,能量的转移过程会增加光学激发被陷入不纯物晶胞中的概率,即增了非辐射弛豫。由于激活剂浓度增加会加大非辐射过程,这就引起了浓度淬灭。而受激态在被陷阱捕捉以前,在离子间转移过程中会导致发光。另一方面,激活剂浓度的减少会减少离子中的储能。结果是作为激活剂的三价稀土离子的浓度,在上述两种因素共同作用下,有一个最佳值,大约为1%~5% (摩尔分数)。在某些化合物(例如NdP<sub>3</sub>O<sub>14</sub>)中,被Nd置位的晶胞彼此间距相对较大(为5~6 Å),只有当所有晶胞都被激活剂离子(Nd)置位时,才会有高的发光效率,称这类荧光粉为理想配比荧光粉。

在不同种类离子之间也能发生能量转移,条件是它们具有很相近的匹配能级,能量转移一方面提高发光效率(例如Ce<sup>3+</sup>→Tb<sup>3+</sup>),另一方面也可能熄灭光发射(例如Eu<sup>3+</sup>→Nb<sup>3+</sup>)。

Eu<sup>3+</sup>和Nb<sup>3+</sup>的发光光谱与浓度关系很大,这是因为在较高浓度下,处于较高发射能态的Eu<sup>3+</sup>的<sup>5</sup>D<sub>1</sub>和Tb<sup>3+</sup>的<sup>5</sup>D<sub>3</sub>将它们的能量以交叉弛豫方式转移到相邻同类离子



能量从基质晶体向激活剂转移导致基质受激发光。被掺杂离子俘获的载流子电荷可以是电子或空穴,决定于离子中价的改变性质。对于Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S基质,Tb<sup>3+</sup>和Pr<sup>3+</sup>起空穴陷阱作用;而在基质受激的初始阶段,Eu<sup>3+</sup>起电子陷阱作用。在下一阶段,这些离子将俘获相反的电荷,并产生4f能级的受激。

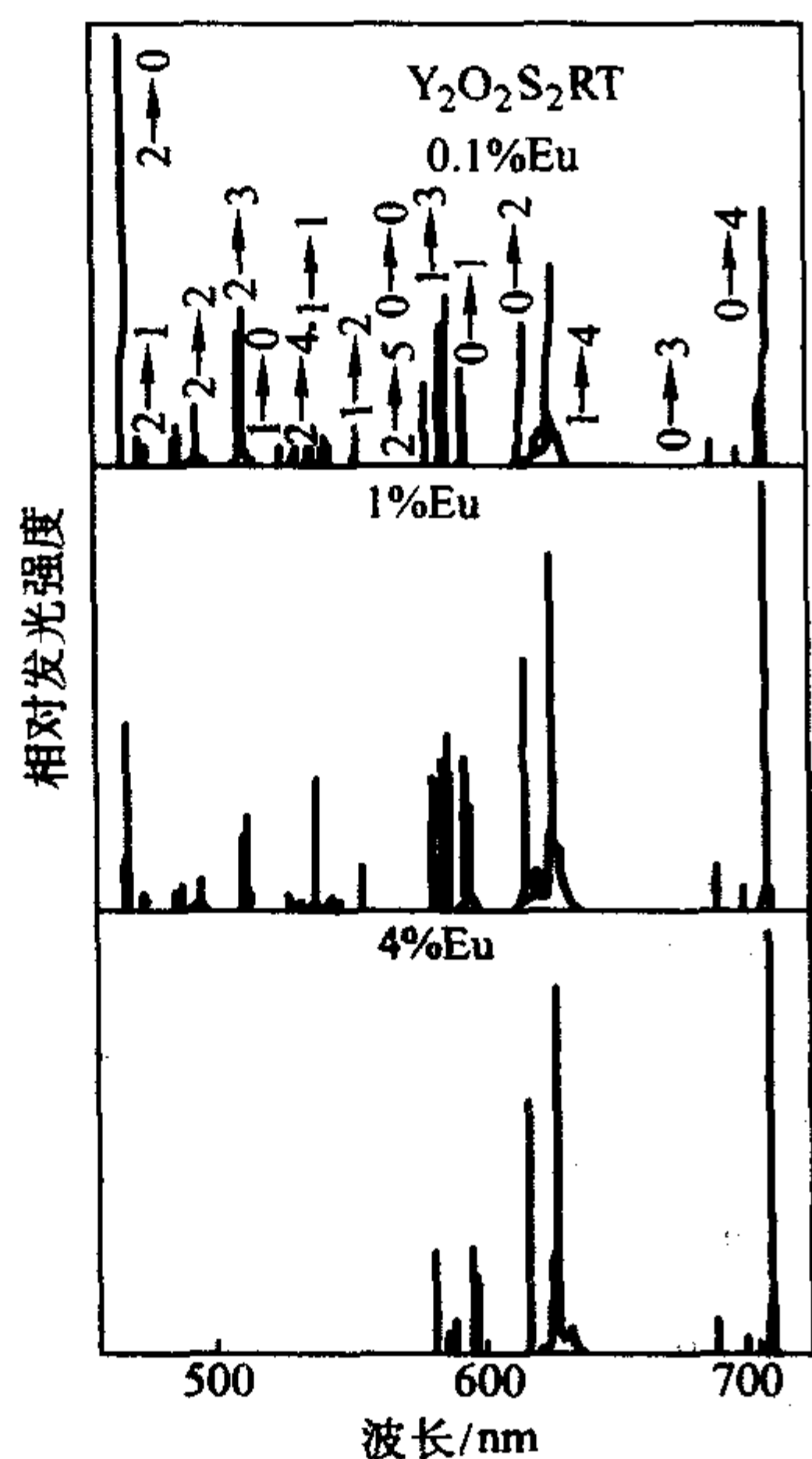
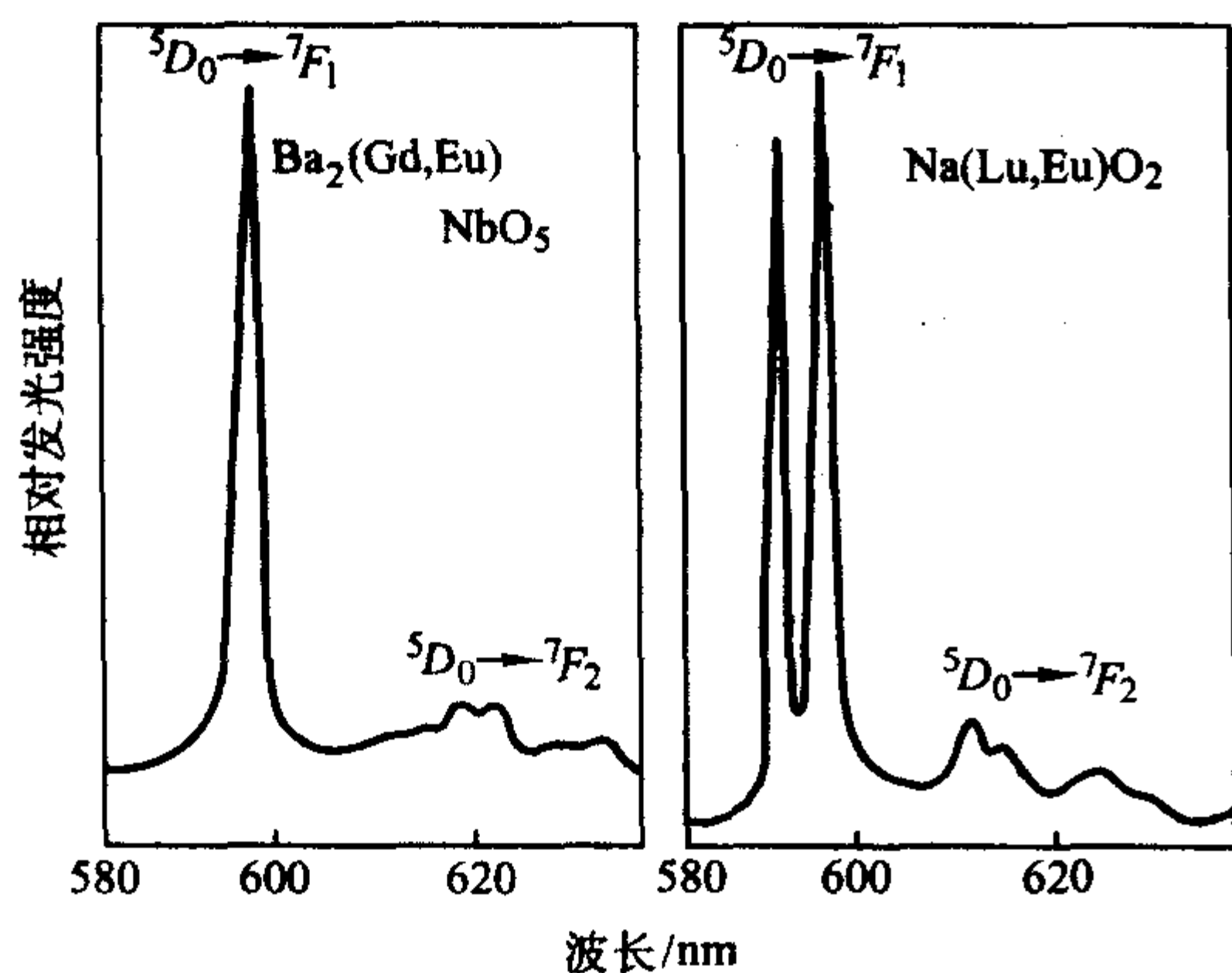
### 2.2.3 稀土离子发光举例

#### (1) Eu<sup>3+</sup>

如图9.1-13所示,示不同Eu<sup>3+</sup>浓度下,在Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S中,由于Eu<sup>3+</sup>中<sup>5</sup>D<sub>1</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub>所产生的大量线光谱。当Eu<sup>3+</sup>浓度增加时,由于(<sup>5</sup>D<sub>1</sub>→<sup>5</sup>D<sub>0</sub>)→(<sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub>)的交叉弛豫,导致<sup>5</sup>D<sub>2</sub>和<sup>5</sup>D<sub>1</sub>发光的熄灭。在600 nm附近的发光是由于磁偶极子<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub>的转移,它对晶胞的对称性不敏感。610~630 nm的发光是由于电偶极子<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>的转移,起因是Eu<sup>3+</sup>晶胞缺乏反对称性,这种转移比向<sup>7</sup>F<sub>1</sub>态转移强烈得多。在商业用红色荧光粉(如YVO<sub>4</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S)中,发光的Eu<sup>3+</sup>离子在无反对称的晶胞中是置位离子。在实际应用中,高效发光是利用电偶极子跃迁。如果Eu<sup>3+</sup>晶胞具有反对称性(例如在Ba<sub>2</sub>GdNbO<sub>5</sub>、NaLuO<sub>2</sub>和InBO<sub>3</sub>中),则电偶极子发射弱,而磁偶极子跃迁相对较强,并变成主要的,如图9.1-14所示。

人眼对555 nm的光流明效率最高,在红光区人眼的视



图 9.1-13  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  发射光谱与  $\text{Eu}^{3+}$  浓度的关系图 9.1-14 从具有反对称晶胞的  $\text{Eu}^{3+}$  发射的光谱

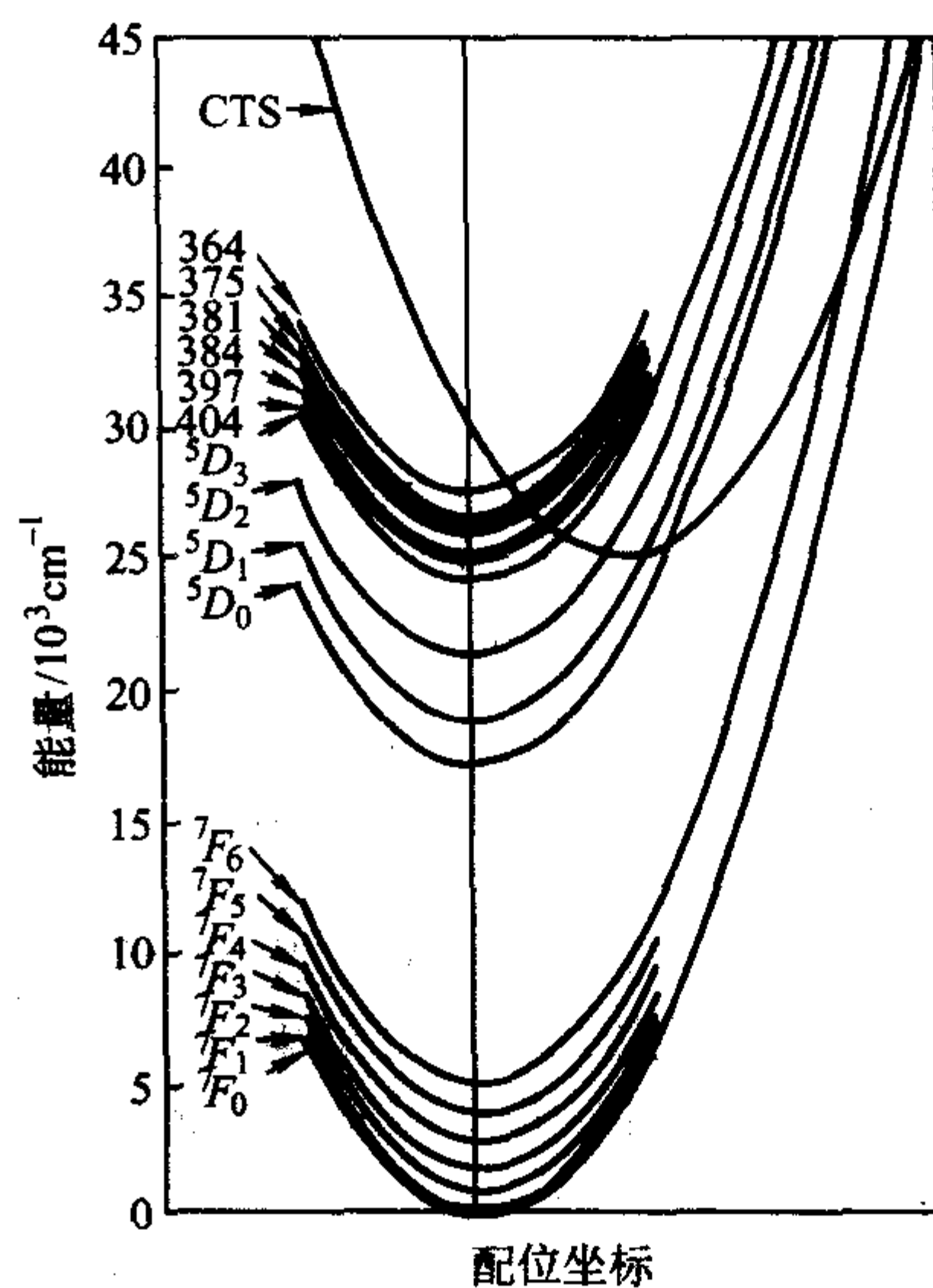
觉灵敏度迅速下降, 因此窄带的红光比具有同样颜色和同样发射能量的宽带红光亮, NTSC 制中彩色电视的红光标准色坐标是  $x=0.67$ ,  $y=0.33$ 。在研究出  $\text{Eu}^{3+}$  荧光粉之前, 1955 年曾建议理想的红光发射光谱是 610 nm 附近的窄带光谱。1964 年新开发的  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  首次全面实现了这种理想光谱, 此后,  $\text{Eu}^{3+}$  荧光粉完全取代了原先被广泛采用的宽带的  $\text{Mn}^{2+}$  荧光粉或  $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Ag}$  荧光粉。在引入  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  之后, 又开发出另一种  $\text{Eu}^{3+}$  作为激活剂的荧光粉, 它的优点是能量转换效率更好和在 CRT 生产屏回收处理中稳定性好。进一步改善的可能性是单线发射的材料, 例如  $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 。当 CRT 用作三色荧光灯时, 窄带发光对亮度和彩色重现都更有利。

$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  中的受激、弛豫和发射系列过程用配位坐标模型表示如图 9.1-15 所示。 $\text{Eu}^{3+}$  的受激过程是从  $7F_0$  曲线的底部垂直上升到与电荷跃迁态 (CTS) 曲线相交。沿着 CTS 曲线弛豫, 在接近该曲线的底部时, 受激态转移到  $5D_1$  态。弛豫到  $5D_1$  态的底部, 伴随着发生光发射, 向下跃迁到  $7F_1$  态。这个模型可以解释实验中发现的一系列现象:

- 1) 在  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  中未发现从  $5D_3$  的发光;
- 2) 发光效率随 CTS 能量变高而提高;
- 3)  $5D_1$  的发光淬灭温度, 当  $J$  (0、1、2、3) 变小时

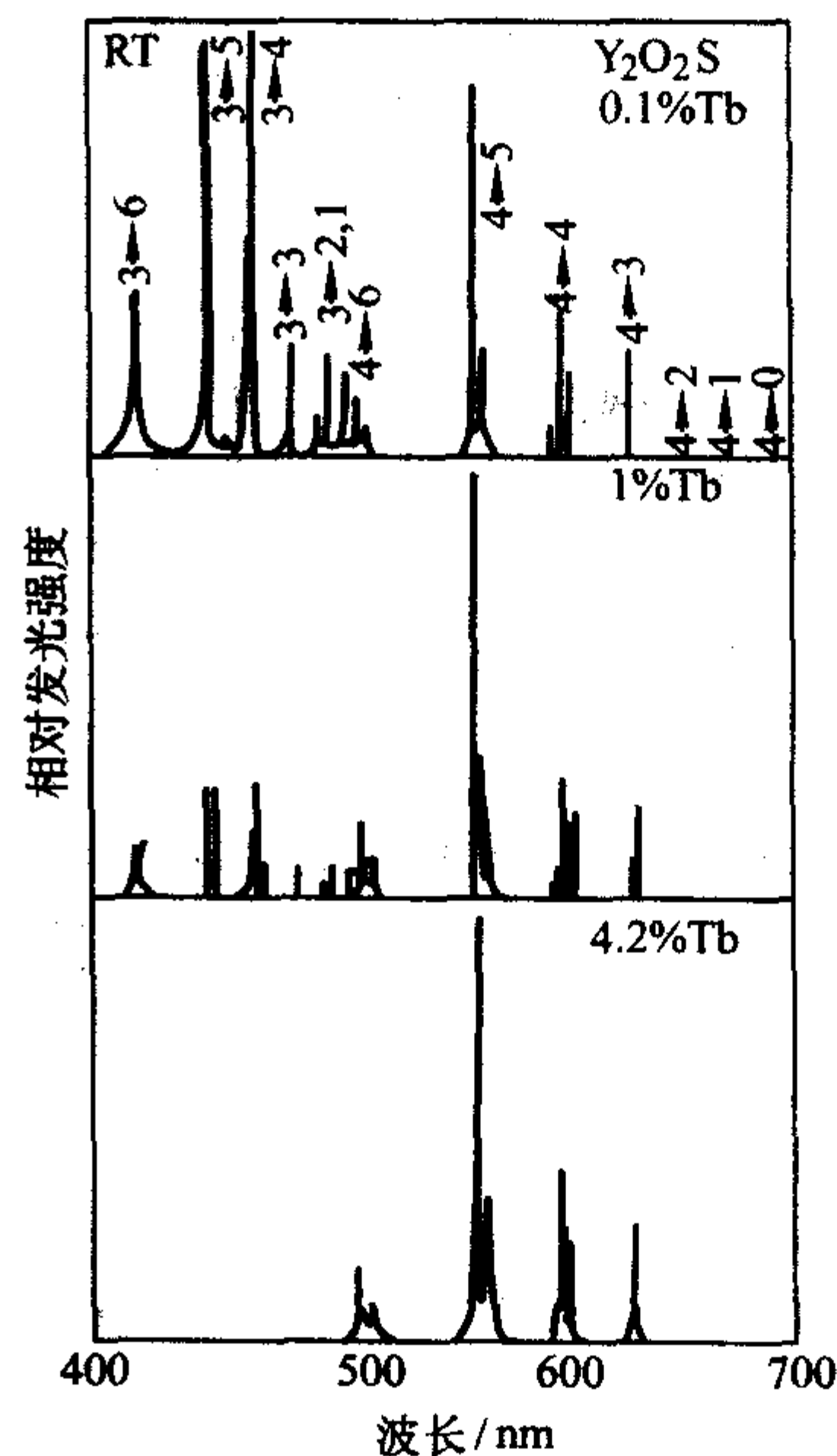
提高;

- 4)  $4f$  受激态可以分解成一组电子-空穴对。

图 9.1-15  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  的配位坐标模型

## (2) $\text{Tb}^{3+}$

$\text{Tb}^{3+}$  荧光粉的发光光谱由许多线组成, 这是  $5D_3 \rightarrow 7F_j$  跃迁所致。作为一个例子, 不同  $\text{Tb}^{3+}$  浓度下  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  的光谱如图 9.1-16 所示。随着  $\text{Tb}^{3+}$  浓度的增加, 由于交叉弛豫, 从  $5D_3$  发射的强度减少。在从  $5D_4$  态发射的谱线中,  $5D_4 \rightarrow 7F_5$  的发射线接近 550 nm, 并且当  $\text{Tb}^{3+}$  摩尔浓度为百分之几或更高时, 其强度是最强的。其理由是电偶极子和磁偶极子都会引发跃迁, 所以这种跃迁的几率最大。 $\text{Tb}^{3+}$  的发光是由于  $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d_1$  的跃迁, 所以发射谱有 200 ~ 300 nm 的发射范围。

图 9.1-16 不同  $\text{Tb}^{3+}$  浓度下  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$  的发射光谱

$\text{Tb}^{3+}$  发射光谱的颜色可由各种跃迁几率估算出来的, 光谱区在 550 nm 附近, 接近视觉灵敏度曲线的峰值, 因此, 其亮度与波长和谱宽关系不大, 与前面已描述过的  $\text{Eu}^{3+}$  光谱相比, 窄谱宽的  $\text{Tb}^{3+}$  发射对 CRT 应用不是很有利的。



从  $D_3$  发射的强度与从  $D_4$  发射的强度之比值不仅与  $Tb^{3+}$  浓度有关, 还与基质材料有关。在  $ScBO_4$ 、 $InBO_3$  和  $LuBO_3$  等硼酸盐基质中,  $D_3$  发射的相对强度比在磷酸盐、硅酸盐和铝酸盐作为基体时弱得多。对于结晶相同的  $Ln_2O_3S:Tb^{3+}$  (其中  $Ln=La, Gd, Y$  和  $Lu$ ), 发射强度是依  $La \rightarrow Gd \rightarrow Y \rightarrow Lu$  (也是离子半径变小) 的次序迅速变强。

对  $D_3$  与  $D_4$  发射强度起作用的因素除  $Tb^{3+}$  浓度外, 还有两个因素: 一个因素是引起声子发射弛豫的最大声子能量, 若该能量大, 则  $D_3$  与  $D_4$  发射强度之比小。在硼酸盐作为基质的  $Tb^{3+}$  发光可用此因素解释; 另一个因素是  $4f^6 5d^1$  相对于  $4f^6$  能级的能量位置。 $4f^6 5d^1$  的能量曲线与图 9.1-15 中的 CTS 曲线相似, 如果  $4f^6 5d^1$  曲线的最小值能量很低, 且荷电粒子沿曲线漂移很大, 则就有可能发生被激发到  $4f^6 5d^1$  能级的电子越过  $D_3$ , 直接弛豫到  $D_4$ , 从而只产生  $D_4$  发光。

$Tb^{3+}$  激活的发绿光荧光粉实用中用于三带荧光灯, 投影电视管和 X 射线增强屏。

### (3) $Ce^{3+}$

在镧系离子中,  $Ce^{3+}$  中  $4f \rightarrow 5d$  跃迁的能量最低, 但是从  $5d^1$  态到最近下一个能级 ( $^2F_{7/2}$ ) 很大, 使得  $5d$  能级成为一个有效的发光态, 光子能量与基质结构关系很大, 因为后者通过晶体场, 将  $5d$  的能态分裂成各种样子; 从近紫外到绿光都有, 典型的  $Ce^{3+}$  激活的荧光粉发光光谱有两个峰, 这是因为  $Ce^{3+}$  的  $4f$  配位坐标图中有两个末端  $^2F_{5/2}$  和  $^2F_{7/2}$ 。

$Ce^{3+}$  的发射衰减时间是  $10^{-7} \sim 10^{-6}$  s, 是镧系离子中最短的, 因此  $Y_2SiO_5:Ce^{3+}$  和  $YAlO_3:Ce^{3+}$  被用于飞点扫描管和束指引 CRT 中。

### (4) $Sm^{3+}$

在  $Sm^{3+}$  中观察到  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$  的 610 nm 和  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$  的约 650 nm 红光发射, 但未见有  $Sm^{3+}$  高效发光的报导。 $Sm^{3+}$  作为辅助激活剂用于  $SrS:Eu^{2+}$  ( $Mn^{2+}$  或  $Ce^{3+}$ ) 光激发荧光粉中。受激发时,  $Sm^{3+}$  捕获一个电子转变成  $Sm^{2+}$ , 同时产生一个峰值为 1.0  $\mu m$  的带发射。

## 3 荧光粉的合成与处理工艺

### 3.1 合成的通用工艺

#### 3.1.1 合成工艺过程概要

几乎所有荧光粉都是采用在高温下使原材料之间发生固态反应而合成的, 其主要步骤如图 9.1-17 所示。首先将高纯度的基质晶体、激活剂和助熔剂按一定比例配好, 然后混合, 在容器中进行灼烧。灼烧制成的产品或多或少地烧结在一起, 因此要进行粉碎、研磨, 然后除去粗的和过细的颗粒, 有时还需要进行表面处理。

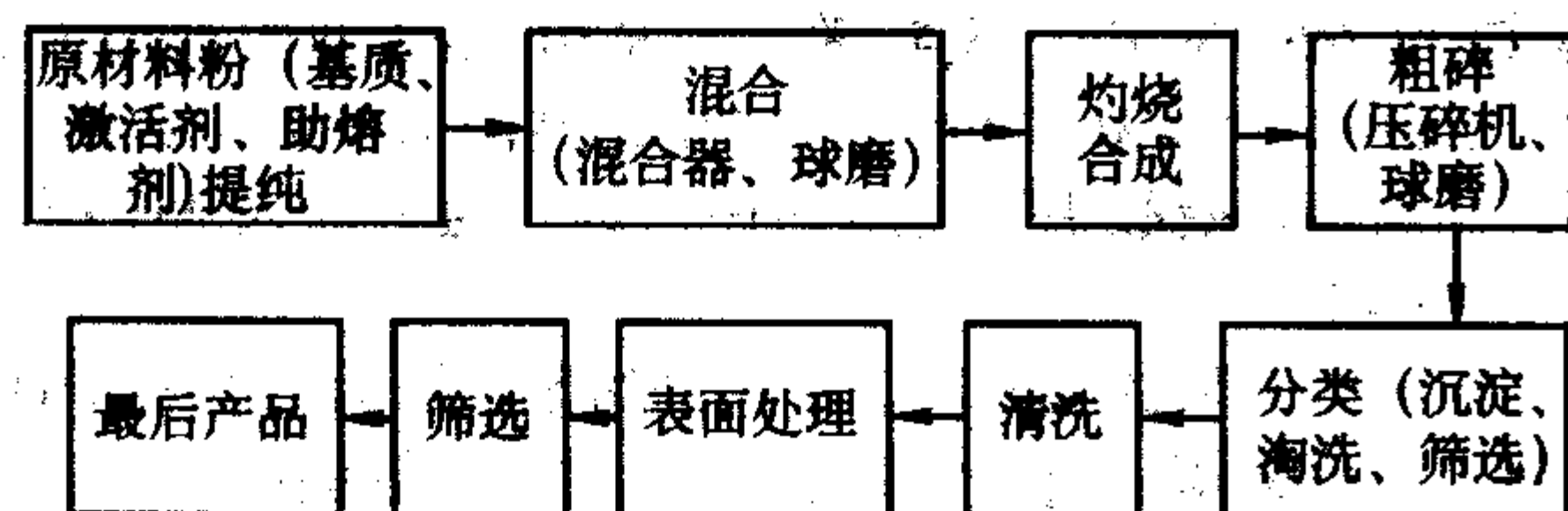


图 9.1-17 荧光粉合成工艺框图

#### 3.1.2 将原材料提纯

为了防止有害成分混入, 必须将荧光粉的原材料先进行提纯, 下面以  $ZnS$  为例进行说明。在 CPT 荧光粉中  $ZnS$  类荧光粉用作发蓝光和发绿光, 它们对铜离子污染最为敏感, 只要混入  $10^{-5}$  铜, 就可以改变荧光粉的发光强度、色调及余

辉时间, 其中以发蓝光硫化物抗污染性最差, 如图 9.1-18 所示。由图可知, 当混入的  $Ni$ 、 $Fe$ 、 $Pb$  等重金属离子、杂质浓度达到  $5 \times 10^{-4}$  g/(1 g 荧光粉) 时, 荧光粉的亮度就下降。被  $Fe$  离子污染的  $ZnS$  荧光粉发暗红色光; 被铜离子污染的  $ZnS$  荧光粉发绿光, 使原来发蓝光的荧光粉的发光光谱变化, 不能用作 CRT 的蓝粉, 所以荧光粉的制造是从基质提纯开始的。

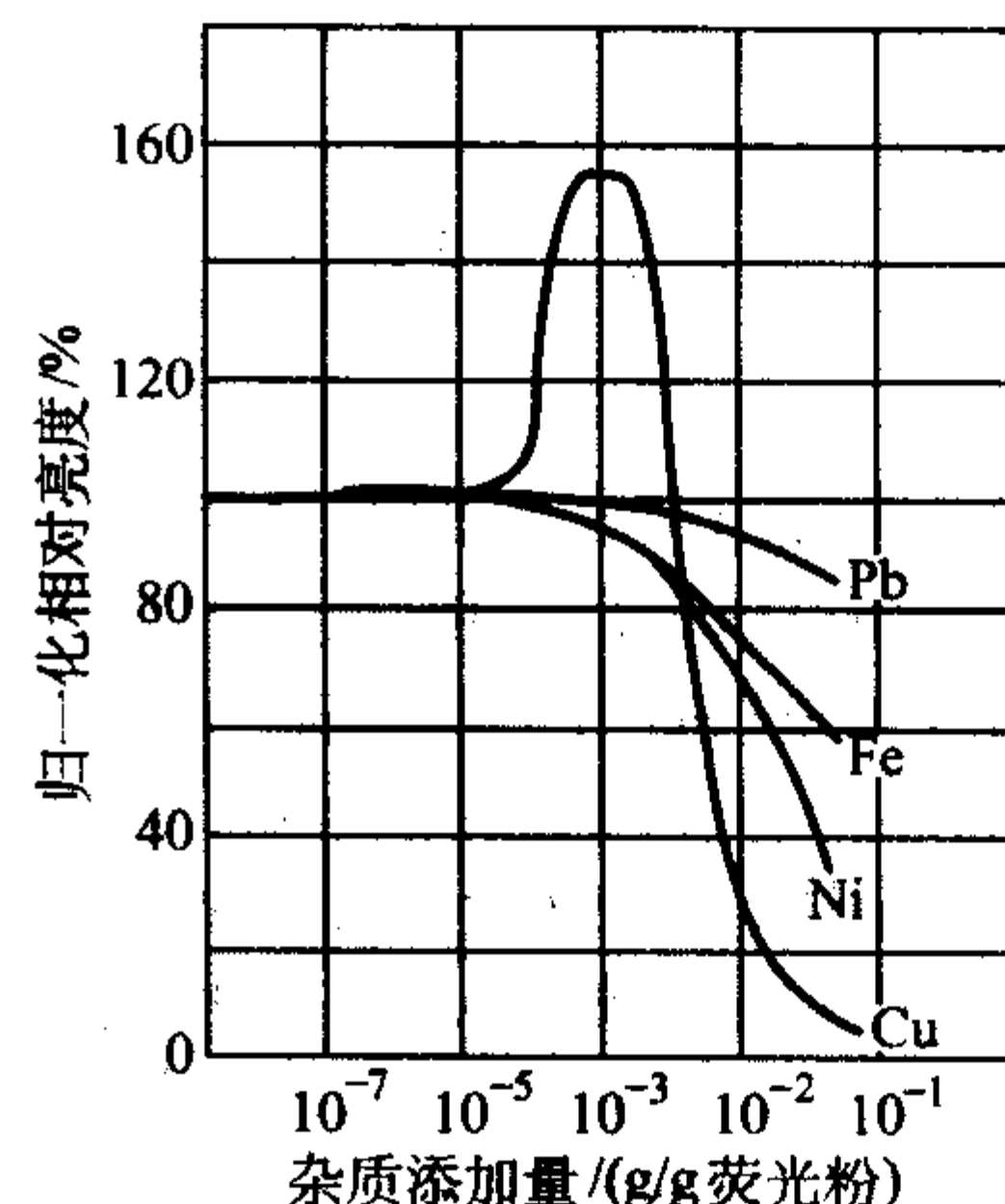


图 9.1-18 重金属杂质对蓝色荧光粉发光亮度的影响

$ZnS$  基质的提纯处理 ( $ZnS$  生粉制造) 主要采用分析化学的提纯技术, 如溶度积理论、组试剂分离法、分部沉淀法、吸附共沉淀等。

1)  $ZnS$  中  $Fe$  杂质除去法 在  $ZnSO_4$  水溶液中  $Fe^{3+}$  比  $Fe^{2+}$  较为稳定 (氢氧化铁的溶度积常数  $K_{Fe(OH)_3} = 10^{-39} < K_{Fe(OH)_2} = 10^{-6}$ ), 首先用  $H_2O_2$  将  $Fe^{2+}$  氧化成  $Fe^{3+}$  (约 3% 的  $H_2O_2$  就足以使  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ ), 再加入  $NH_4OH$  (pH 调至 5~6) 生成  $Fe(OH)_3$  沉淀滤除。

2)  $ZnS$  中铜等重金属的除去法 在  $ZnSO_4$  水溶液中, 加入 1%  $(NH_4)_2S$  并搅拌, 重金属不纯物 ( $Cu$ 、 $Cd$ 、 $Pb$  等) 生成硫化物沉淀, 可使含杂量减少到  $Fe < 0.1 \times 10^{-6}$ ,  $Cu < 0.1 \times 10^{-6}$ ,  $Ni < 0.01 \times 10^{-6}$ 。

3) 重金属硫化物的溶度积一般都很小, 见表 9.1-6。

表 9.1-6 部分重金属硫化物的溶度积 (18~25℃)

| 重金属硫化物  | 溶度积                   | 颜色 | 重金属硫化物  | 溶度积                   | 颜色 |
|---------|-----------------------|----|---------|-----------------------|----|
| $Ag_2S$ | $1.6 \times 10^{-49}$ | 黑  | $FeS$   | $3.7 \times 10^{-19}$ | 黑  |
| $CdS$   | $3.6 \times 10^{-29}$ | 黄  | $Hg_2S$ | $1.0 \times 10^{-45}$ | 黑  |
| $Cu_2S$ | $2.6 \times 10^{-46}$ | 黑  | $HgS$   | $4 \times 10^{-53}$   | 红  |
| $CuS$   | $6 \times 10^{-36}$   | 黑  | $MnS$   | $7.4 \times 10^{-15}$ | 肉色 |
| $PbS$   | $1.1 \times 10^{-29}$ | 黑  | $NiS$   | $3 \times 10^{-21}$   | 黑  |
| $ZnS$   | $1.2 \times 10^{-23}$ | 白  | $SnS$   | $1.0 \times 10^{-28}$ | 灰黑 |

溶度积是难溶化合物溶解平衡常数, 代表物质的溶解能力。控制溶液的酸度, 使  $H_2S$  为 0.1 mol/L 时, 通入  $H_2S$  只能从溶液中沉淀出溶度积很小的重金属硫化物, 而  $ZnS$  必须在碱性条件下通入  $H_2S$  才沉淀, 因此溶液中不同重金属离子需分组分离。权衡产率、含杂量、成本、粒度、结晶化度、比热容等, 适当调整浓度、温度、pH 值、沉淀时间等, 以满足表 9.1-7 所列出的各项质量指标。

#### 3.1.3 合成工艺

(1) 基质合成与掺入激活剂

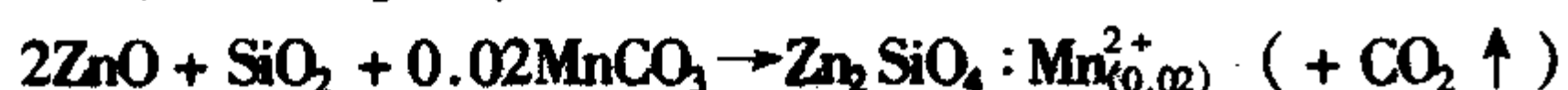


表 9.1-7 生粉的质量指标

| 项目 | 规格                      | 项目     | 规格   |
|----|-------------------------|--------|--|
| 含量 | > 97%                   | 含水率    | < 3%                                       |
| Fe | $< 0.6 \times 10^{-6}$  | 比容     | $(160 \pm 30) \times 10^{-2} \text{ mL/g}$ |
| Cu | $< 0.15 \times 10^{-6}$ | 结晶化度   | 2.7°以下                                     |
| Pb | $< 1.0 \times 10^{-6}$  | 检出 pH  | > 3.0                                      |
| Ni | $< 0.3 \times 10^{-6}$  | 检出电导率  | $< 400 \mu\text{S/cm}$                     |
| Mn | $< 5 \times 10^{-7}$    | 灰尘检查   | 标准内  |
| Cl | $< 10^{-4}$             | 温度特性检查 | 标准内  |

荧光粉是由基质和少量激活剂组成，以  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  (0.02) 作为例子来说明荧光粉的普遍表述方式。前一项说明荧光粉基质是  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ，后一项则说明在原材料混合物中，每 1 mol 基质配上 0.02 mol Mn 激活剂。

在荧光粉合成中存在两类反应，第一类反应是将激活剂掺入已形成的基质中，其典型例子是 ZnS 荧光粉：伴随着基质晶体的生长，激活剂扩散进入 ZnS 晶格之中。第二类反应是基质材料的合成与激活剂的掺入在灼烧过程中同时完成的，其例子有  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  荧光粉：



但是对于  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉，如果直接将  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  以一定配比混合后灼烧，所制成的荧光粉发光效率不高。工厂中的通用工艺是将  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  首先溶解在浓硝酸中，然后以草酸盐共晶析出，然后灼烧制成  $(\text{Y}, \text{Eu})_2\text{O}_3$ 。

#### (2) 原材料的配比

在荧光粉的合成中，原材料间的配比有时需要偏离化学式中精确比例才能获得好的结果，往往有一个最佳配比，如在合成  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  荧光粉时， $\text{SiO}_2$  与  $\text{ZnO}$  之比中， $\text{SiO}_2$  的量大于精确化学比才能制成发光效率高的荧光粉。

超额的成分或者在灼烧时蒸发，或者在形成产品中被消费，有时在反应完成后被清洗。由于这些调节机构，最后的产品中常常是非常接近精确化学比的。

#### (3) 在灼烧时发生的固态反应机理

研究灼烧时发生的基本过程采用的方法有：微分热分析 (DTA)、热重力分析 (TGA)、晶体结构的 X 射线衍射、显微观察和化学分析。例如：

1) 以 Mn 为激活剂的硅酸锌荧光粉是由  $\text{ZnO}$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{MnCO}_3$  合成的，用 DTA 研究指出  $\text{ZnO}$  和  $\text{SiO}_2$  在约 770°C 开始反应，即  $\text{ZnO}$  扩散进入  $\text{SiO}_2$  晶格，而  $\text{Mn}^{2+}$  进入晶格的量是与被合成的  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  量成正比的。

2)  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉是彩色电视屏的最重要成分，在合成过程中是唯一使用超大量助熔剂的荧光粉。用  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  作为基质晶体材料， $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和 S 作为硫化剂以及  $\text{K}_3\text{PO}_4$  作为助熔剂的合成反应的细节如下：

在 700°C 下， $\text{Y}_2\text{O}_3$  已经能够转变为  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$ ，但是进程慢，在 1180°C 下的硫化过程可以在 10 min 内完成。在反应的初阶段形成的  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$  颗粒保持  $\text{Y}_2\text{O}_3$  颗粒原来的形状。这表明， $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$  首先是由汽相和固相（即汽相的  $\text{Na}_2\text{S}_x$  或  $\text{S}_x$  和固相的  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ）间的反应形成的。接着在熔融的助熔剂中，颗粒发展成更大的结晶良好的颗粒。在基晶形成后短时间内就观察到  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$  中的  $\text{Eu}^{3+}$  发射，这暗示  $\text{Eu}^{3+}$  离子很快进入了晶格。

3) 硫化锌荧光粉的合成反应较简单，只是发生激活剂扩散进入 ZnS 晶格和 ZnS 颗粒生长。研究 ZnS 的发光机构指出，在发绿光的  $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Al}$  或  $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Cl}$  中，铜和铝离子占有 Zn 晶胞，而氯离子占有硫晶胞，这些离子随机地分布在晶格中。

#### (4) 熔炉与气氛

在荧光粉工业中，石英和碳化硅是最常用的灼烧荧光粉的容器材料，对于需要更高灼烧温度的铝酸盐荧光粉，则使用氧化铝坩埚。

小规模生产用箱式炉，大规模生产必须使用隧道式连续窑炉。

灼烧可以在大气中或在一个可控的气氛中进行。对于  $\text{Te}^{+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$  或  $\text{Eu}^{3+}$  作为激活剂的荧光粉可以在大气中灼烧，而对于用  $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$  作为激活剂的荧光粉则应在还原性气氛中灼烧。

含有百分之几氢的氮气是最常用的还原性气体。硫化锌荧光粉在含有少量硫的坩埚中灼烧，因为如暴露在大气中，ZnS 就氧化了。当用 Al 作共激活剂（例如， $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Al}$ ）时，必须防止铝氧化成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。为此，将少量碳粉加入，以在四周形成微弱的还原性气氛。灼烧温度对于磷酸盐荧光粉为 900~1200°C，对于硅酸盐为 1000~1500°C，对于铝酸盐为 1200~1500°C。对于多晶型材料，例如硫化锌、碱土正磷酸盐，根据需获得的晶型，使灼烧温度高于或低于两相的转变温度。

#### 3.1.4 助熔剂

灼烧的目的不只是引起固相反应，还有使其形成具有合适平均直径的良好结晶颗粒。加到原材料混合物中以帮助晶体生长的物质被称为助熔剂，常使用具有低熔点的碱性或碱土金属化合物作为助熔剂，卤化物是最常使用的助熔剂。

已经知道，在灼烧时，当灼烧温度恒定时，ZnS 荧光粉的晶体颗粒体积的生长速率也是恒定的。这种情况下的晶体生长可用粒子间烧结在一起来解释。加入 NaCl 这类助熔剂，颗粒生长加速。加的助熔剂越多，生长速率越快。未加助熔剂时，晶体生长的激活能为 89 kcal/mol；存在助熔剂时，激活能减少为 30 kcal/mol。

在大量用作 ZnS 荧光粉助熔剂的卤化物中，只有在灼烧温度下熔化的卤化物（例如 NaCl、 $\text{CaCl}_2$  和碱性、碱土卤化物），才能有效地促进颗粒生长。用作助熔剂的卤化物的熔点是低于灼烧温度（如 NaF、 $\text{BaCl}_2$ ），因此，助熔剂的液相起着重要作用。

当助熔剂熔化时，液体的表面张力有助于粒子聚集，也使得粒子更容易滑动与转动，提供了粒子间接触的机会，促进粒子生长。

加入的部分助熔剂在与 ZnS 接触时被硫化。若在这过程中生成的硫化物在灼烧中不熔化，则不会再发生粒子生长；如果这些硫化物熔化了，它们覆盖在 ZnS 粒子的表面，部分 ZnS 分解进入液相，扩散到粒子间的接触点，并凝结下来，使粒子发生第二阶段生长。这两种情况的比较如图 9.1-19 所示。

助熔剂的另一个作用是作为共激活剂的源。对于  $\text{ZnS}:\text{Ag}, \text{Cl}$  和  $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Cl}$ ，氯共激活剂是由 NaCl 助熔剂加入的。对于  $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Au}, \text{Al}$  和  $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Al}$  中的共激活剂铝，是由氟化铝、硝酸铝、硫酸铝等助熔剂提供的。通常加入  $\text{NH}_4\text{I}$  作为辅助助熔剂。

对于含氧酸的荧光粉，不用助熔剂，因为会有若干种原材料具有低的熔点或升华温度，并且协助结晶颗粒生长。然而，在某些情况下，添加助熔剂是需要慎重考虑的。

$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的制造是灼烧钇和铕的草酸盐共沉物，若不添加助熔剂，灼烧需在约 1400°C 的高温下完成，添加了卤化物，温度降至 1200°C。

$\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$  荧光粉和一系列铝酸盐荧光粉也需要助熔剂，这些荧光粉的原材料的熔点高，难以彼此相互作用。对于前者用 KF 作为助熔剂，对于后者则采用  $\text{AlF}_3$  和  $\text{MgF}_2$  作



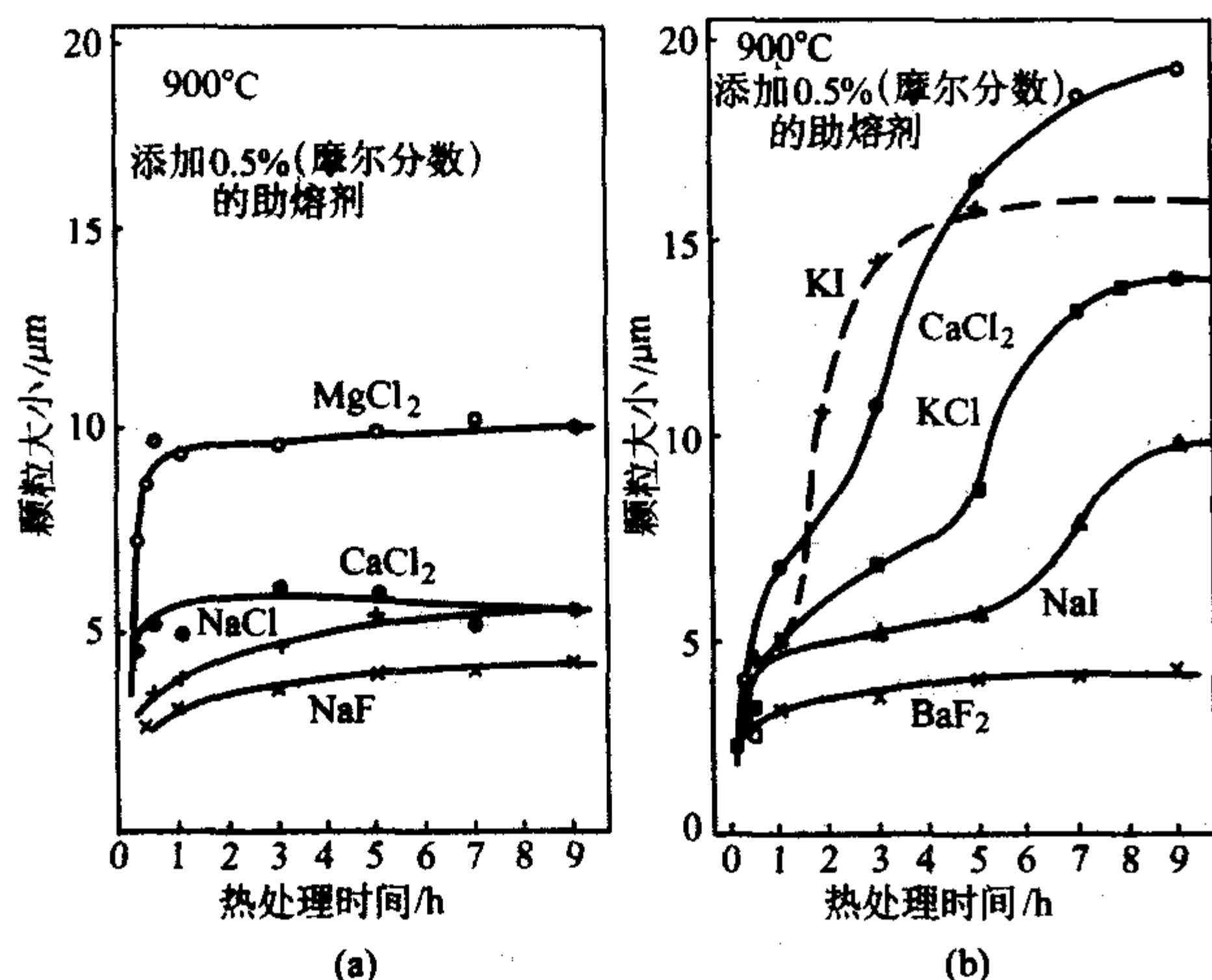


图 9.1-19 在不同附加物情况下灼烧温度与粒子大小之间的关系

为助熔剂。

$Y_2O_3S:Eu^{3+}$  荧光粉是采用将  $Y_2O_3$  硫化，为了促进反应，添加  $K_3PO_4$  作为助熔剂。

一般来说，磷酸盐和硼酸盐不需助熔剂。在这组荧光粉中， $Sr_3(PO_4)_2Cl:Eu^{2+}$  荧光粉的表现是超常规的。该荧光粉中  $Sr_3(PO_4)_2$  与  $SrCl_2$  的准确化学比是 3:1，然而，要获得高的发光效率，原材料之比必须调整到 3:15~3:2 之间，即需要存在大量超额氯化物。氯化物添加越多，颗粒越大。这显然表明，氯化物起着助熔剂的作用。在灼烧后，尚未反应的氯化物可以容易地洗去。

### 3.1.5 不纯物与添加剂

荧光粉中某些不纯物会减少，甚至极大地减少发光灵敏度。相反，添加某些添加剂会正面影响荧光粉的特性：改善发光效率或减少劣化。使荧光粉特性变化的离子种类和数量对不同荧光粉是不同的，例如：

铁类离子会大幅度地减少  $ZnS$  荧光粉的发光效率，被称为杀手。对于  $ZnS:Cu, Al$  荧光粉， $Ni^{2+}$  比  $Fe^{2+}$  和  $Co^{2+}$  更具有杀伤力。在 1 mol  $ZnS$  中含有  $10^{-6}$  mol  $Ni^{2+}$ （约为  $0.6 \times 10^{-6}$ ）时，发光效率减少 30%；如果含量为  $10^{-3}$  mol（约为  $600 \times 10^{-6}$ ），则就观察不到阴极射线激励发光。认为发生这种现象的机理可能是下面两种之一：

1) 铁组离子在禁带中形成深能级，它们对导带中的自由电子和价带中的空穴是非辐射复合中心的；

2) 被发光中心吸收的激发能被转移到不产生辐射发射的铁组离子。

在某些情况下，添加少量离子会提高发光效率，一个典型的例子是  $Tb^{3+}$  在  $Y_2O_3S:Eu^{3+}$  中。只要添加  $10^{-4}\%$  ~  $10^{-2}\%$  原子  $Tb^{3+}$  就可以将荧光粉的发光效率提高百分之几十，如图 9.1-20 所示，添加  $Pr^{3+}$  有同样效果。

在  $Y_2O_3S:Eu^{3+}$  荧光粉中添加  $Tb^{3+}$  可以解决该类荧光粉在大电流密度激励下发光效率下降的问题，如图 9.1-21 所示。

### 3.1.6 颗粒大小的控制

实用的荧光粉必须能在基板上形成致密的无针孔的薄层，这种性能决定于颗粒的大小分布和表面化处理。

对于荧光灯用荧光粉，最佳的层厚粗略地正比于其颗粒的平均大小，即颗粒越小，层越薄。荧光粉很贵，从这一点讲，小颗粒是有利的，并且小颗粒粉的层更致密。另一方面，当荧光粉变细时，发光效率下降。最有用的荧光粉应是小颗粒高效。 $Y_2O_3:Eu^{3+}$  荧光粉和某些铝酸盐 [例如

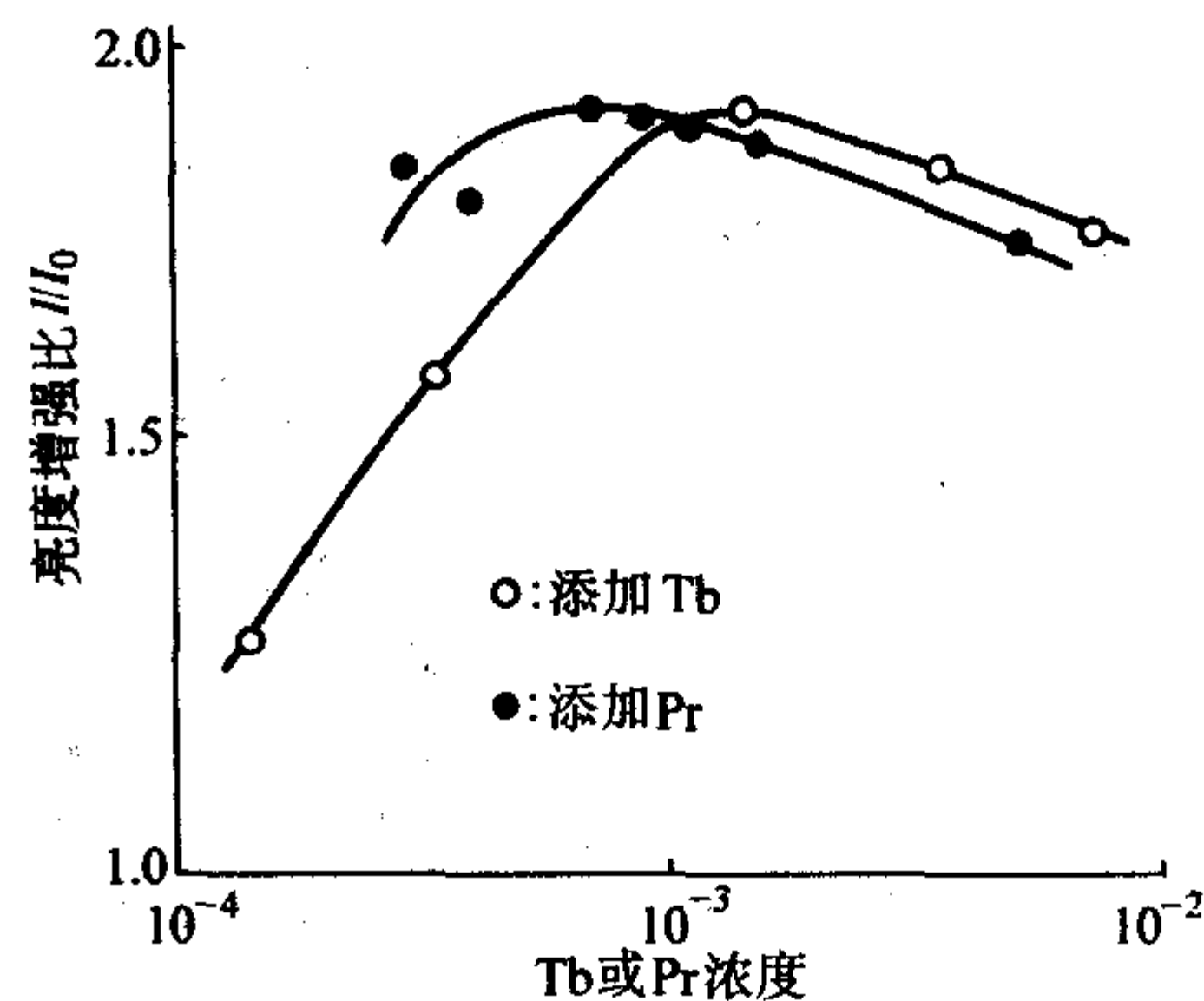


图 9.1-20 添加  $Tb^{3+}$  和  $Pr^{3+}$  到  $Y_2O_3S:Eu^{3+}$  中提高发光效率

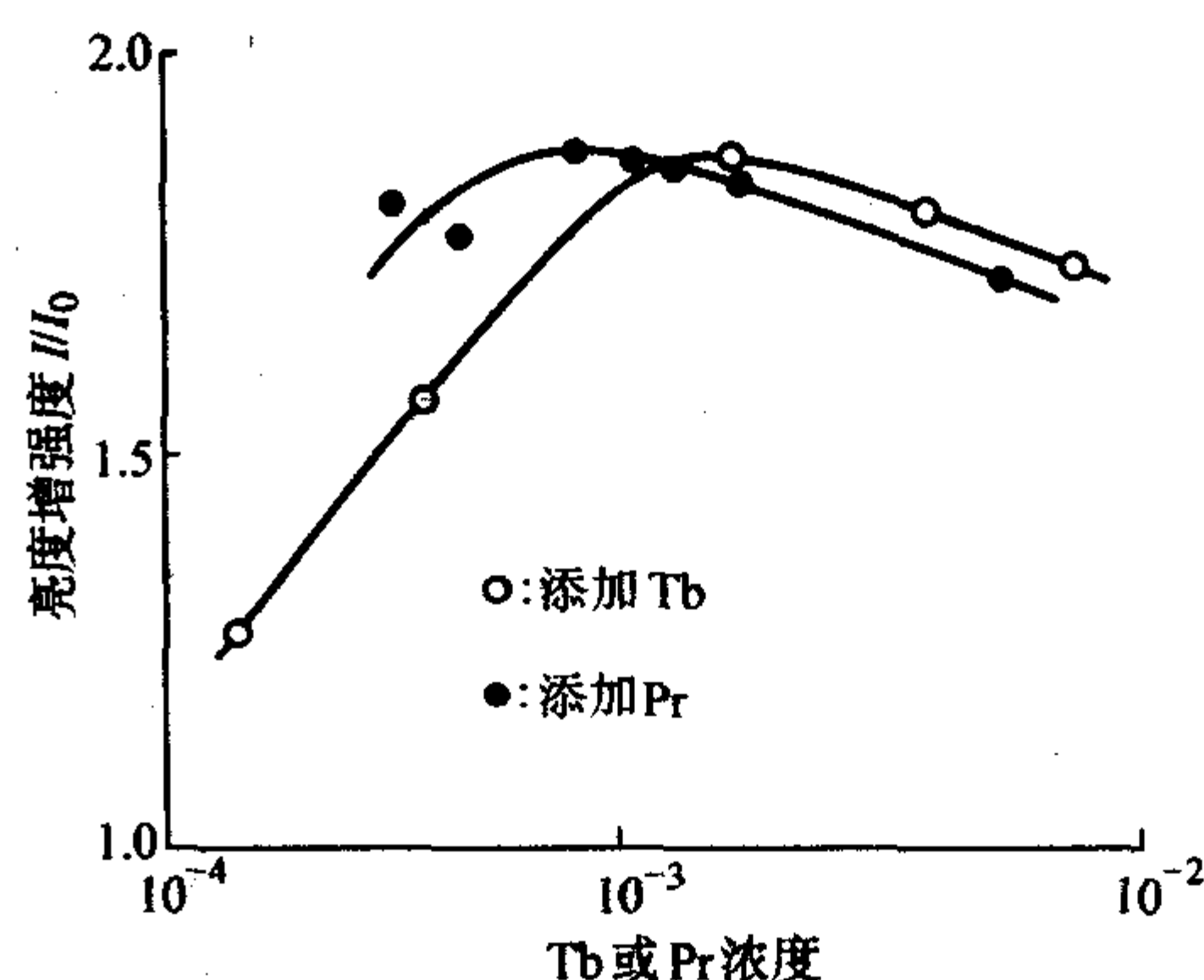


图 9.1-21  $Y_2O_3S:Eu^{3+}$  的激励电流密度与相对发光效率的关系

$BaMg_2Al_6O_{27}:Eu^{2+}$  和  $(Ce^{3+}, Tb^{3+})MgAl_3O_9$ ] 能够出现到高发光效率，而其平均颗粒直径大约为  $3 \mu m$ 。为了具有好的发光效率，卤磷酸盐荧光粉颗粒平均直径应大于等于  $8 \mu m$ 。

对于阴极射线激发的荧光粉，上述几条近似地适用。众所周知，在 CRT 中最佳的荧光粉层厚度约为颗粒平均直径的 1.4 倍。在 CRT 中，大颗粒荧光粉同样具有高光效。不同颗粒大小荧光粉层发光效率的差异在较高加速电压下变得更加明显了。这是因为荧光粉表面覆盖着一层低效薄层，颗粒越小，入射电子经过这种低效层的机会比经过大颗粒层时多，如图 9.1-22 所示。这意味着，电子能量的一大部分消耗在低发射薄层中。此外，必须用调节颗粒大小来平衡较高的发光效率和较好的覆盖性能。通常，对于 CRT 选择颗粒的大小应在  $5 \sim 7 \mu m$  之间。

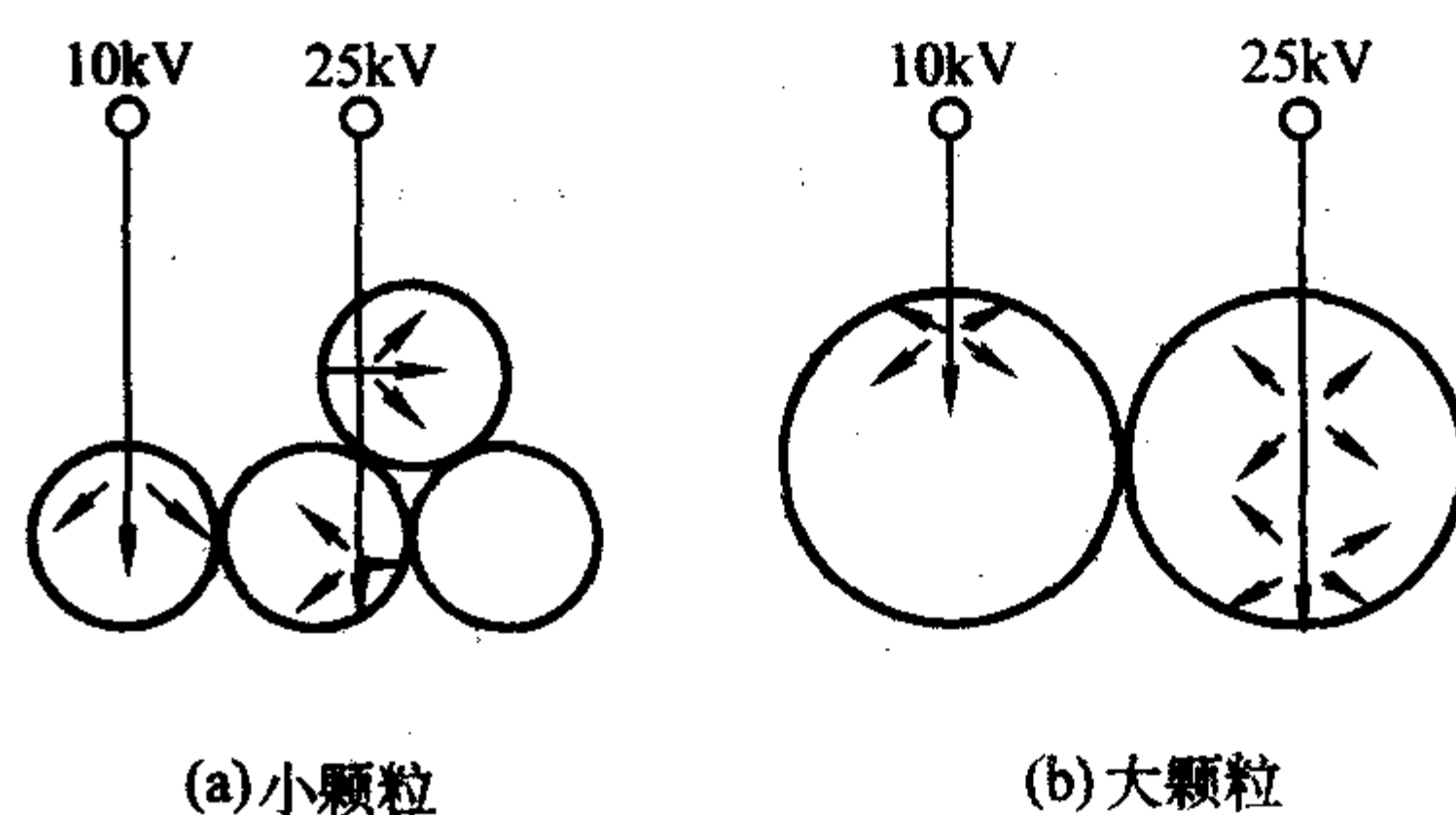


图 9.1-22 电子束侵入荧光粉粒子中

在荧光粉处理过程中，控制荧光粉颗粒大小的工艺参数如下：

1) 原材料的颗粒大小 在磷酸氢钙与磷酸氢锶荧光粉中，荧光粉颗粒的形状与占原材料约 70% 重量的  $CaHPO_4$  和  $SrHPO_4$  的颗粒形状相仿，只是稍大了一些。但这种起始材料与产品之间颗粒大小如此相似的情况则不常见。



2) 助熔剂 在颗粒生长过程中助熔剂起着决定性作用。每种助熔剂对颗粒大小与形状的影响方式是不一样的。因此,有时可将几种助熔剂组合起来,以使产品具有预定的形貌。

3) 灼烧条件 灼烧温度越高,时间越长,颗粒越大。颗粒的生长在灼烧初始阶段快,一定周期以后就慢下来。

4) 磨细 通常灼烧制成的荧光粉像是一块烧结的块。必须先打碎成小块,再磨成颗粒。磨细工艺会降低发光效率,可能的原因是在块状物粉碎过程中产生晶格缺陷,形成非辐射复合中心,并且在颗粒表面形成一层不发光的无定形层。选择原材料、助熔剂和灼烧条件以避免在灼烧后强烈的磨细工艺是最重要的。

5) 颗粒分类 即使仔细地调节了原材料、助熔剂和灼烧条件,制成的荧光粉通常有一个宽的颗粒大小分布。因此,必须将非常细的和粗的粒子从荧光粉中分离出去,采用的方法有沉淀、淘洗或过筛。

沉淀用于分离非常细的颗粒。将一份荧光粉倒在水中搅拌,然后静放,让较大的颗粒沉下去。剩下的悬浮着的较细颗粒用倾泻法移去。改变酸度可以在一定程度上改变沉淀的速度。

淘洗是一种湿法工艺,将清洗与除去粗颗粒同时完成。过筛用于除去灼烧后非常大的颗粒。

### 3.2 表面处理

表面处理常用于改善实际应用中荧光粉的特性,特别对于 ZnS 荧光粉,表面覆盖是必不可少的。虽然表面处理很重要,但相关的研究报道极少,都被封存在专利中了。

表面处理的目的是有三:保护颗粒;在 CRT 制造工艺中,改善荧光的覆盖特性;改善荧光屏的对比度。

#### 3.2.1 保护颗粒

用于 CRT 的荧光粉通常具有  $4 \sim 12 \mu\text{m}$  的颗粒度,这种颗粒度发光效率高,并且对于 CRT 的制造过程是最佳的。但是荧光粉颗粒会遭到破坏。例如在受压力、研磨和敲击下,结晶会被打碎;在 CRT 制造时的加热会使其表面氧化;由于不纯物的扩散会使其发光能力下降和发光颜色发生变化。

对荧光粉进行表面处理可以保护其不发生化学变化。例如,用  $\text{Na}_2\text{SiO}_4$  溶液在 ZnS 表面覆盖上一层  $\text{SiO}_2$  可以减少由于水汽和紫外光照射使硫化物表面发黑;对容易水解的 CaS 表面覆盖一层防水有机物。

在 CRT 制造工序中,为了除去涂覆荧光粉时所使用的有机物质和蒸铝前沉积上去的有机层,要在大气中烘烤到  $400 \sim 450^\circ\text{C}$ 。为了防止在此高温下 ZnS 和  $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}$  的表面氧化和变色,采用在其表面覆盖一层磷酸盐。对于发蓝光的  $\text{ZnS}:\text{Ag}$  荧光粉要防止在此高温下铜离子扩散进入,使发光向绿色转变也需要在其表面覆盖磷酸盐。

#### 3.2.2 改善覆盖层的性质

按照用途,现在的 CRT 可以分成三类:显示运动图像(用于娱乐的电视)、显示图形与字符(用于计算机的显示器)、作为仪器显示(用于示波器、雷达显示器)。

荧光粉颗粒涂覆在屏玻璃的内表面形成一均匀薄层(荧光粉层)。荧光粉层必须为最佳厚度(通常为  $10 \sim 30 \mu\text{m}$ ),以在全屏产生最大的亮度。

荧光粉层必须均匀、无针孔,并且与屏表面粘附得足够牢,以保证在制造工序中不从表面脱落。

在彩色 CRT 中,发射三原色(红、绿、蓝)的荧光粉被制成互相嵌镶的精细图案。很自然,图案必须准确,并且没有色污染。为了制出高质量的荧光粉层,需要对荧光粉进行适合其应用的表面处理。下面介绍几种不同应用情况下的

荧光粉的表面处理方法。

1) 用于单色 CRT 的荧光粉 当使用沉淀法制造荧光屏时,在荧光粉沉积在玻璃表面上后,可将上面清液缓慢倾斜倒掉。如果荧光粉层对玻璃表面的湿吸附强度不够,则在倾倒清液过程中,荧光粉层会与玻璃表面分离;如果干燥以后,荧光层对玻璃表面的干吸附强度不够,则蒸铝层前在荧光屏上形成有机膜过程中,荧光粉层会从玻璃屏剥离开。

干、湿吸附强度基本上决定于硅酸钾的浓度和在荧光粉沉积时存在的电解质。表面处理的效果是控制  $\text{SiO}_2$  形成凝胶的速度和吸附在荧光粉表面的量以增强干、湿吸附强度。但是表面处理的效果并没有如彩色 CRT 中那样大。

对于实际荧光粉的表面处理可应用磷酸盐或硅酸盐。但是,对于单色 CRT 荧光粉的表面处理方法,文献中报道得很少。

2) 彩色 CRT 荧光粉 彩色 CRT 主要使用选色荫罩方案,电子束通过荫罩使在固定的红、绿、蓝图案中的荧光粉发光。为了分辨力足够高,红、绿、蓝荧光粉图案必须很细,条宽或点尺寸约为  $0.2 \text{ mm}$ 。为了显示字符或图形,需要更高的分辨力,因此图案必须更细。

浆料旋涂是最常用的涂覆方法。在这里表面处理的目的是:增加荧光粉在浆料中的分散性,以形成致密、均匀的荧光粉层;增加荧光粉层对玻璃表面的吸附强度,以防止漏条或漏点;防止在不同颜色荧光粉之间色污染。

荧光粉层的质量(填充密度、均匀性和吸附性)受浆料中荧光粉的分散性的影响很大。在以前,改善荧光粉在浆料中的分散是采用在球磨机中研磨,其后果是破坏了荧光粉颗粒,使发光效率变小。为此,现在不采用机械方法,而采用处理荧光粉以获得在浆料中的高分散度。在生产的最阶段,干燥是必不可少的,然而,在干燥处理中会发生结块现象。所谓结块是由于水的表面张力,若干荧光粉颗粒群聚在一起。另一种方法是考虑采用酒精或表面活性剂。实际上采用的表面处理剂是硅酸盐化合物或二氧化硅。

这些表面处理对防止色污染也是有效的。对于硫化物荧光粉,灼烧条件和灼烧后的处理方法对其表面特性有巨大影响,表现为极大地改变了荧光粉在水中的动态表面位,即 Z 电位。玻璃表面的影像模糊和色污染被认为是由于荧光粉之间的 Z 电位,表面处理的效果被认为是合适地调整了 Z 电位,改变了荧光粉表面的原始状态。

减少色污染的另一种方法是用磷酸盐作表面处理。这种处理的效果被认为是由于在荧光粉表面引入离子,使疏水性不强的硫化物荧光粉变成疏水性。

#### 3.2.3 改善对比度(着色)

我们希望被电子束激励那部分屏尽可能地亮,而未被电子束激励的那部分屏尽可能地暗,只有这样,屏的对比度才会高,图像才会清晰可见。虽然,所有荧光粉颗粒对可见光一般是透明的,但是荧光屏的表面是高度反射的,这是由于构成屏的大量小颗粒对光线的散射。结果是屏看起来是白的。一种防范措施是降低面板玻璃的光学透过率,使其吸收入射到 CRT 上的一部分外光。但是这种措施并不很好,因为它也使荧光粉发射的光在经过面板玻璃时被吸收一部分,使屏的总流明数减小。将未涂覆荧光粉的条(点)处覆盖黑色物质(如石墨),即黑矩阵方法是很有有效的,但是只覆盖表面的  $30\% \sim 50\%$  面积,其余仍是白的。

于是,就想到了将荧光屏自身覆盖起来以减少反射的方法。此法被称为颜料覆盖,实用始于 1975 年,现在用于一些单色 CRT 和几乎全部的彩色 CRT。黑矩阵从减少反射的观点是有效的,但是它也吸收邻近荧光粉发射的光。如果覆盖与所发射光同样颜色的光,则是最好的方案,即将发红光的荧光粉包上一层红色颜料,发蓝光的荧光粉包上一层蓝色颜



料。但是对于发绿光的硫化物荧光粉不作此种处理,一方面发绿光的荧光粉本身是绿的,另一方面没有合适的高反射率绿颜料可用。

#### 3.2.4 表面处理的方法

表面处理分两步进行:清洗荧光粉颗粒和荧光粉颗粒表面着色。

清洗的目的是除去残留物质,它们是在灼烧过程中为了颗粒生长而加入的助熔剂和扩散进入晶体的激活剂。因为这些残留物在电子束轰击下会转变成气体,从而降低管内真空度,还有可能与电极材料发生化学作用,对 CRT 性能起着劣化作用。清洗的方法有酸洗或碱洗,如果残留物为水溶性,则只要用去离子水清洗即可。

着色一般在水中进行。首先,在充分清洗后,荧光粉悬浮在去离子水中,在搅拌时将着色剂加入。结果是荧光粉颗粒表面覆盖上一层膜或很细的颗粒。若着色剂为无机物,则为了改善其分散性还会加入一些有机表面活性剂。这些有机表面活性剂和将着色剂与荧光粉颗粒粘在一起的有机黏结剂在 CRT 屏在空气中烘烤时会完全分解而被除去,而无机物则保持不变。若着色过量,着色剂会吸收电子束能量,降低 CRT 的效率,为此,着色剂的量应控制在荧光粉总量的 1% 以下。

当不是为了着色,而是为了改善分散性和降低色污染,则采用硅酸盐覆盖荧光粉。首先,将荧光粉悬浮在去离子水中,将已配好的硅酸盐,例如硅酸钾加入,随后边搅拌边将电解质溶液慢慢加入。电解质为水溶性的 Zn, Al, Y, Mg, Ba 或 Ca 盐。结果产生吸附在荧光粉上的非晶态氧化物,然后将荧光粉清洗、去气和烘干。将荧光粉悬浮液吸附到屏玻璃上去的另一种方法是加入胶体状硅酸盐。用磷酸盐覆盖荧光粉颗粒以阻止色污染的处理过程与使用硅酸盐时类同:即将一定量已配好的水溶性正磷酸或偏磷酸碱金属盐加到荧光粉悬浮液中,然后一边搅拌,一边将 Al, Zn, Ca, Ba 等的硫酸、硝酸或草酸的水溶液慢慢地滴入。这些金属离子和磷酸盐离子结合形成不溶性的盐类覆盖在荧光粉表面。其他方法还有在荧光粉表面形成有机硅烷和将 B, Al, Ti, Ga, Ge, As, Nb, Mo, Sn, Sb, Ta, W 或别的金属的氧化物细颗粒混合,并将其吸附到荧光粉表面。有时将上述各种金属氧化物组合使用以增加覆盖的有效性。

着色的要点在于着色剂与荧光粉之间的充分接触和荧光粉颗粒的良好分散。美国 RCA 公司首先提出着色方案,该方案是将着色剂完全分散在聚乙烯的吡咯烷溶液中,而荧光粉则分散在明胶中,将这两种溶液混合,着色剂就吸附在荧光粉上。

还提出一些增加着色剂的吸附和改善荧光粉分散的建议:

1) 使着色剂颗粒和荧光粉颗粒相反电荷,将其置入黏结剂中使其互相接触,利用静电吸力达到吸附目的。

2) 将树脂,例如丙烯酸或聚乙烯的单体加到荧光粉的悬浮液中。

这方面的专利很多,大多用于有机化合物,也有利用硅酸盐、铝酸盐和有机硅膜作为中间粘结剂的。

### 3.3 彩色 CRT 荧光粉的后处理工艺

#### 3.3.1 后处理工艺

后处理包括选粉、洗粉、表面处理、分级、脱水、干燥、过筛等,对荧光粉的二次发射特性、涂覆性能、老化性能影响很大。

选粉是在紫外光下,戴上适当的滤色镜,将异常发光的部分剔除掉。洗粉的目的是洗去助熔剂、过量的激活剂和其他电介质。因为助熔剂多是碱金属或碱土金属的盐类,这些

金属离子抗离子和电子的轰击以及抗紫外光作用的能力较差,它们留在荧光粉内会使荧光粉结团、发黑变质、寿命缩短。

对荧光粉进行表面处理可以改善荧光粉的亲水性、分散性、光敏性、抗污染、抗潮解和耐灼烧等特性。对涂屏来说,表面处理后的荧光粉其化学性质更加接近荧光粉涂覆液性质,使荧光粉在粘接剂的作用下,能够形成良好的荧光粉膜。

对于硫化物荧光粉,表面处理剂常常采用硅酸锌、氢氧化锌、磷酸钙等。彩色显像管的涂屏采用光化学方法,不像黑白管的沉淀法涂屏,本身就使用了较多的硅酸钾,所以一般使用钾水玻璃( $K_2O \cdot mSiO_2$ )与荧光粉充分混合分散后,再加入  $Zn_2SO_3$ ,使荧光粉表面均匀地附着一层  $ZnSiO_3$ 。屏玻璃的主要成分是  $SiO_2$ ,  $ZnSiO_3$  与屏玻璃之间有很好的亲合力,提高了荧光粉对玻璃的附着力。 $SiO_2$  对光输出和激发电子的吸收比较强烈,会影响荧光屏的光输出,而且表面处理剂过多会造成显影后荧光粉残留。荧光粉粒度的分级原理基于粉粒体在黏性介质中的运动规律——斯托克斯定律。在此基础上发展了一种溢流方式和倾泻方式。溢流方式适合于连续大批量生产。

#### 3.3.2 着色工艺

荧光粉着色的目的在于提高荧光屏对环境光的吸收率,以改善屏面的对比度。蓝粉的颜料一般为钴蓝( $CoO \cdot Al_2O_3$ ),反射率  $R$ : 450 nm 时,  $R > 65\%$ ; 600 nm 时,  $R < 10\%$ ; 粒径:  $(0.2 \sim 0.5) \mu m$ 。绿粉目前不着色,一方面没有合适的颜料,另一方面绿粉的本色略微显绿色。

对着色颜料的主要要求:

1) 适当的分光反射率 对荧光粉的自身发光色大部分可反射,并能很好吸收其他颜色的光。

2) 耐热性 能经受  $450 \sim 500^\circ C$  的高温处理,不退色、不变色。

3) 化学稳定性 在  $450^\circ C$  以下不与其他涂屏材料发生化学反应。

4) 粒度 希望在  $0.2 \sim 0.5 \mu m$  范围。

着色工艺的关键在于黏结剂的选择。黏结剂可以是多种动、植物胶,如明胶、阿拉伯胶、酪朊、骨胶等,也可以是各种有机黏结剂,如丙烯酸乳胶、聚乙烯吡咯烷酮、环氧系树脂、脲醛系树脂、纤维素树脂、聚脂类树脂等,还可使用无机类的钾水玻璃、钠水玻璃、硅酸乙酯等。着色方法,可以用凝胶法和二相分离法等。

明胶-阿拉伯胶法属于二相分离法。明胶是一种动物蛋白,相对分子质量约为 1.5 万 ~ 25 万。其特点有二:

1) 明胶分子在不同 pH 值具有不同的极性。其等电点的 pH 值为 4.7。当  $pH > 4.7$  时,荷负电性;当  $pH < 4.7$  时,荷正电性。

2) 明胶溶液的黏度随温度变化有大变化。例如 10% 的明胶溶液,在  $33^\circ C$  时呈低黏度的溶胶状态,而在  $27^\circ C$  时转化为高黏度的凝胶状态。

阿拉伯胶的分子量为 20 万 ~ 30 万,有四个特点:

1) 高浓度的阿拉伯胶水溶液具有高度稳定化的作用和乳化作用。

2) 35% 高浓度的水溶液的黏度随温度升高而急剧降低。

3) pH 值由 2 变到 6 时,黏度升高。

4) 经常显负电性,与 pH 值调到小于 4.7 以下的明胶可以发生静电结合而生成凝胶层,完成由溶胶到凝胶的转变。

明胶-阿拉伯胶法着色工艺如图 9.1-23 所示。

1) 荧光粉与明胶溶液、颜料与阿拉伯胶溶液分别混合,球磨分散。

2) 将上述两液混合,此时液温  $41 \sim 44^\circ C$ ,  $pH = 5 \sim 6$ 。



3) 用醋酸调 pH 至 4~4.3, 阿拉伯胶始终为负电。明胶此时已由荷负电转化为荷正电, 两者吸引发生静电反应, 形成离子键的结合。静置时进行两相分离。

4) 加置换液, 并加冰冷却至 5℃, 使明胶由溶胶转化为凝胶, 以加强附着力。

5) 加固化剂 (如异戊二醛) 与明胶中的亲水基反应, 使其失去亲水性而固化。此工艺称为坚膜。

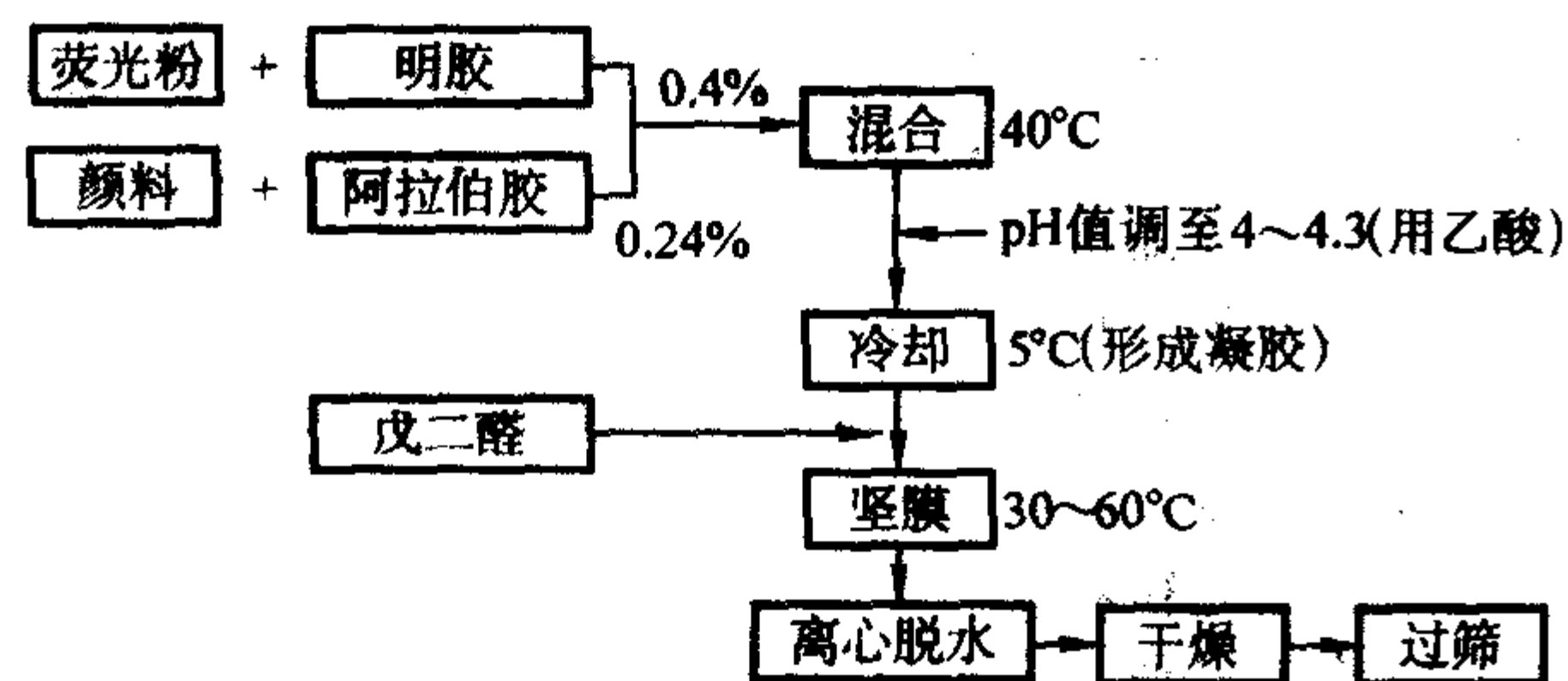


图 9.1-23 明胶-阿拉伯胶法着色工艺流程图

6) 坚膜之后, 要经过离心脱水、干燥、过筛。为防止凝集, 可采用真空减压干燥, 低温储存。近年来, 由于简化工艺、降低成本的需要, 许多公司又重新开发了热分解性能良好的丙烯酸类乳胶作为黏合剂的新的着色工艺。丙烯酸类黏合剂的热分解属解聚型。在热降解温度下高分子断链为气体小分子或单体, 不留残渣。这种黏合剂可以省去专门的屏焙烧工序, 而将屏焙烧与低熔玻璃封工艺合并, 可以节省一台炉子, 节约了燃料、动力、能源。明胶等动植物胶属于氢化分解型, 必须在通风良好且屏敞口情况下, 保证有充分氧的条件下进行热处理, 否则明胶会因供氧不足而炭化, 使屏面发黑。解聚型没有这一问题, 其着色工艺类似于明胶-阿拉伯胶法, 将颜料与荧光粉分别与阴阳离子型丙烯酸类乳胶混合, 再将这两者混合, 调整等电点, 使两者聚集产生静电反应而包膜。由于丙烯酸乳胶的疏水性, 还必须用  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  之类的物质对其进行亲水处理。丙烯酸类树脂表面光滑、坚硬, 在一般的工艺温度下不会软化, 也不会发生化学反应。荧光粉的再生处理十分简便, 只需将回收粉浆中的铬离子还原后, 充分水洗即可。使用明胶-阿拉伯胶的着色粉, 再生处理时, 首先要将所有有机物 (包括 PVA-ADC、明胶、阿拉伯胶等) 和颜料清除干净, 再重新着色。往往要经过酸洗、碱洗、高温处理 (450℃ 以上) 等, 特别是高温处理会使荧光粉的发光效率降低 1%~2% 以上。

### 3.4 彩色 CRT 用荧光粉的制备工艺

彩色 CRT 的绿粉采用  $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Au}, \text{Al}$ , 蓝粉采用  $\text{ZnS}:\text{Ag}$ , 红粉采用  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 。下面以硫化物荧光粉为例将荧光粉合成工艺的流程具体化。

硫化物荧光粉的制造方法分为干法和湿法两类:

干法是将硫与锌在高温下加热, 同时引入激活剂, 其化学反应为



湿法过程为: 在锌盐的水溶液中通入  $\text{H}_2\text{S}$  气制成荧光纯的  $\text{ZnS}$  沉淀 (即生粉制造工序); 在  $\text{ZnS}$  中添加激活剂和助熔剂 (即配料工序); 在高温下灼烧, 使激活剂、共激活剂在高温下扩散进入  $\text{ZnS}$  基质晶格 (即灼烧工序); 经水洗、干燥等后处理工序制成荧光粉 (即后处理工序); 为了使荧光粉表面特性适合于涂屏工序, 需要对荧光粉表面着色 (即着色工序)。

从制品的纯度与处理方法考虑, 多采用湿法工艺, 其化学反应式为



对于硫氧化合物的稀土红粉, 其生产步骤与  $\text{ZnS}$  型荧光粉相似: 原料提纯→配粒→灼烧→后处理→着色。两种荧光粉的生产工艺流程如图 9.1-24 所示。

### 3.5 荧光粉的涂覆工艺

用于 CRT 发光屏的荧光粉是粉末状的, 其颗粒大小为从几微米至约 10  $\mu\text{m}$ 。由于 CRT 工作特性的要求和涂屏后烘烤和抽真空的工艺的要求, 对荧光粉层有一系列严格的限制:

- 1) 保持屏的发光效率与发光颜色不变。
- 2) 在整个制管工艺过程中, 不会由于沾污而在屏上产生斑点和不规则分布。
- 3) 在 CRT 寿命过程中, 长期受电子轰击的荧光屏必须维持高的性能。

根据上述要求, 在设计涂覆工艺时应保证下述几条:

- 1) 在 CRT 制造过程中, 黏结材料不会对荧光粉产生坏的反应。
- 2) 在 CRT 制造过程中, 不会引入使荧光粉发光效率下降和发光颜色改变的“杀手”杂质。
- 3) 黏结剂必须能承受屏的烘烤温度。在涂刷工业中使粉末层均匀的有机聚合物在这里是否能用就不一定了。
- 4) 不管 CRT 屏是什么形状, 都能形成均匀分布的荧光粉薄层。

按屏的结构不同, 涂屏工艺也是不同的。

#### 3.5.1 屏的结构

1) 单色屏 在黑白电视管、单色显示管、示波管和投影管 (红、绿、蓝) 中采用单色屏。单色是指全屏只一种颜色, 将不同荧光粉以一定配比混合, 可以获得所需的发光颜色。

2) 多层屏 在雷达显示器和电压穿透式彩色管中使用多层屏, 发射不同颜色光的荧光粉逐层涂覆, 层之间是否夹上一层绝缘薄膜则视需要而定。

3) 嵌镶屏 嵌镶屏用于彩色电视管 (CRT) 和彩色显示管 (CDT) 中, 发射不同颜色光的荧光粉在面板玻璃上形成精细的二维图案, 于图 9.1-25 中示出了两种由三色荧光粉构成的图案: 条形分布和点状分布。

#### 3.5.2 涂屏工艺

##### (1) 沉淀法

沉淀法是瓶状管中单色屏的唯一而广泛地被采用的一种涂屏方法, 图 9.1-26 中示出了其工艺过程。将玻璃的管颈朝上水平安置, 将电解质的水溶液倒入玻壳中, 接着将荧光粉的硅酸盐水溶液快速地从端部四侧有多孔管道注入。玻壳静置, 直到荧光粉沉淀在底部 (面板), 并被硅酸盐黏结住, 沉淀完成。将玻壳轻轻地缓倾, 倒出剩余溶液, 尽量不破坏已沉淀好的屏。将热空气吹入玻壳, 使屏干燥。重复上述过程, 可以沉淀多层屏。

硅酸盐凝结在荧光粉颗粒表面上和玻璃上是由于电解质离子 ( $\text{Ba}$ ,  $\text{K}$  等) 在颗粒之间和荧光粉与玻璃之间形成硅氧烷桥 ( $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ )。

##### (2) 浆料法 (又称湿法)

浆料法是制造嵌镶屏的典型方法, 其工艺过程如图 9.1-27 所示:

1) 将荧光粉分散在聚苯乙烯 (PVA) 水溶液中形成悬浮液。将重铬酸盐水溶液加到悬浮液中, 混合后形成光敏液体, 称为浆料。

2) 将玻璃屏置于旋涂机上, 当玻璃屏以小倾斜角缓慢旋转时, 将浆料注入, 并在玻璃屏内表面上分散开来, 形成无气泡的一层平液面。



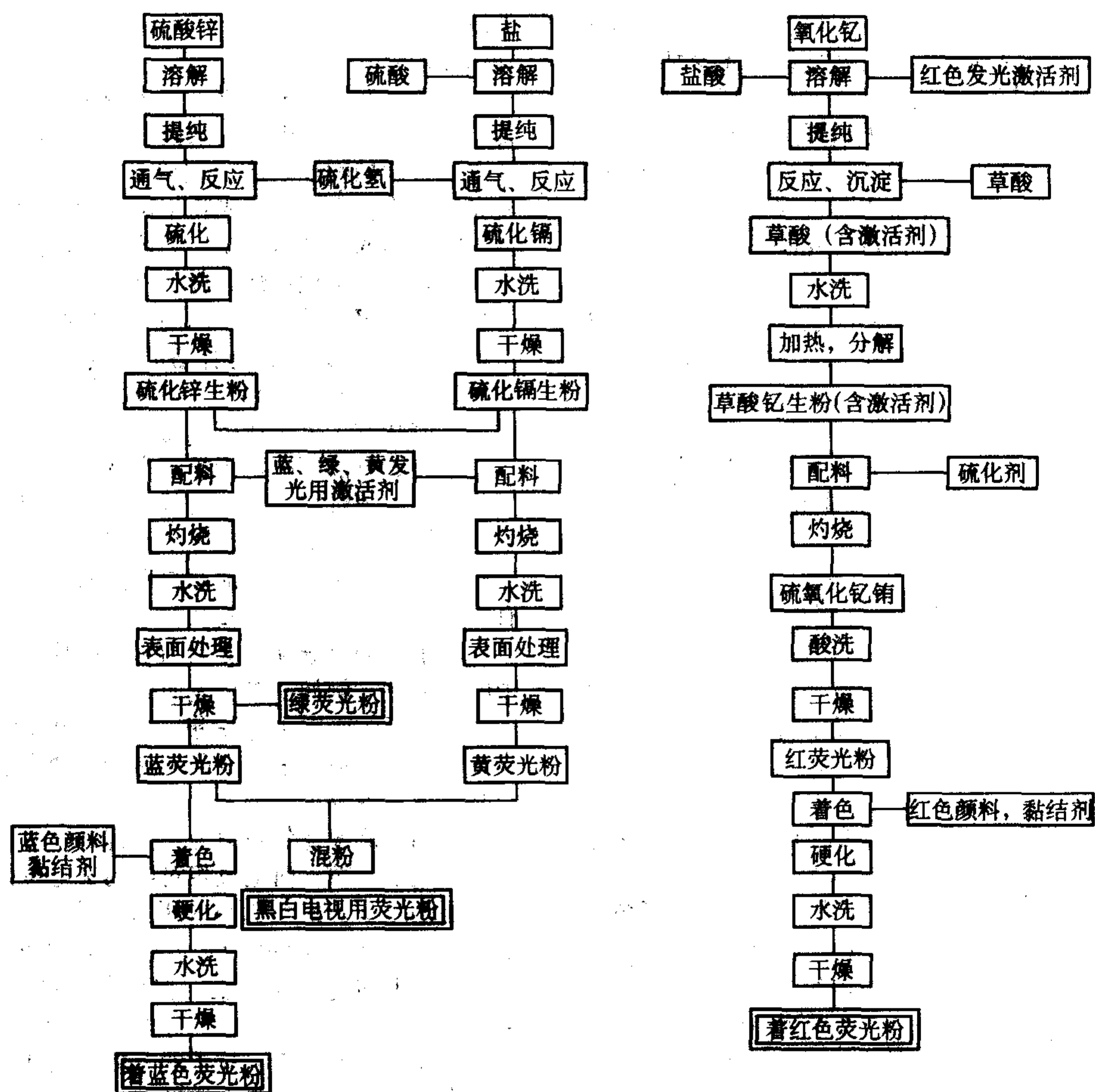


图 9.1-24 彩色 CRT 用荧光粉生产工艺流程图

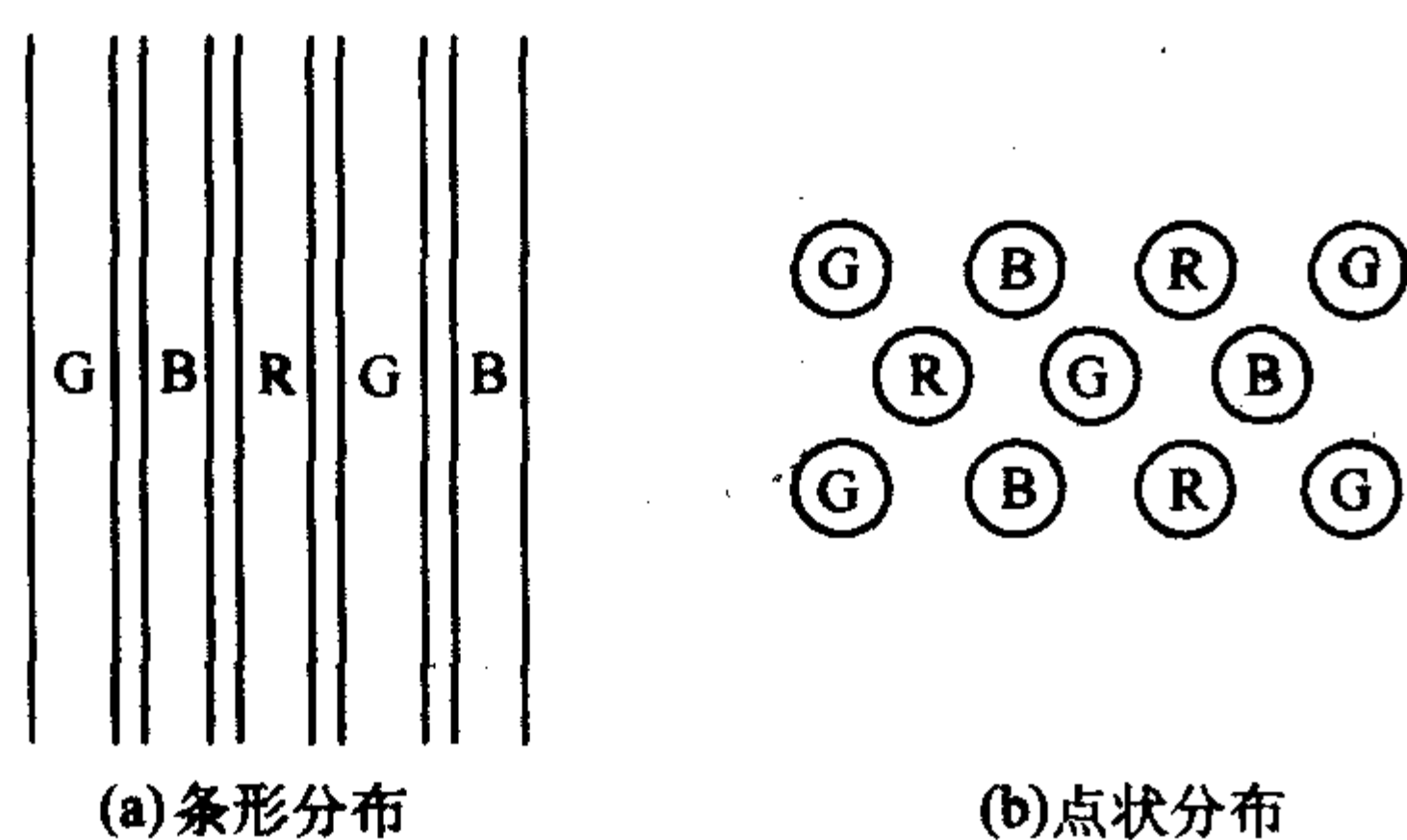


图 9.1-25 着色荧光粉构成的嵌层屏

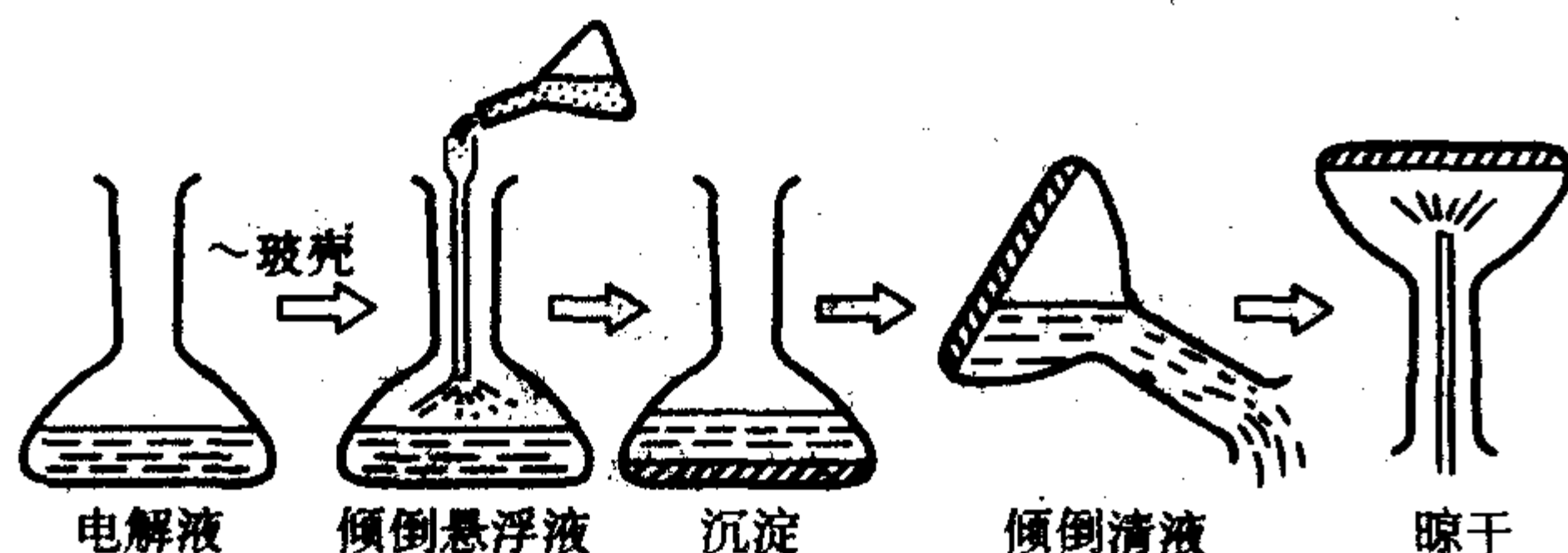


图 9.1-26 沉淀法的工序

3) 增加转速以在玻璃屏内表面得到预定的膜厚。旋转被抛出的浆料可以回收。用红外射线将膜烘干。

4) 在屏上安置荫罩，然后在曝光机上用紫外光曝光。光源置放的位置对应于 CRT 管中电子轨迹的偏转中心，光源上安有一个校正透镜，使光线能模拟 CRT 中的电子轨迹。由于被曝光图案的尺寸与曝光量有关，所以在光源上还有一块调光板，使屏上各处的光亮度分布均匀以满足要求。

5) 曝光后，用热显影液喷向涂覆层，将未曝光处的荧光粉冲洗掉。

在上述工艺过程中，PVA-重铬酸盐系统是一种负性光刻胶。浆料法就是应用荫罩作为光学模板的光刻法。在浆料法与其他光刻过程之间唯一不同的是，其荫罩不能用于其他的玻璃屏。而一般光刻中，光学模板可以多次重复用于许多衬底，以产生相同的图案。

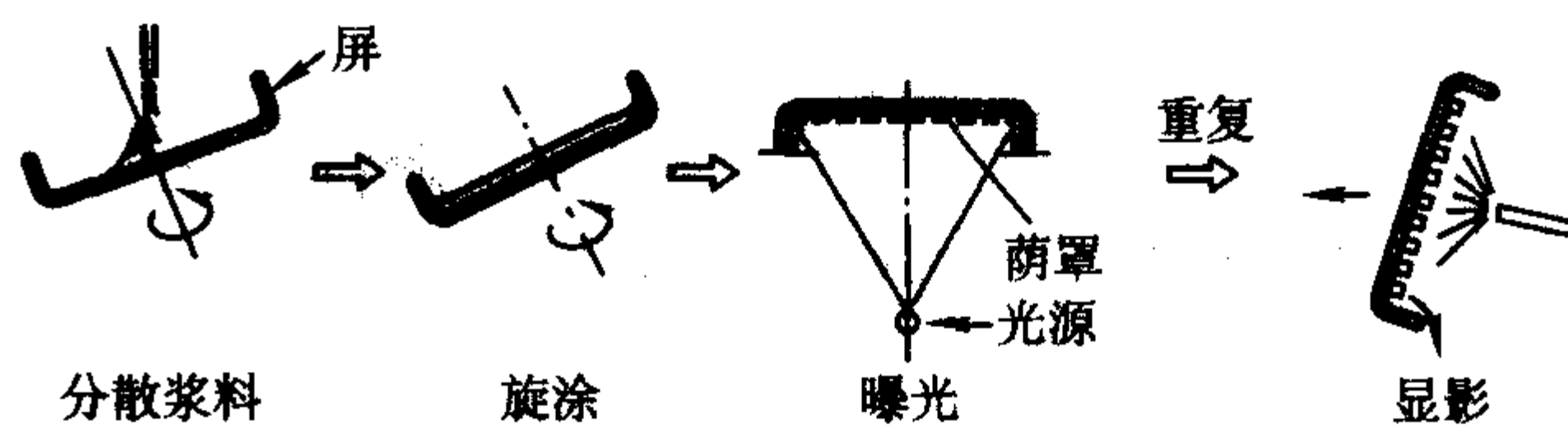


图 9.1-27 浆料法的工艺过程

### (3) 吹撒法 (又称干法)

在吹撒法中，在旋涂机上将 PVA-重铬酸盐的混合水溶液涂覆在屏玻璃上，在膜未干前将荧光粉直接吹撒在 PVA 薄膜上，荧光粉就吸附在屏上。其余的工序就完全与浆料法中一样。此法的优点有两个：

- 1) 荧光粉是干粉，与光敏液是分开的，所以免去了配制荧光粉悬浮液时复杂的混合和控制工艺。
- 2) 可以使用大颗粒的荧光粉，而大颗粒在悬浮液中是不能存在的，因为它们会很快沉淀下来。

荧光粉层的厚度决定于膜厚、干燥温度以及所撒的荧光粉总量。

### (4) 光敏变黏法



此法也用于制造嵌镶屏，只是以光敏变黏胶代替普通的光敏材料。只在紫外射线辐照下，光敏变黏胶才变黏。光敏变黏胶的水溶液是由重氮基双盐溶解在水溶性聚合物溶液中制成。在旋涂机上将光敏膜涂覆在玻璃屏上，通过荫罩对膜用紫外线曝光，被曝光处的膜发黏。将荧光粉粒直接抖撒在已被曝光的膜上，然后，用气流吹去落在未被曝光处的荧光粉，这相当于显影过程。重复上述过程几次，便可以制成嵌镶屏。

因为曝光时膜中不含荧光粉，用此法可以获得高分辨力的图案。如果膜中含有荧光粉，就会对入射的紫外光散射，造成图案中的线条模糊。

从CRT问世以来屏的涂覆工艺地改进一直在进行着，这不只是为了提高屏的性能，也是为了革新流水线的工艺过程，下面讨论的一些新的涂屏概念可能并不适用于CRT或大生产，是否适用，还需今后的实践，但是可以开拓思路。

#### (5) 印刷法

将荧光粉粒与某些有机媒液混合制成“荧光粉油墨”，用丝网印刷法将荧光粉印到基板上，丝网上有一层“油墨”阻挡层，使得印到基板上的荧光粉图案是设计所要求的。印刷法用于粉末电致发光屏和真空荧光显示管的制造，早期也曾用于彩色电视管的制造。

#### (6) 电泳法

将荧光粉颗粒悬浮在合适的液体介质中，由于离子有选择地吸附在颗粒表面会形成具有电泳现象特征的双电荷层，产生一个电位分布，在直流电压作用下，会产生粒子的迁移。选择合适的离子类型和其浓度，荧光粉颗粒可以均匀地沉积在阴极或阳极上。用导电玻璃作为衬底。这种方法特别适用于制备高填充密度的均匀屏。由于静电力远大于重力，所以电泳法可以快速地将荧光粉颗粒沉淀在衬底上。由于在电极（即衬底）表面发生电渗现象，可将在颗粒之间空间中的液体介质从已不动的荧光粉颗粒层中挤出。

#### (7) 电子照相法

此法的工作原理与一次成像机工作原理类同。光敏面是一层光电导薄膜（PEC），预先涂覆在屏玻璃上。先使其均匀地充上电荷，通过光学模板对其曝光，被曝光处的光电导材料导电，即该处电荷被释放，于是在PEC形成一个静电潜像。将荷同种电荷的荧光粉撒上，无电荷处由于静电感应会吸附荧光粉，于是就形成荧光粉图案，此法对嵌镶屏的制造很合适。但是要解决三个技术问题：

- 1) 寻找一种高透明度的光电导材料。
- 2) 如何使荧光粉颗粒充上静电。
- 3) 如何将荷电的荧光粉颗粒牢固地粘附在屏玻璃上。

### 3.5.3 荧光粉的分散特性和附着强度

#### (1) 对荧光屏的要求

对荧光屏的要求是：表面光滑无斑点、污点；全屏均匀；粉填充密度高；与基板有一个合适的附着力。依靠在CRT和荧光灯大生产中积累起来的经验，已经能生产上述高质量荧光屏。

#### (2) 荧光屏生产的环境条件

荧光屏中的斑点和污点的起因有：荧光粉或悬浊液中的外表物、超正常的大颗粒荧光粉或荧光粉的聚集；玻璃衬底受污染。对于ZnS型荧光粉，有时空气中的污染物（主要是铜）会污染部分荧光屏，改变其发光颜色。为了防止上述缺陷生成，CRT制屏工艺通常在洁净室中完成。

生产出好的荧光屏需用高稳定性的荧光粉悬浊液，因为后者在生产中是重复使用，有时同一桶悬浊液会使用数天。在长时间重复使用过程中，水溶性浆料由于黏度和pH值变化使粒子大小分布和成分改变，造成荧光屏产生针孔或开裂。有时，水中或空气中的细菌进入荧光粉浆料也会产生此

类缺陷。

#### (3) 分散

制备具有高填充密度、无不规则物和污物的荧光屏需要粉粒高度分散、无聚集现象的浆料。应尽量避免使用机械分散方法（例如硬性研磨、裂碎等），因为这会使荧光粉的发光亮度下降。要求在荧光粉生产的灼烧（即固态反应）过程中，粒子间的烧结尽量少。因此，要注意选用分散性好的粉末状原材料、优化灼烧条件（例如，时间、温度、气氛、原材料的量、用于晶体生产的助熔剂的品种和数量以及偏离化学比的值等）。为了获得合格的荧光粉，在灼烧后需要用水或酸清洗荧光粉；在液体中将颗粒大小分类；轻量级的球磨、将胶状粒子沉积在荧光粉粒子表面；重复筛选。

浆料的分散度决定于粒子在液体中的润湿性和作用在粒子间的力。随着粒子尺寸的减少，由于润湿性减小，以及如重力、搅动力这类外力也变小而弱于粒子间的吸引力，使粒子趋向于聚集。为了增加润湿性，通常对粒子表面进行沉积有机或无机活性剂或用胶状物处理。

粒子间的范德瓦耳吸引力和静电斥力影响着粒子在液体中的分散性。例如，未作表面处理的ZnS粒子在水中由于强烈的范德瓦耳吸引力而聚集。将焦磷酸盐离子加到浆料中，当浓度达到在粒子表面吸附的焦磷酸盐离子形成一个单分子层时，聚集现象突然消失，其原因是离子间的静电斥力克服了粒子间的范德瓦耳吸引力。换言之，粒子是分散，还是聚集，取决于与粒子荷电量相对应的Z电位是处于某一阈值之上，还是之下，如图9.1-28所示。对于 $Y_2O_3S$ 也有当Z电位增加，分散度改善的实验。当pH值偏离粒子等电性点时，水中粒子上的电荷便产生。在单色CRT中用沉淀法制荧光屏时，由于作为悬浮媒介的硅酸钾溶液的pH值高于几乎所有荧光粉的等电性点，粒子的分散性通常是好的。在浆料法中，吸附在粒子上的表面活性剂，由于在荧光粉粒子上产生电荷，加上增加了润湿性，有利于粒子的分散度。

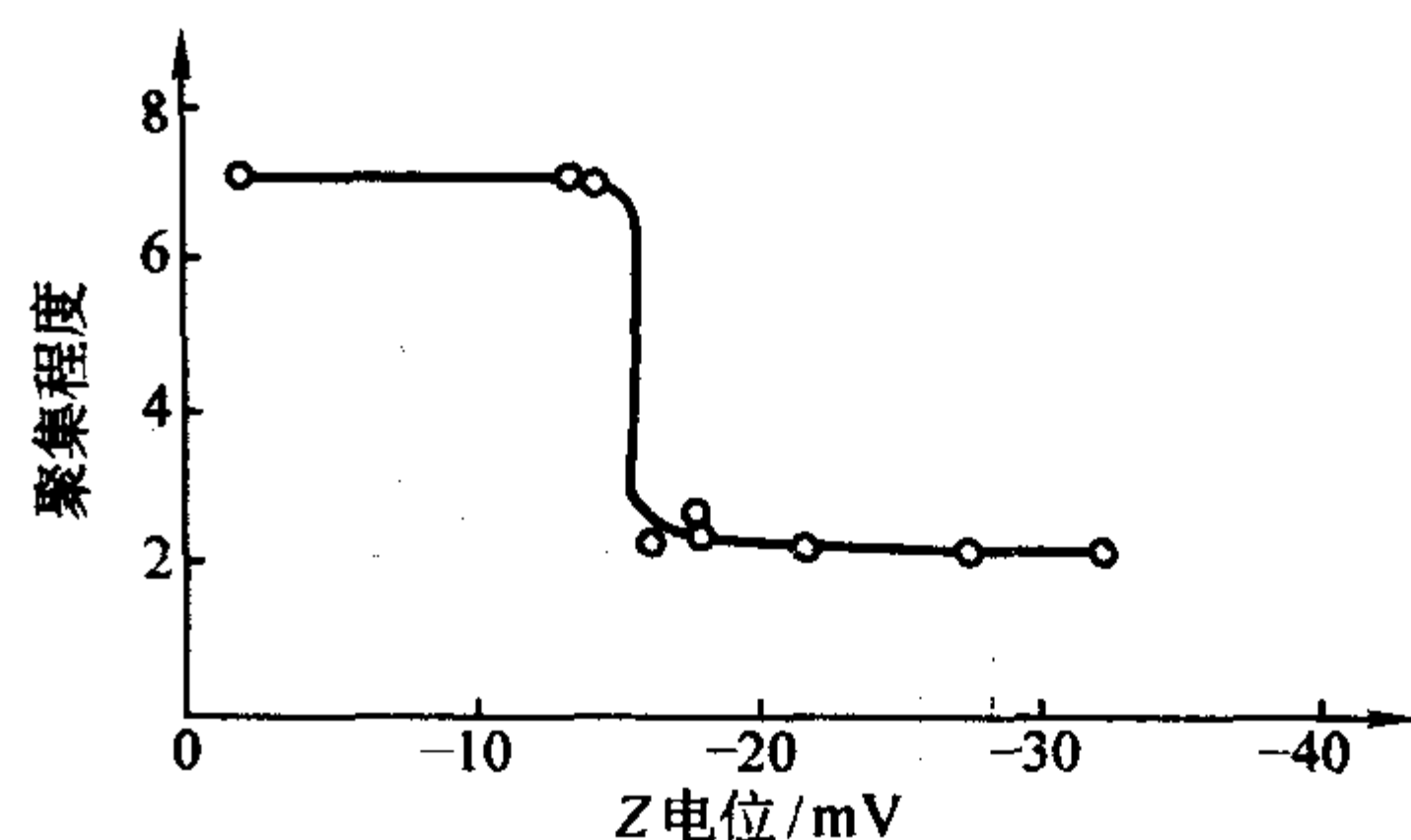


图 9.1-28 ZnS 荧光粉的聚集程度是 Z 电位的函数

评价浆料分散性的方法有下列三种：

- 1) 基于与粒子大小有关的量，如在液体中粒子大小的分布、粒子的平均大小等。
- 2) 采用粒子大小及分布相同的荧光粉原料配成各种浆料后，测量它们的沉积量和沉积速度。
- 3) 浆料沉淀后，在荧光屏上荧光粉分布的均匀性，在大生产中是采用目测法，检查屏的厚度、平整度和均匀性。

#### (4) 附着强度

单色 CRT 荧光屏上的荧光粉颗粒之间以及颗粒与玻璃基板之间应该具有足够的附着强度。作用在颗粒之间以及颗粒与基板之间的力是范德瓦耳和静电力，还有液体的界面张力，它们形成的附着力，是随接触点数而增大的。当颗粒变小或具有平面形状，外部的重力和反附着的机械力便变弱。荧光屏填充密度大，即小颗粒充满粒子层中的空缺时，附着力增大。此外，在器件进行烘烤过程中，小粒子趋向于与其他粒子或基板烧结在一起，结果是附着强度大增，即小颗粒荧光粉具有高的吸附强度。



检查单色 CRT 荧光屏的荧光粉在水溶液中的附着强度(湿附着强度)的方法是用一个小喷嘴,以恒压的水流喷射荧光屏,观察被移去荧光粉的面积。该面积越大,表示附着强度越低。附着强度是沉淀液中硅酸钾和作为电解质钡盐浓度的函数,如图 9.1-29 所示。在一定浓度组合区域内可以获得强的附着强度。荧光屏干燥后,其干附着强度随沉淀液中硅酸钾浓度增加而变大。实际中,沉淀液中的组分选择得使干、湿附着强度都足够大。

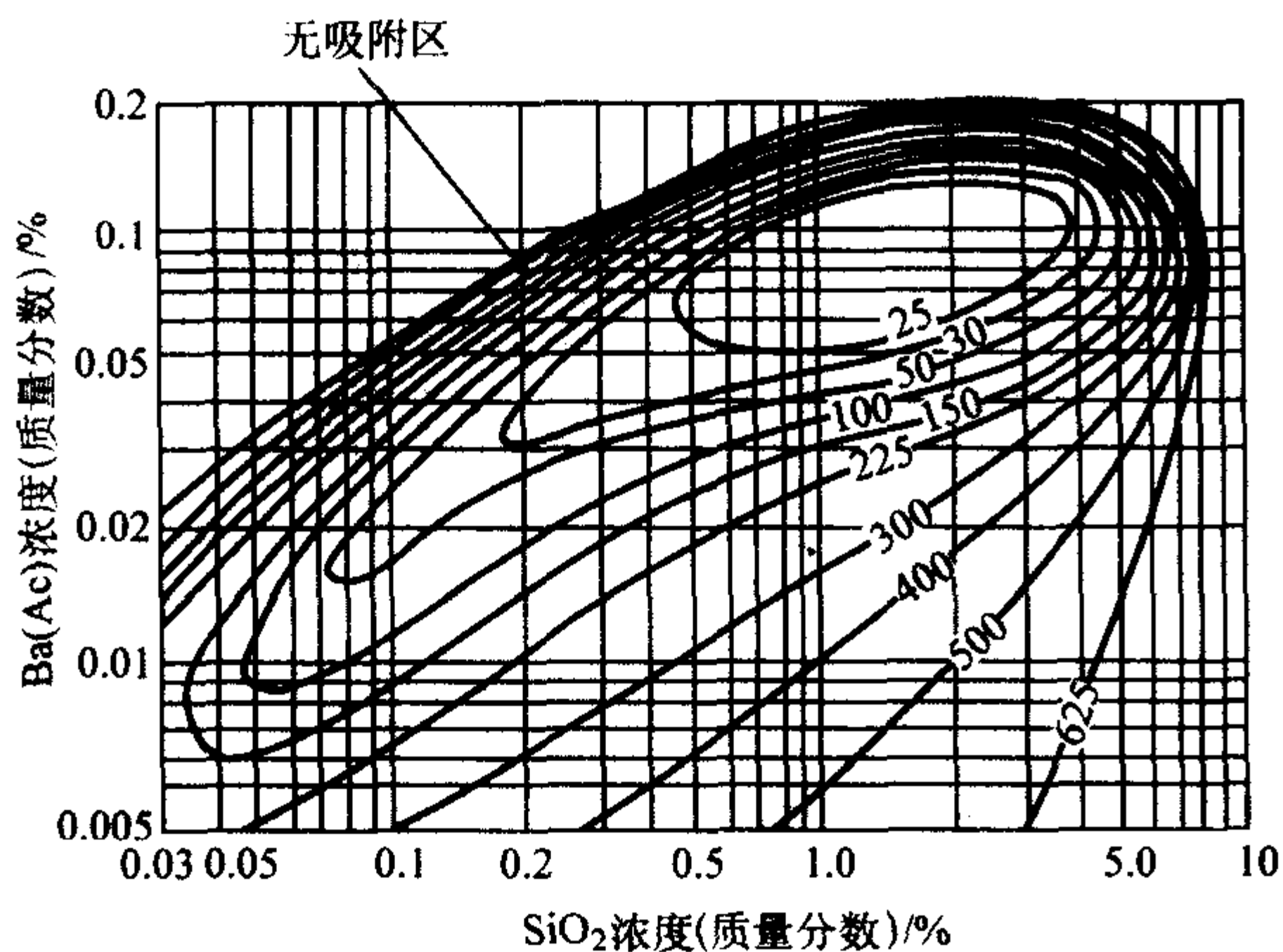


图 9.1-29 P4 荧光粉的等附着强度线

在 CRT 中,彩色荧光屏由红、绿、蓝粉点或粉条组成,是用光刻工艺按绿、蓝、红或蓝、绿、红分三次完成。其工序如下:沉积一种光敏荧光粉浆料、干燥、通过荫罩用紫外光曝光,使相应的粉条(点)硬化、显影。最后一步是用水冲去未曝光区未被硬化的荧光粉层。

光敏浆料是一种悬浊液,其组成为:分散在聚乙烯醇(PVA)水溶液中的荧光粉、二色性化合物(通常是重铬酸氨(ADC))、表面活性剂以及其他附加剂。高压水银灯产生的紫外射线使  $\text{Cr}^{6+}$  还原为  $\text{Cr}^{3+}$ ,在这过程中  $\text{Cr}^{3+}$  与 PVA 发生交联固化反应,形成不溶于水的 PVA 网络。

在曝光时,紫外射线入射荧光粉层的深度是影响荧光粉层对基板附着强度的一个重要因素,因为在层内紧靠玻璃基板的部分和紧靠层表面的部分硬化充分。在粒子大小分布中,小粒子比例越高,对光散射大,会减少入射深度,所以有一个最佳的荧光粉粒子分布使附着力最大。

对面板玻璃用 PVA 膜进行预涂覆后,由于玻璃的硅醇基和 PVA 之间形成了酯类键,增加了附着强度。预涂膜还会将曝光时的穿过荧光膜的紫外射线大部分(80%以上)反射回来,增强了玻璃界面处的光固化反应,提高了荧光粉的附着强度。预涂膜在屏干燥和显影过程中还可起释放应力的作用,使成品率提高。

## 4 阴极射线管用荧光粉

### 4.1 阴极射线管的结构和原理

阴极射线管(CRT),又称布劳恩(Braun)管,其典型结构如图 9.1-30 所示。玻璃真空外壳由管颈、锥体和面板组成。面板内表面上是荧光层,产生电子束的电子枪在管颈内,电子束偏转器置于管颈与锥体之间。电偏转板放在管颈内,而磁偏转线圈放在管颈外。

加热灯丝,使阴极发热,产生热发射电子,发射的热电子受施加在栅极和阳极上电压控制,成电子束。第一栅是控制束流强度的控制栅,调节第一栅与第二栅之间的电压,会形成束的最小截面,又称交叉点。交叉点等效为几何光学中

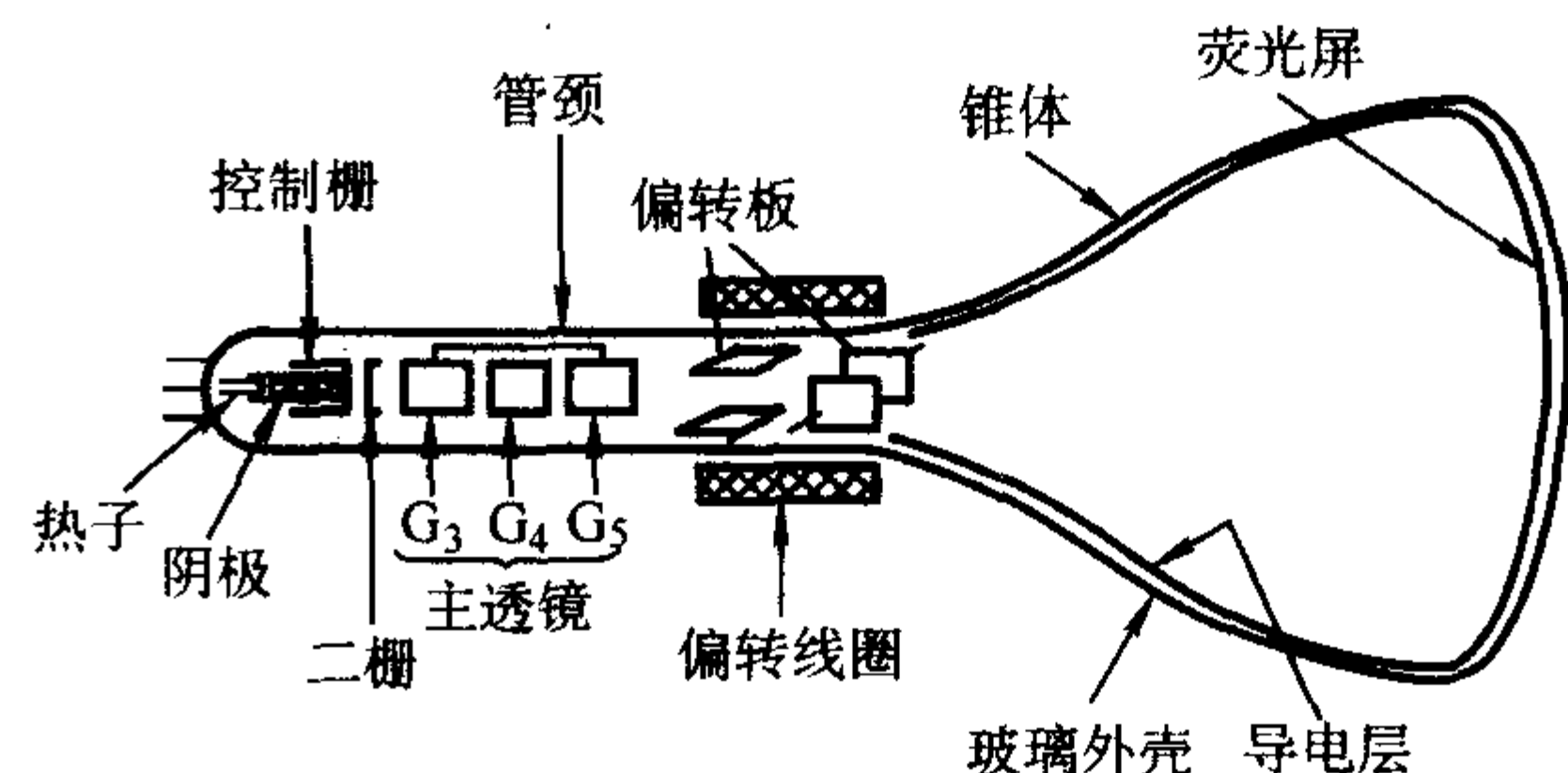


图 9.1-30 CRT 的结构图

的物点,在经过主透镜后成像于荧光屏上。因此,交叉点的质量决定了荧光屏上图像的质量。在第二栅与第三栅之间的高电场,将电子束加速,起预聚焦透镜作用,可以减少电子束的发散角。

主透镜有两种:静电聚焦透镜与电磁聚焦透镜。静电聚焦主透镜用于商用 CRT,分为双电位聚焦(BPF)和单电位聚焦(UPF)电子枪两种,如图 9.1-31 所示。

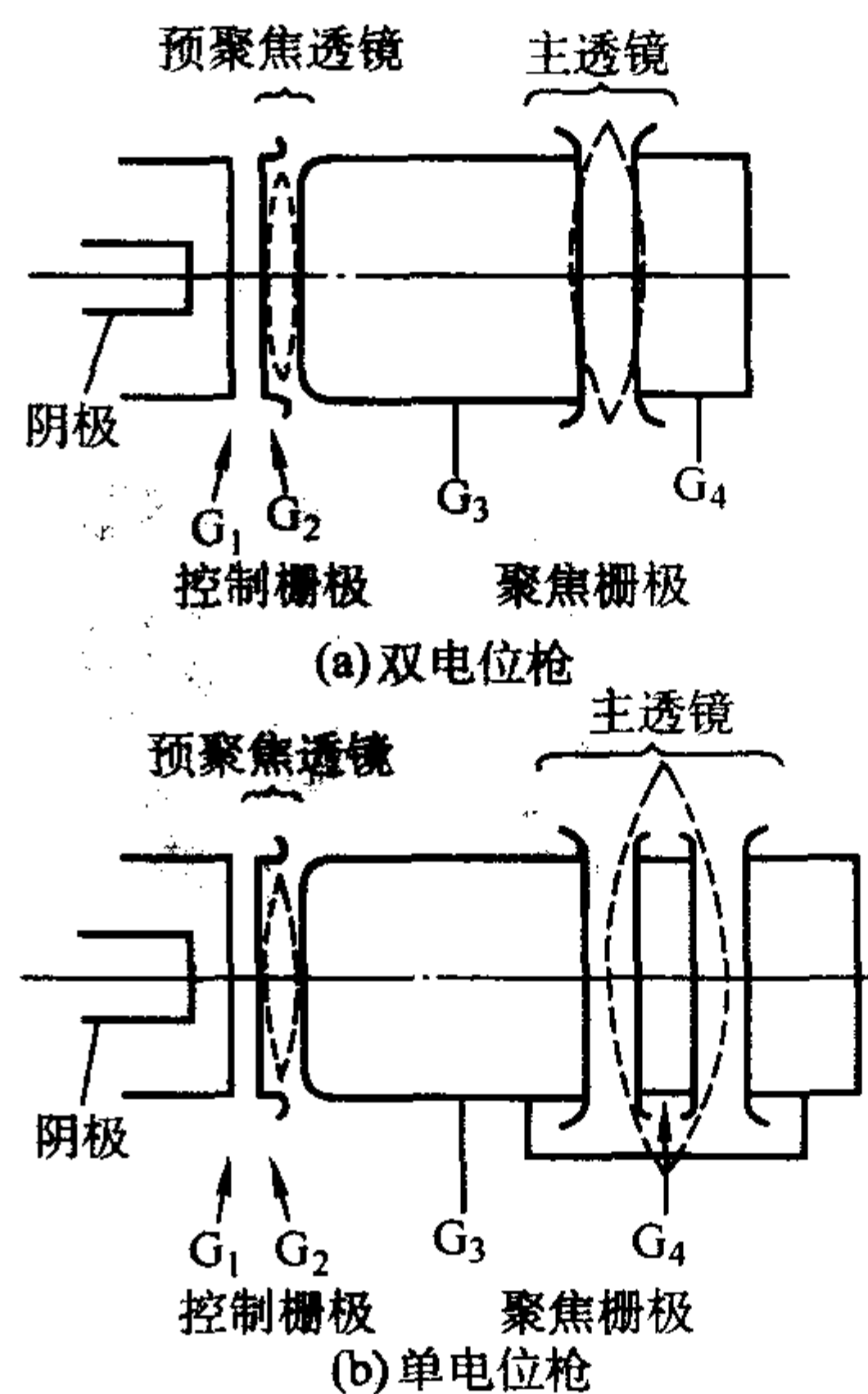


图 9.1-31 双电位枪和单电位枪示意图

在 BPF 型电子枪中,  $10^3 \sim 10^4$  V 电压施加在第四栅上,而在第三栅上施加的电压为上述电压的 20%。在 UPF 型电子枪中,第三栅和第五栅上施加相同的高压,而第四栅为零电位。电子枪的设计原则是在荧光屏上获得尽可能锐的束斑。还有一些多级会聚型电子枪。

在电磁聚焦中,高电压施加在第三栅上,而放在管颈外的线圈或永久磁环代替了聚焦栅极,对电子束聚焦。因为磁线圈置在管颈外,其有效透镜的直径比静电聚焦的大。透镜的直径越大,球差越小,因此在屏上将会形成更细的束斑。磁聚焦的缺点是不能用于彩色 CRT 中,因为磁场会使三条电子束产生旋转运动。

偏转电子束既可以用静电场,也可以用磁场。静电偏转时使用两对板实现水平和垂直方向的偏转(见图 9.1-30)。静电偏转的主要缺点是偏转灵敏度低,因而难以实现大的偏转,但其优点是不需偏转功率,同时由于偏转板的电感很小,所以可以工作于高频。在电磁偏转时,使用偏转线圈,可较易地实现大偏转,使 CRT 变短。几乎所有显示图像的 CRT 都采用电磁偏转。因为线圈电感大,所以磁偏转的高频响应比静电偏转的差。

CRT 中的荧光粉一般都是绝缘体,当受电子束辐照时,会荷电。如其二次电子发射系数小于 1 时,则积累电荷,屏



相对于阴极的电位便降低, 会干扰电子束轨迹使屏上图像畸变。此外, 阴极产生的离子会轰击屏, 使荧光粉“灼伤”, 从而使发光强度下降。为了避免上述现象的产生, 在 CRT 的屏上都真空蒸发一层铝膜。铝层还可以将荧光粉发出的背向观众的光全部反射回来朝向观众, 使光强增加 140%。

## 4.2 彩色 CRT

在彩色 CRT 中, 采用三条电子束分别轰击三种原色(红、绿、蓝)荧光粉。三条电子束的强度可以分别独立地控制, 即三种原色荧光粉的发光强度可以分别独立地控制, 从而实现各种彩色。在三束彩色 CRT 中, 电子枪的排列有两种方式:  $\Delta$  式和一列式。图 9.1-32 示出了电子枪、选色板(即荫罩)和荧光粉条(点)三者之间的相对几何关系。荫罩中开孔的形状有槽形、圆孔形和条形。图 9.1-33 示出了三种荫罩开孔形状及其相对应的荧光粉条(点)形状。荫罩上每一个开孔都与三条荧光粉相对应, 保证受红、蓝、绿视频信号控制的电子枪产生的电子束分别只轰击相对应的荧光粉条(点)。老式的彩色 CRT 是三枪三束的, 即每一条电子束都由一把独立的电子枪产生的, 三把电子枪的排列呈  $\Delta$  形。这类 CRT 的调整十分复杂。现代彩色 CRT 采用精密一字形一体化电子枪, 简称单枪三束, 三束成一字形排列。三束的阴极是独立的, 第一栅公用, 聚集透镜也公用, 透镜的

直径大, 在屏上就形成亮而光锐的像。显然, 在单枪三束彩色 CRT 中只能采用阴极调制, 即将第一栅置为零电位, 而在各个阴极上采用正电位的视频信号进行调制。

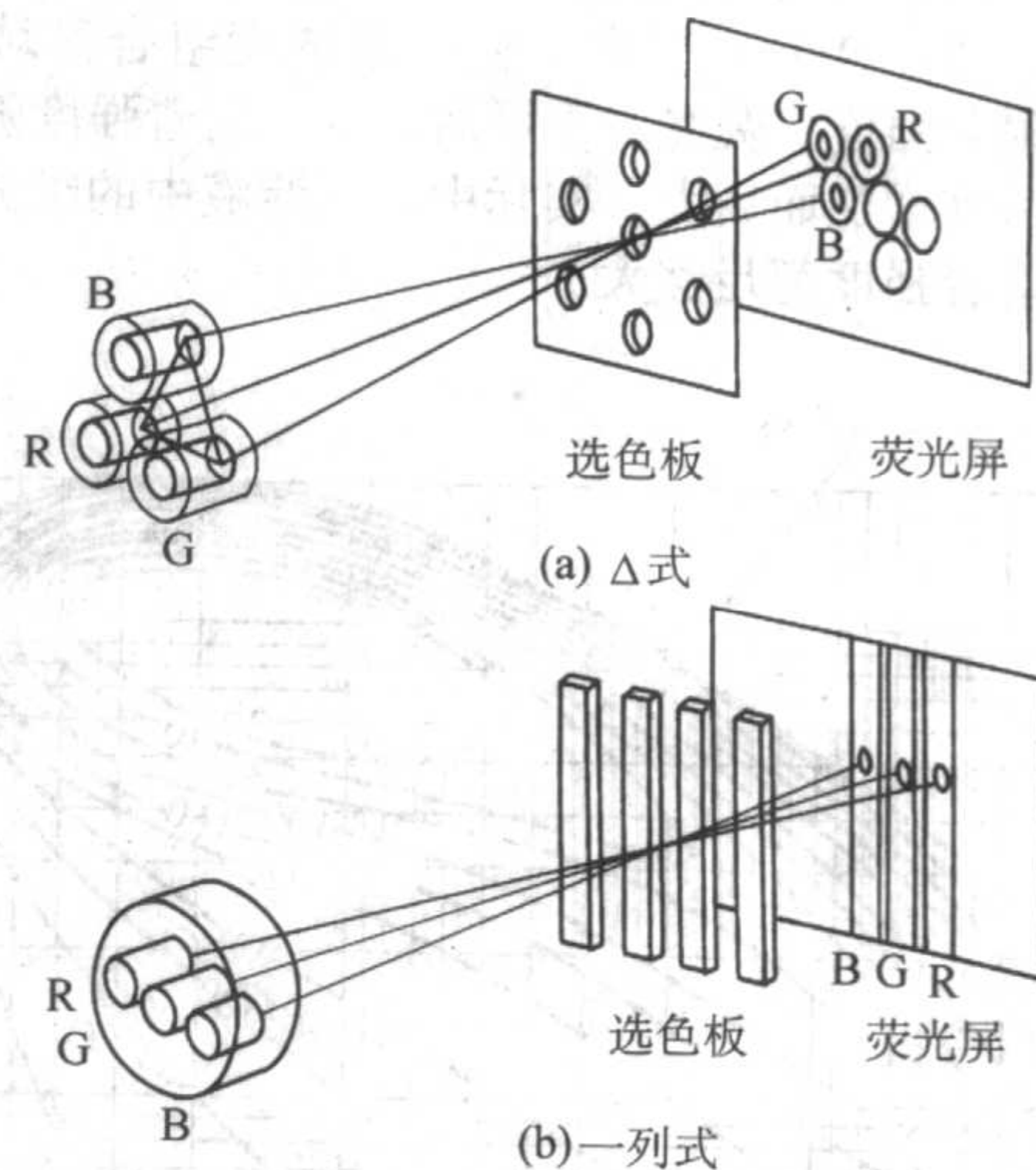


图 9.1-32 彩色 CRT 中电子枪、荫罩和荧光粉之间的几何关系

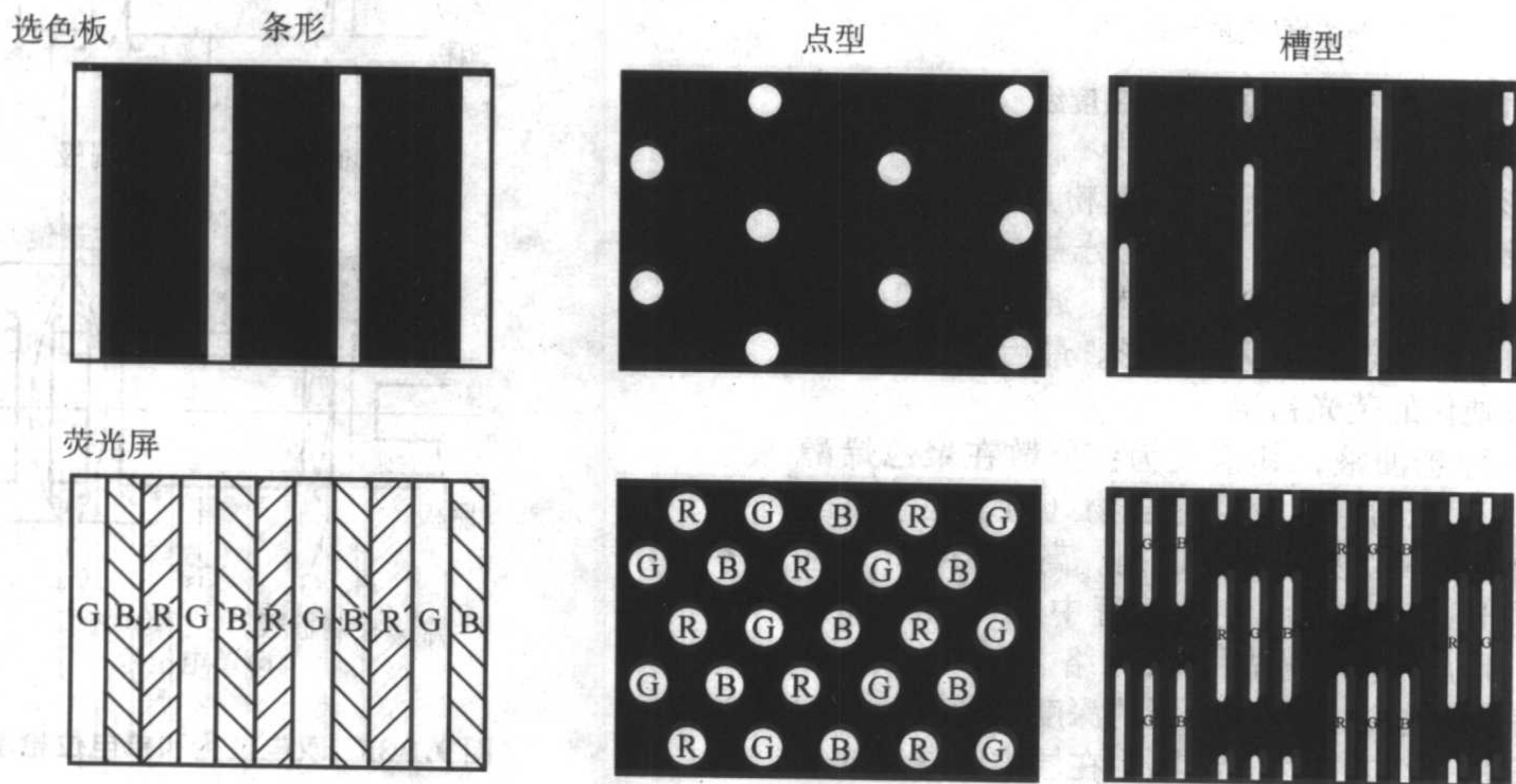


图 9.1-33 荫罩及其相对应的荧光粉条(点)

一般彩色 CRT 采用 4:3 的屏, 在高分辨力的大屏中则已采用宽高比为 16:9 的屏。为了提高显示屏的对比度, 采用黑底技术, 即将荧光粉条(点)之间的面积涂上石墨, 以减少对外光的反射。另一个提高显示屏对比度的方法是将红、蓝荧光粉颗粒外层涂上相应的红、蓝染料。

## 4.3 示波用 CRT

CRT 当用作观察电信号波形的仪器时, 被称为示波管。其基本结构与单色 CRT 相似, 但是对电子光学设计要求高。与普通显像管相比, 示波管需要更好的偏转灵敏度、线性和高频响应。显然, 示波管只能采用静电偏转, 当欲显示的电信号频率超过 1 GHz 时, 偏转板的电容变得不可容忍, 偏转板转变为螺旋形的行波传输线, 这种示波管被称为行波示波管。显示高频信号时, 电子束轰击荧光屏的时间很短, 所以亮度很低。在行波示波管里, 电子束先轰击一块微通道板, 再由微通道板将电子束倍增与加速, 然后再去轰击置于微通道板出口处的荧光粉。

## 4.4 其他类型 CRT

1) 储存管 现代的示波器有些具有数字记忆功能, 这

时最好使用储存管, 如图 9.1-34 所示, 称为直观储存管。写入电子枪受电信号调制, 轰击一块二次发射系数大于 1 的栅状介质靶, 于是被轰击处荷正电, 即电位升高, 升高电位值与束流大小, 也即与调制电信号幅度大小成正比。阅读枪以均匀束辐照整个介质靶, 后者对束流起调制极作用, 于是在

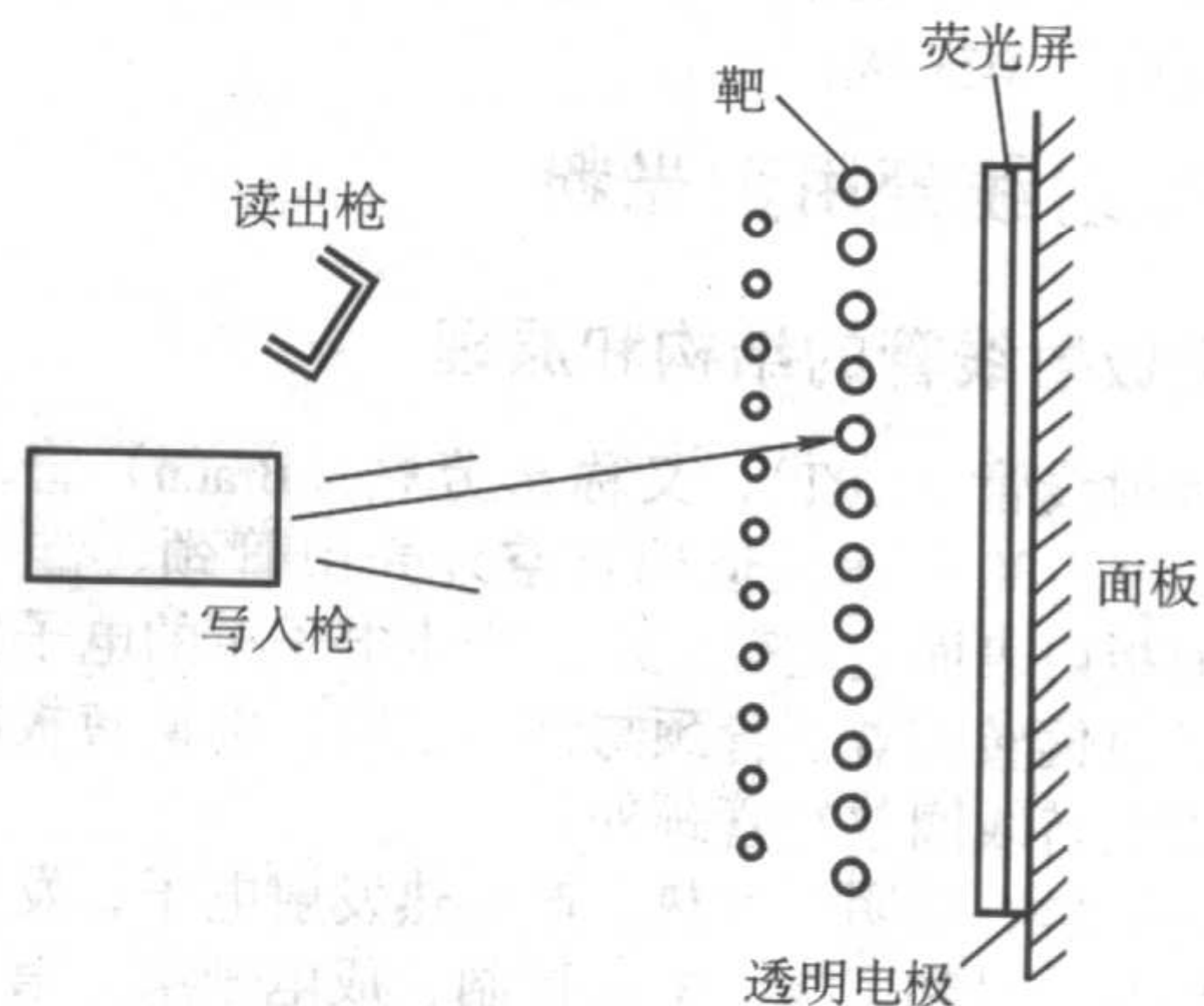


图 9.1-34 直观储存管



荧光屏上可长期显示由写入枪记录在介质靶上的曲线或图像。

但是随着软件的发展,数字处理技术(例如均值处理、峰值检波、快速傅里叶变换等)的进步,现在已经完全可以用一个图像用户界面来完成对被观察图像的存储。

2) 雷达显示管 为了在一个显示屏上同时显示目标的方位角和距离,使用平面位置显示器(plan position indicator, PPI)。从雷达发射器发射的脉冲与返回脉冲之间的延时正比于天线到目标的距离。返回脉冲被放大,并施加在CRT的栅极上调制束流强度。因为与雷达天线同步旋转的电子旋转周期相当长,为了在一个旋转周期内仍保持图像,需要采用长余辉荧光粉。近年来数字技术已替换了使用长余辉荧光粉的CRT。在航空应用中,已开发出计算机控制的屏尺寸为20 in × 20 in、全彩色、像素数达2 048 × 2 048的CRT。

3) 飞点扫描管 这类CRT用于将胶片中的图像转变为可以再显的电信号。CRT必须具有细小的束斑,并且荧光粉的余辉很短( $< 10^{-7}$  s)。CRT产生的细小的扫描光通过彩色胶片后被光敏检测器变成正比于光强的电信号,于是便得到了可以再现图像的电信号。

4) 显示管 显示管用于计算机终端显示字符、数字和图案。与电视用的CRT相比较要求更高的分辨力。例如,14英寸高分辨力的彩色显示管荧光粉节距只有0.2~0.3 mm,而普通CRT中节距则为0.6 mm。因此,要求显示管中荧光粉的颗粒大小分布必须是最优化的。

将荧光屏分层,层之间用介质层隔开,电子束进入荧光粉层的深度由加速电压控制:当加速电压低时,电子只被第一层荧光粉所吸收,屏发出第一层荧光粉受激励时的光;当加速电压高时,电子束穿过第一层后被第二层所吸收,这时屏发出两层荧光粉受激励时的混合色,称这类实现多色显示的CRT为束渗透管。

有的荧光粉的发光强度始终与束流密度成正比,有的则在电流密度达到一定值后发光强度达到饱和。将这两类荧光粉混合后制成荧光屏,则就可以利用束流密度大小束实现不同颜色显示。这类CRT的特点是分辨力高,因为可以不使用选色挡板,但是其能重现的彩色范围是很有限的。

5) 投影管 每只投影管的结构与单色显像管一样。将三只分别发红、绿、蓝颜色屏的投影管组合在一起,将它们产生的单色像用光学透镜放大后投射到大屏幕上,便是CRT背投或前投。对投影管的特殊要求是电子束在大电流下必须很细,并且显示的图像畸变要小。荧光屏受高能量密度电子束轰击,发热量大,必须采用气冷或液冷。现在常用的是液冷,冷却液采用特殊配方,要求其折射率与光学透镜的折射率相配。对用于投影管的荧光粉的特殊要求是:在大电流密度下发光强度不饱和,并且在长期高功率电子束密度轰击下能稳定地工作。

#### 4.5 CRT对荧光粉的一般要求

1) 较低的蒸气压及易于去气性 CRT中的电子束是在真空中工作的,因此用于CRT的荧光粉也必须能适应真空环境,即要求其在真空中不分解,并且蒸气压足够低,否则会使阴极中毒、使电子的自由程降到不能允许的程度、产生的离子轰击荧光粉使发光能力下降。一般荧光粉都是无机质,在CRT应用的温度下具有足够低的蒸气压。例如CRT中最常用的ZnS荧光粉在800℃时,饱和蒸气压只有 $10^{-7}$  Pa。

荧光粉层具有较大的内外表面积,吸附有大量气体,但是排气工艺过程中的烘烤温度并不能使吸附在荧光粉层上的气体都去掉,因此CRT在出厂前有光栅老炼工艺,以加速气体解吸,尽早达到稳定工作状态。出厂后日常使用中的出气则靠CRT中强大的吸气剂将不断解吸的气体除去。

2) 阴极射线激励发光效率要高 表示发光效率有量子效率、功率效率和流明效力三种,在工业界常用流明效力,单位是每瓦流明数(lm/W),因为流明这个量中已计及了人眼的视觉灵敏度曲线的影响。

CRT用荧光粉的高流明效力是其在众多显示器评比中保持有较高功率利用率的主要原因。如发浅绿到黄光的(50ZnS+50CdS):0.01Ag的流明效率为100 lm/W;发浅蓝光的ZnS:0.008% Ag的流明效力为18.5 lm/W;发浅红光的(20ZnS+80CdS):0.01Ag的流明效力为9.4 lm/W。

3) 余辉要适当 余辉时间一般取电子束停止照射后,光输出衰减到初始值的1/10或1/100所经历的时间。

阴极射线荧光粉按余辉时间的长短分成:

极长余辉时间(10%,  $> 1$  s)荧光粉,用于雷达显示;

长余辉时间(10%, 0.1~1 s)荧光粉,用于雷达显示;

中余辉时间(10%, 1~100 ms)荧光粉,用于示波显示;

中短余辉时间(10%, 10  $\mu$ s~1 ms)荧光粉,用于彩色显像管;

短余辉时间(10%, 小于1~10  $\mu$ s)荧光粉,用于摄像记录和示波显示;

超短余辉时间(10%,  $< 1$   $\mu$ s)荧光粉,用于飞点扫描管。

余辉衰减曲线呈现指数型或双曲线型,如发光机理属发光中心离子能级跃迁,则衰减过程为指数型,不受温度影响。属于这种类型的荧光粉有 $Y_2O_3:S:Eu$ 、 $Zn_2SiO_4:Mn$ 、 $CaWO_4$ 等;若发光机理为发光中心的电子-空穴对的复合,则衰减过程为双曲线型,属于这类型的荧光粉有ZnS及CdS等。

余辉曲线的衰减与照射强度无关,基本取决于基质和激活剂的离子种类。为了适应于人眼的频率响应特性,家用电视要求20~30 ms以下的中短余辉。对于显示管,由于长时间监视静止图像的使用条件,画面的闪烁会使人眼易于疲劳,因此一般要求50ms至数百毫秒的长余辉。不仅如此,对于三基色荧光粉的余辉特性要求基本一致。例如一个作自由落体的白色小球,由于红粉的余辉时间稍长,会在运动的小白球后面产生一个红色拖尾。为此,有时需要特意引入与发光中心相对应的猝灭剂(如Ni、Co等),适当抑制发光效率,以满足对余辉的要求。

4) 根据使用目的,选择发光色 在发展及选择某一种发光材料时,必须考虑这种发光材料采用何种探测器。如用照像乳剂,则灵敏度必须大多在频谱的短波部分;若用光电管,则灵敏度应根据使用的光电阴极及可能装有的调节滤色片;如果是人眼直接观看的直观式管子,如示波器、雷达指示管或单色的显示管,则常将屏幕的发光色选择在入眼视觉曲线最大值(555 nm)附近的黄、绿色,此时人眼有最大的视觉灵敏度。

在黑白显像管中,为了获得基准白色,常将两种互为补色的荧光粉按一定比例混合得到“白色的”感受,也可采用含有多种激活剂的单一发光材料,由于多种的激活,相应地产生多种互补的最大谱带,获得优良的近于白色的发射,例如(Zn,Cd)S:Ag,Au,Al,即为单色的发白光的黑白管粉。

电视用荧光粉种类很多,但人们最关心的是彩色显像管用荧光粉,其理由不仅是因为彩色电视直接作用于千千万万人的眼睛,而且一般地,彩色显像管用的荧光粉也是最好的荧光粉。目前全世界CPT和CDT的年产量已达到2.1亿只,彩色荧光粉的年产量也超过4 000 t。

由于不懈的努力,在短短三十多年时间里,彩色电视用荧光粉更新了四代(蓝粉除外),发光效率大大提高。目前亮度最高的荧光粉有如下几种:



绿粉：①ZnS:Cu,Au,Al；②70%ZnS:Cu,Al+30%ZnS: Au,Al；③(Zn,Cd)S:Cu,Al(美国等少数国家采用)。

红粉： $Y_2O_3S:Eu$ 。

蓝粉：ZnS:Ag,Cl。

5) 要求荧光粉能承受 CRT 制造中的各种工艺过程：如在氧化性气氛中能承受 430℃ 以上的加热温度和 1 h 以上的保温时间；荧光粉膜形成中各种物理和化学作用；排气过程中的烘烤；在长期真空环境下不分解等。

6) 对于电子束的激励要有足够的稳定性，即寿命要足够长。良好的发光材料，其寿命应大于管子中热阴极的寿命，这样管子的寿命才不致受到荧光屏寿命的限制。CRT 荧光屏的寿命除因电子或离子轰击而可能受到“灼伤”外，还

和残余的水汽或在管子工作时电极金属蒸发而发生的化学反应有关。许多发光物质（例如 ZnS 型荧光粉）在日光及 X-射线长时间照射下会显示出发光能力的降低。这种由于光化学作用而产生的“疲劳”多半还与荧光粉的变色相结合。此外，几乎所有发光材料的寿命，对于痕量的油脂及其他有机化合物都是非常敏感的。

荧光粉有一个库仑寿命，通常用发光效率减少到一半时的着屏电荷累积数  $C/cm^2$ （库仑/厘米<sup>2</sup>）来表示。对于一个很强的平均着屏电流（1  $\mu A/cm^2$ ），则 1  $C/cm^2$  表示约工作 300 h。表 9.1-8 中列出了几种 CRT 荧光粉的发光效率减到一半时的积分电荷（ $C/cm^2$ ）。

表 9.1-8 几种荧光粉效率减到一半时的积分电荷

| 荧光粉                    | $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ | $ZnSiO_4:Mn$ | $Y_2O_3S:Eu$ | ZnS:Ag,Cl | ZnO:Zn | $ZnMgF_2:Mn$ |
|------------------------|--------------------|--------------|--------------|-----------|--------|--------------|
| 积分电荷/ $C\cdot cm^{-2}$ | > 200              | > 100        | > 50         | 33        | 33     | 0.1          |

由表 9.1-8 中数据可知，大多数荧光粉都具有大于 1 万小时的库仑寿命，而且实际的屏平均电流要比 1  $\mu A/cm^2$  小得多。

CRT 一般工作于光栅扫描方式，每个像素的总工作时间要被屏上的总像素数除一下。例如，CRT 每工作 1 000 h，单个像素被轰击的总时间只有 30 s，对于 20 000 h 寿命的 CRT，荧光粉只工作了 10 min。以此衡量荧光粉的寿命，实在不能令人满意。

7) 对温度的敏感性要低 一般地，荧光粉的发光效率随温度上升而下降，如图 9.1-35 所示。这种下降有的是可逆的。但是如果在温度上升过程中发生了灼伤使晶格破坏、发生了不纯杂质扩散进晶格或在氧化环境下发生了氧化作用（如硫化物荧光粉在灼烧过程中）时，则发光效率下降便变成不可逆转了。

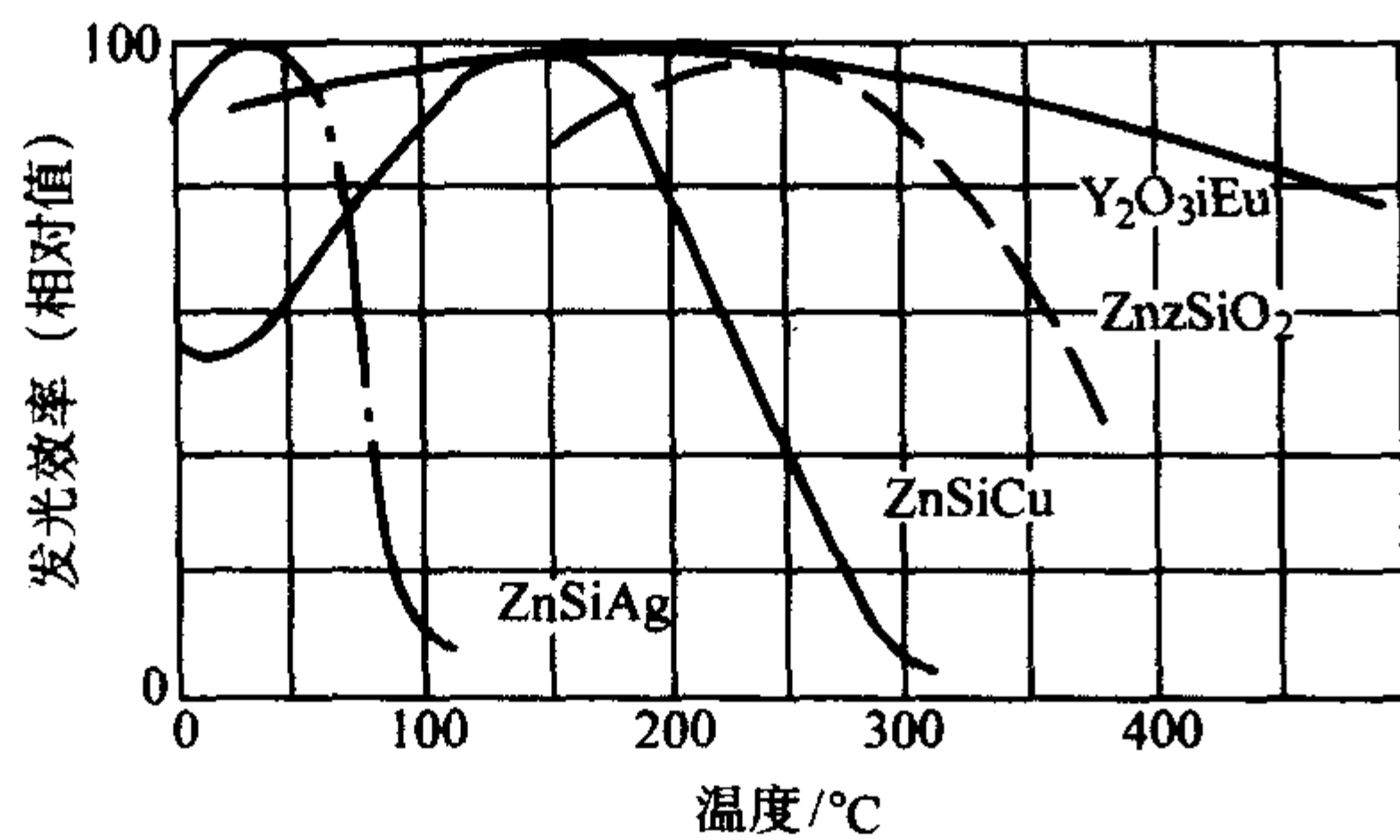


图 9.1-35 几种常用 CRT 荧光粉的发光效率与温度的关系

由图 9.1-35 可知，ZnS:Ag 发生在小于 100℃ 的较低温度；而对于 ZnS:Cu 和  $Zn_2SiO_4$ ，则发生在较高温度；这方面表现最好的材料是  $Y_2O_3:Eu$ 。

8) 其他要求 除上述一般要求外，对于不同用途的 CRT，其荧光粉还必须满足一些不同的要求。例如，亮度饱和问题，虽然许多荧光粉可得到高亮度，但亮度电平总是受限于激活中心的饱和。对于 (Zn,Cd)S:Cu（绿）荧光粉，用于一般彩色显像管时，工作于最大亮度电平时，发光效率下降 30%。当电子束连续激励同一位置时， $Zn_2SiO_4:Mn$  和 ZnS:Ag 分别从 10  $\mu A/cm^2$  和 20  $\mu A/cm^2$  开始出现电流饱和现象，而当电子束采用扫描方式激励时，ZnS:Ag 产生明显的饱和现象，但  $Zn_2SiO_4:Mn$  却几乎没有什么变化。在彩色 CRT 中，如果三基色荧光粉的电流饱和特性不一致，在电流值较大的亮度部分三色将失去色平衡，使颜色失真。硫化物的蓝、绿粉有显著的饱和倾向，但稀土类荧光粉具有非常好

的线性关系。

三基色荧光粉构成了一个颜色系统，希望三基色的色域足够大，每个基色荧光粉的流明效力要高，电流饱和特性和温度饱和特性应尽量一致，当它们显示白场时，三束电流比应尽量接近于 1:1:1。

## 4.6 实用 CRT 荧光粉

### 4.6.1 用于单色显像管和显示管的荧光粉

(1) 用于黑白电视管的荧光粉

对于黑白电视管的荧光粉有 4 个要求：

- 1) 电子束激励时发白光。
- 2) 为了显示运动图像，要求余辉相对较短。
- 3) 为适于沉淀法成型的粉末状。
- 4) 长时间工作后仍具有高效率。

目前用作黑白电视管的荧光粉有 4 种：

- 1) ZnS:Ag + (Zn,Cd)S:Cu,Al
- 2) ZnS:Ag + (Zn,Cd)S:Ag
- 3) (Zn,Cd)S:Ag,Au,Al
- 4) ZnS:Ag + ZnS:Cu,Al +  $Y_2O_3S:Eu^{3+}$

第一种是由发蓝光的 ZnS:Ag 和发黄光的 (Zn,Cd)S:Cu,Al 两种荧光粉的混合粉；第二种是由发蓝光的 ZnS:Ag 和发黄光的 (Zn,Cd)S:Ag 两种荧光粉的混合粉；第三种是单体发白光的荧光粉；第四种是由发蓝光的 ZnS:Ag、发绿光的 ZnS:Cu,Al 和发红光的  $Y_2O_3S:Eu^{3+}$  三种荧光粉混合而成，类似在彩色 CRT 中获得白场的配比，其特点是荧光粉成分中不含镉元素。

第一种荧光粉又称 P4，在黑白电视屏中用得最多。第三种荧光粉的发光效率低于第一、第二种，并且由于是单体色域调节范围小，但其优点是屏发光的高度均匀性，用于如摄像机视窗这类尺寸特别小的屏中。

第一种荧光粉的 ZnS:Ag(0.01% ~ 0.03%，质量分数)，Cl + (Zn,Cd)S:Cu(0.002% ~ 0.03%，质量分数)，Al，其典型光谱如图 9.1-36 所示，色坐标为  $x=0.275$ ， $y=0.290$ 。余辉曲线如图 9.1-37 所示，可见其余辉时间（10%）约为 0.3 ms。改变 (Zn,Cd)S 中的 Zn 与 Cd 的比例或改变 ZnS 和 (Zn,Cd)S 的比例可以调整色坐标。

调整第二种荧光粉色坐标的方法与第一种的相同。

调整第三种荧光粉色坐标的方法是改变 (Zn,Cd)S 中 Zn 与 Cd 的比例或改变激活剂 Ag 和 Au 的含量。

使用中应注意的事项：

- 1) 由于大部分发白光荧光粉是由两种荧光粉以一定比



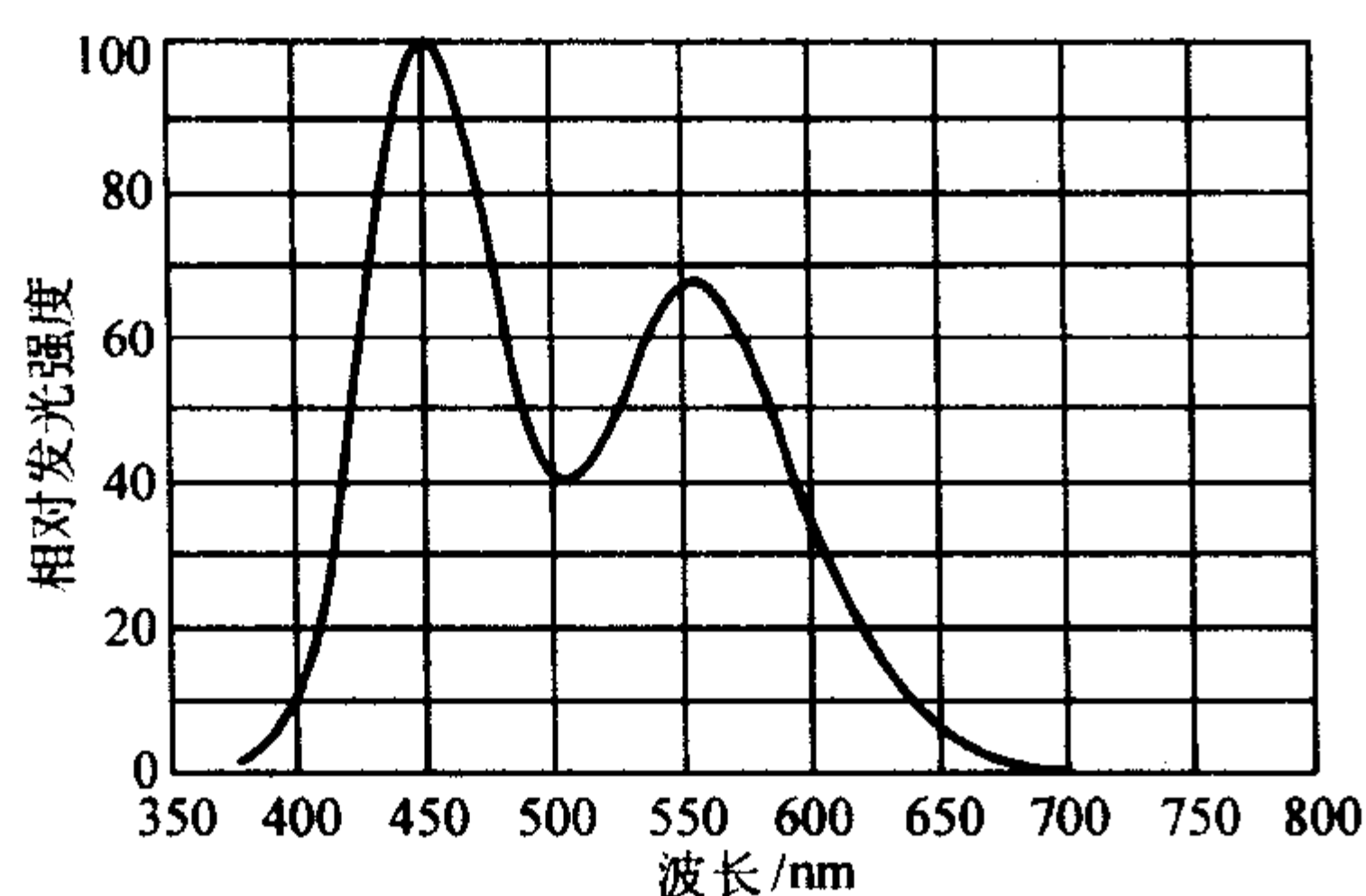


图 9.1-36 P4 荧光粉 (ZnS:Ag + (Zn, Cd)S:Cu, Al) 的发射光谱

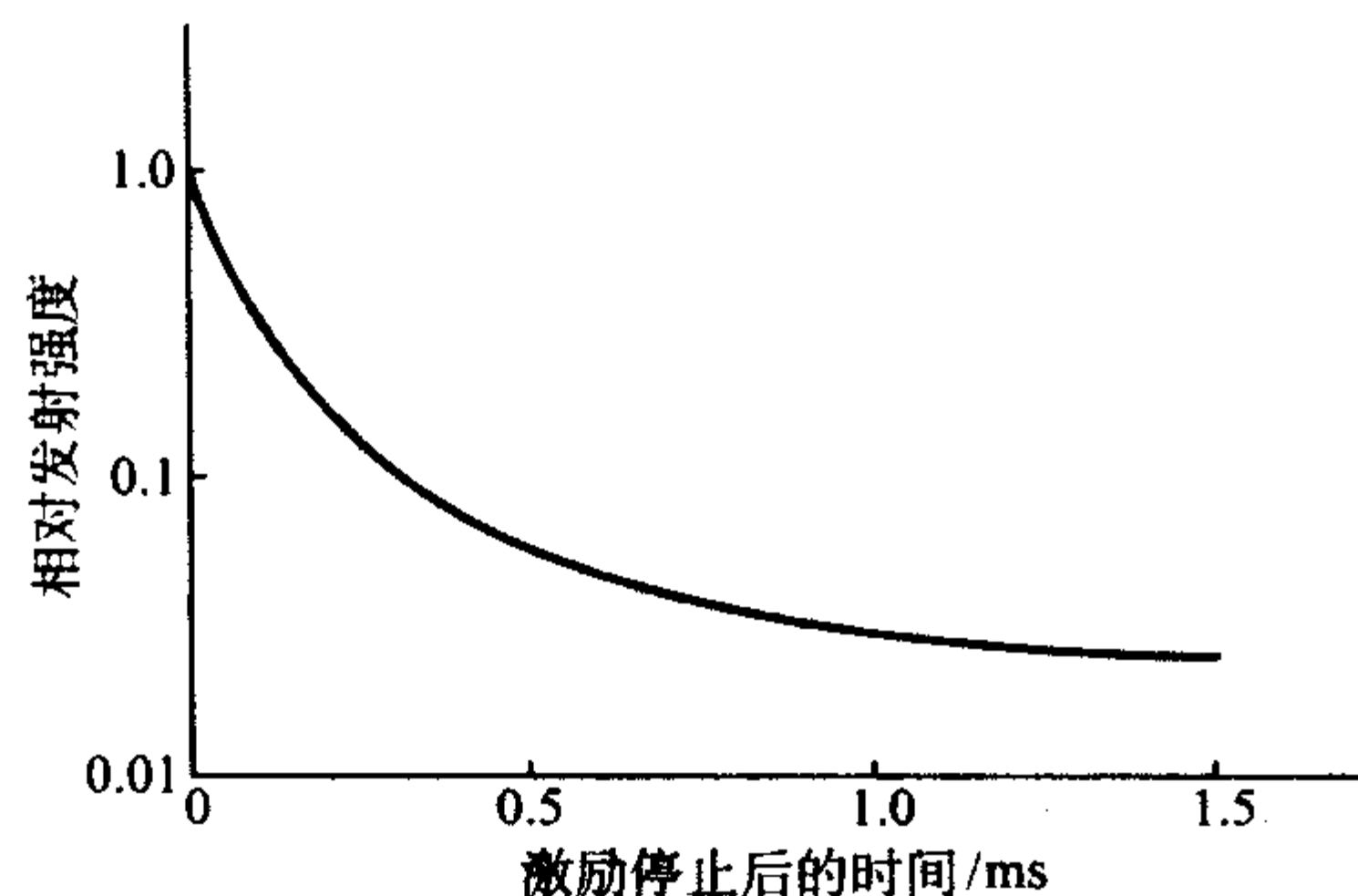


图 9.1-37 P4 荧光粉的余辉特性

例混合而成，在用沉淀法制屏时，若两种荧光粉沉淀速率不一样，则屏的组成沿厚度方向是不均匀的。因此，必须仔细调整荧光粉的相对密度、颗粒大小和分布。即使做到了相同的沉淀速率，由于各处密度不一样，发射光的颜色仍有改变，这是因为蓝粉发出的光会被黄粉所吸收。此外，水温和减震器的高度也会产生颜色的变化，所以需要高级的控制水平以获得严格的色度准确性。

2) 为了获得无缺陷的荧光屏，荧光粉的湿和干的吸附强度都必须足够。

蓝色荧光粉 ZnS:Ag 的制造工艺如下：

称取适量的 ZnS，添加 5% 的 NaCl、3.5% 的 MgCl<sub>2</sub> 和相当于 0.1% Ag 的 AgNO<sub>3</sub> 溶液，加少量水调成浆状，烘干、压碎混匀，过筛，装入石英坩埚中，缴实，表面覆盖次粉，加盖，在 900℃ 灼烧一次，冷却，去除次粉，在 365 nm 紫外光下选粉、压碎，浸泡于 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液中 0.5 h，用水漂洗至 Cl<sup>-</sup> 含量合格，烘干、过筛、检验，即为成品。

黄色荧光粉 (Zn, Cd)S:Cu 的制造工艺如下：

按化学计量比称取适量的 ZnS、CdS、NaCl、NH<sub>4</sub>Cl 和 BaCl<sub>2</sub>，再添加少量的 CuCl<sub>2</sub> 溶液，用少量水调成浆、混匀，烘干、压碎，混匀，装入石英坩埚中，缴实，覆盖次粉，加盖，在 1250℃ 灼烧高温出炉，冷却，在 365 nm 紫外光下选粉，用 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浸洗，再水洗至 Cl<sup>-</sup> 合格，倒掉上层水液烘干、过筛、检验，即为成品。

(2) 用于单色显示管的荧光粉

显示管用于显示字符和图片，其分辨力比娱乐用电视显像管要高，高分辨力意味着较多的水平的扫描行，而水平行数是由行频  $f_H$  与帧频  $f_V$  之比决定。增加水平扫描行数可以采取增加行频或降低帧频，但是增加行频意味着增加视频通道的带宽，这会增加显示器的成本；另一方面，降低帧频，会增加闪烁感，这时需采用余辉较长的荧光粉，由此可知对单色显示管荧光粉的要求为：

由于要求较高的分辨力，并且要求全屏无缺陷，所以要求荧光粉具有更好的分散性和更加稳定的吸附特性，并且有

较长的余辉。

用于单色显示管的实用荧光粉有如下几种：

1) 发蓝光的荧光粉使用 P31，为铜激活的立方硫化锌 ZnS:Cu ( $\approx 0.01\%$ ，质量分数)，改变激活剂含量，光谱曲线的峰值可以从 470 nm 变化到 530 nm，为短余辉。也可使用 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>，其余辉为 25 ms (10%)，缺点是容易被电子束灼伤，但采用改进合成工艺可以克服这个缺点。

2) 发白光的荧光粉可以使用中余辉的 P40，它的组成与雷达显示管中使用的长余辉 P7 相同，都是 ZnS:Ag + (Zn, Cd)S:Cu。P40 与 P7 不同之处在于：P7 屏中蓝粉与黄粉是分层沉淀的，如图 9.1-38 所示；而 P40 屏中两种成分是粉末状混合物，单层沉淀。另一不同之处是 P7 中黄粉的余辉更长。

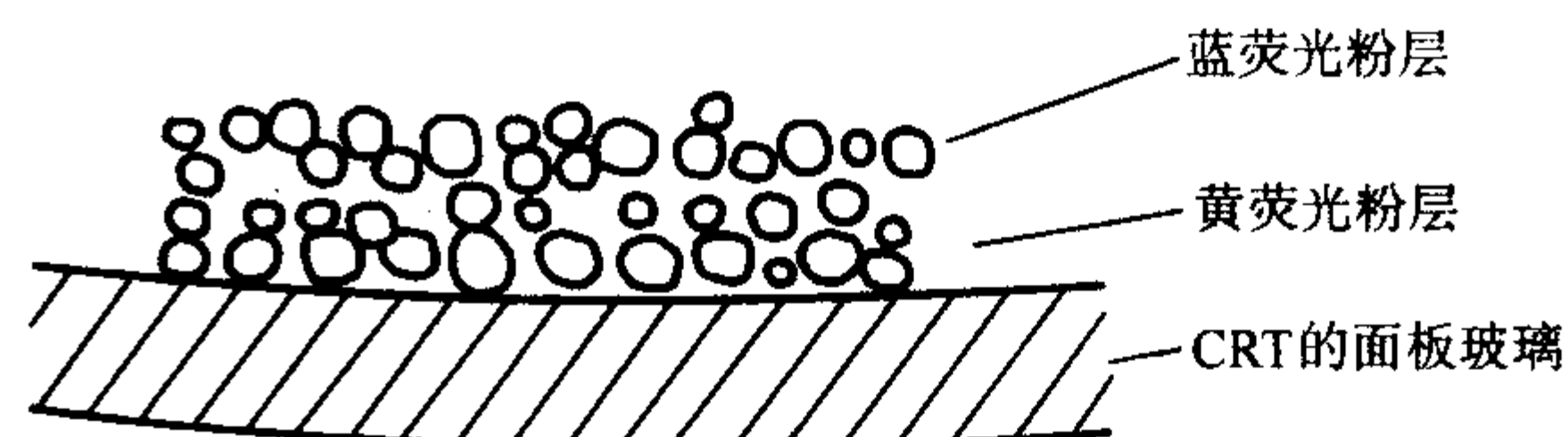


图 9.1-38 P7 荧光屏的结构

紫外光激励的余辉要比电子束激励的长，发黄光荧光粉的长余辉特性正是根据这个特点而获得的。这意味着黄粉同时受到电子束与紫外光双重激发。因此，严格地说，P40 荧光粉受电子束激发时发白光，但是其余辉是黄色的。在 P40 粉中，蓝粉定位在发射更短的波长，使它成为黄粉更有效的光致发光源，而黄粉则采用高温灼烧和减少激活剂铜的含量，使其光致发光的余辉时间更长。

发黄光的 Zn<sub>0.9</sub>Cd<sub>0.1</sub>S:Cu (0.0073%，质量分数) 荧光粉在紫外光 (365 nm) 和阴极射线 (CR) 辐照下的余辉曲线如图 9.1-39 所示。

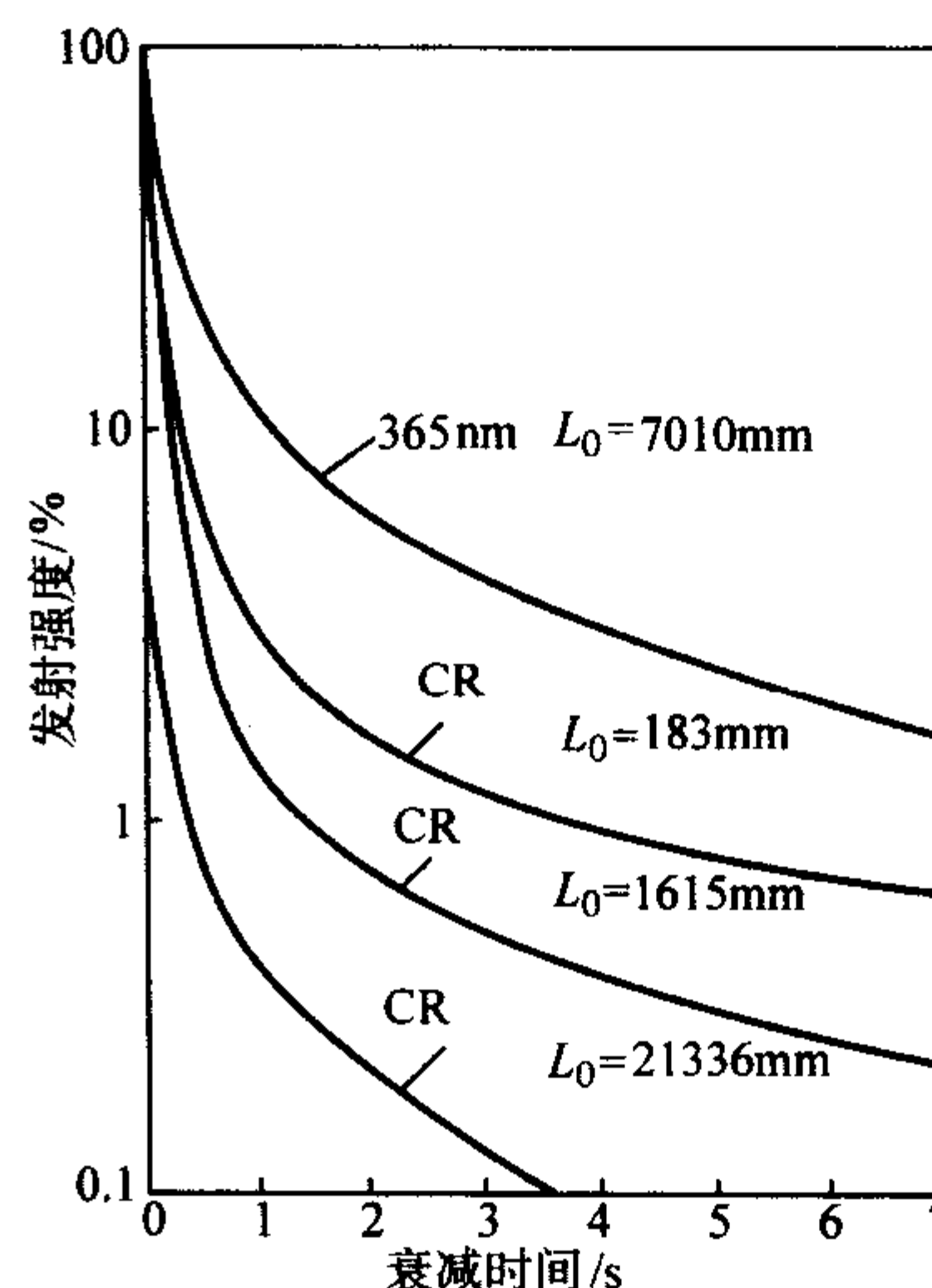


图 9.1-39 发黄光 (Zn, Cd)S:Cu 在紫外光和电子束激发下的余辉特性

对于长时间注视荧光屏的工作人员，研究指出，稍微带黄色的白屏比电视中纯白屏要好，眼睛不易疲劳。

硫化物荧光粉的合成方法同上节所述。Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> 荧光粉的典型制备方法为：将 ZnO、SiO<sub>2</sub> 和锰盐粉末状混合好，在不小于 1000℃ 下灼烧数小时，Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 中 ZnO 和 SiO<sub>2</sub> 的理论克物质的量为 2:1，在实际合成中将 SiO<sub>2</sub> 稍许多加一点更好。镁的量大约为 1.5%。

#### 4.6.2 彩色显像管用荧光粉

当三种彩色荧光粉用于彩色显像管以后，它们的性能一



直在改进中，现将至今使用过的三种彩色荧光粉列举于表 9.19 中。蓝色荧光粉最早使用的是  $\text{ZnS}:\text{Ag}$  (0.01% ~ 0.03%，质量分数)，至今未变。最早使用的绿色荧光粉是 P1，其组成是  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ ，是至今所有绿色荧光粉中色纯最高的。然而，P1 对于电视管来讲发光效率不够，并且余辉偏长 (10%，约 25 ms)，为此已不再使用。最早使用的红色荧光粉是  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}^{2+}$  ( $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-1}$  mol/mol)，即 P27 荧光粉。P27 具有非常好的色纯，但是发光效率不够，余辉太长 (约 40 ms)，并且易水解，造成使用时十分困难。

表 9.1-9 彩色显像管中实际使用过的荧光粉的历史变迁

| 序号 | 蓝                      | 绿   | 红   |
|----|------------------------|---|---|
| 1  | $\text{ZnS}:\text{Ag}$ | $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$                                      | $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}^{2+}$   |
| 2  | $\text{ZnS}:\text{Ag}$ | $(\text{Zn},\text{Cd})\text{S}:\text{Ag}$                                     | $(\text{Zn},\text{Cd})\text{S}:\text{Ag}$   |
| 3  | $\text{ZnS}:\text{Ag}$ | $(\text{Zn},\text{Cd})\text{S}:\text{Ag}$                                     | $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$   |
| 4  | $\text{ZnS}:\text{Ag}$ | $(\text{Zn},\text{Cd})\text{S}:\text{Cu},\text{Al}$                           | $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 或 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ |
| 现在 | $\text{ZnS}:\text{Ag}$ | $\text{ZnS}:\text{Au},\text{Cu},\text{Al}$ 或 $\text{ZnS}:\text{Cu},\text{Al}$ | $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$   |

为了避免以上所述在使用红、绿荧光粉所面临的问题，于 1962 年采用硫化物荧光粉，控制  $(\text{Zn},\text{Cd})\text{S}:\text{Ag}$  中 Cd 的比例，得到色坐标为 (0.24, 0.56) 的绿粉和 (0.65, 0.34) 的红粉，使 CRT 的发光效率提高到是使用磷酸盐时的 1.7 倍。

从 1965 年起，美国 RCA 公司发明的稀土红色荧光粉，如  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (3% ~ 5%，摩尔分数)、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  (3% ~ 5%，摩尔分数) 开始在彩色显像管中使用。绿色荧光粉则从银激活剂变为铜激活剂，即  $(\text{Zn},\text{Cd})\text{S}:\text{Cu},\text{Al}$ 。考虑到环保要求，从 1972 年起，绿色荧光粉被无镉的硫化物荧光粉所代替，它们是  $\text{ZnS}:\text{S}:\text{Au}$  (0 ~ 0.04%，质量分数)，Cu, Al 或  $\text{ZnS}:\text{Cu}$  (0.004% ~ 0.04%，质量分数)，Al (0.003% ~ 0.03%，质量分数)。同时，由于荧光粉分散技术的进步，管中使用的荧光粉可以不经过程使发光效率下降的球磨工艺。

以上使用荧光粉的变迁史，也是 CRT 增加发光亮度的历史，使彩色显像管的亮度从 1957 年至 1978 年提高了 14 倍。加上黑底技术、荧光粉颗粒的染色、红粉和绿粉色坐标的改进、铝膜反射率的提高等措施，从 1951 年到 1980 年，CRT 的亮度提高了 50 倍，彩色 CRT 总的流明效率达到 5 ~ 7 lm/W。

对彩色显像管荧光粉特性的基本要求有四点：

- 1) 发射光谱色纯度高；
- 2) 高的发射效率和合适的余辉；
- 3) 长寿命；
- 4) 在 CRT 制造工艺过程中的适应性和使用过程中的质量稳定性。

为了彩色 CRT 的色重现性好，红、绿、蓝三种彩色荧光粉应具有高的色纯度。但实际上，三色荧光粉色坐标的选择要兼顾人眼的视觉灵敏度、三种荧光粉激励电流之间的平衡以及其他因素。现代使用的三色荧光粉的典型色坐标及可重现的色域三角形如图 9.1-40 所示。

除了颜色，CRT 的另一非常重要的特性指标是亮度。在亮室环境下看电视时，屏的发光亮度必须大于外光，因此，荧光粉必须具有高的发射效率。同时，在产生白场时，激励三色荧光粉发光的电流之间不能有大的不平衡。

现在的电视体制中，我国采用 PAL 制，场频是 50 Hz；日、美采用 NTSC 制，场频是 60 Hz。如果使用的荧光粉余辉合适，可以帮助消除显示屏的闪烁感；反之，如果余辉太

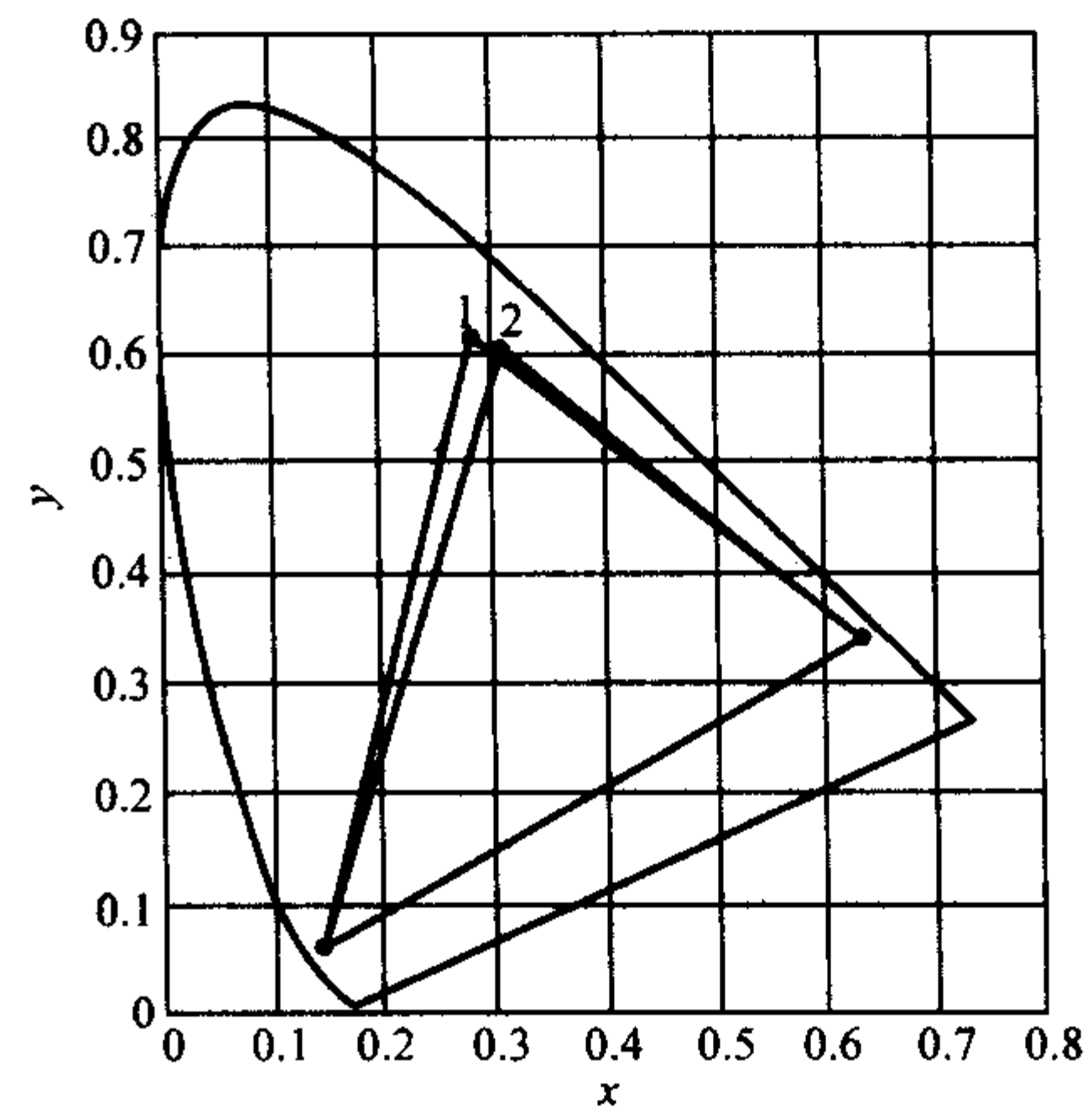


图 9.1-40 现代彩色 CRT 中三色荧光粉的色坐标

1—绿色荧光粉  $\text{ZnS}:\text{Cu},\text{Al}$ ;  
2—绿色荧光粉  $\text{ZnS}:\text{Au},\text{Cu},\text{Al}$

长，则移动的亮目标会带有可觉察到的拖尾。现在使用的荧光粉的余辉，对于硫化物荧光粉为 0.1 ~ 0.2 ms；对于稀土荧光粉为 1 ~ 2 ms，可使上述问题不会呈现。

对于娱乐用彩色 CRT，只要制管工艺正确控制，荧光粉的寿命一般不成问题。但在投影管中，由于工作在大电流密度下，会产生发射效率减小和显色问题。

近年来未出现性能更好的新型荧光粉，但是适用于 CRT 大生产的荧光粉适应性变得更加重要。例如，过去在荧光粉浆料中，为了使颗粒分散性好，必须采用球磨，造成荧光粉的物理损伤，使其发光效率蜕化。现在由于分散技术的进步，已可不用球磨工艺，使 CRT 的亮度进一步提高。

下面介绍现代采用的三色荧光粉的合成方法。

1) 蓝色荧光粉 从彩色电视发明至今，蓝粉一直使用  $\text{ZnS}:\text{Ag}$  (0.01% ~ 0.03%，质量分数)。其制备方法在黑白电视用荧光粉中已述，只是表面处理方法有所不同。目前荧光粉染色已成主流，对于非染色荧光粉仍采用通常的硅酸盐处理，而染色的荧光粉则用在荧光粉颗粒上涂覆钴盐蓝和深海蓝来实现，这两种蓝色染料的反射光谱如图 9.1-41 所示。

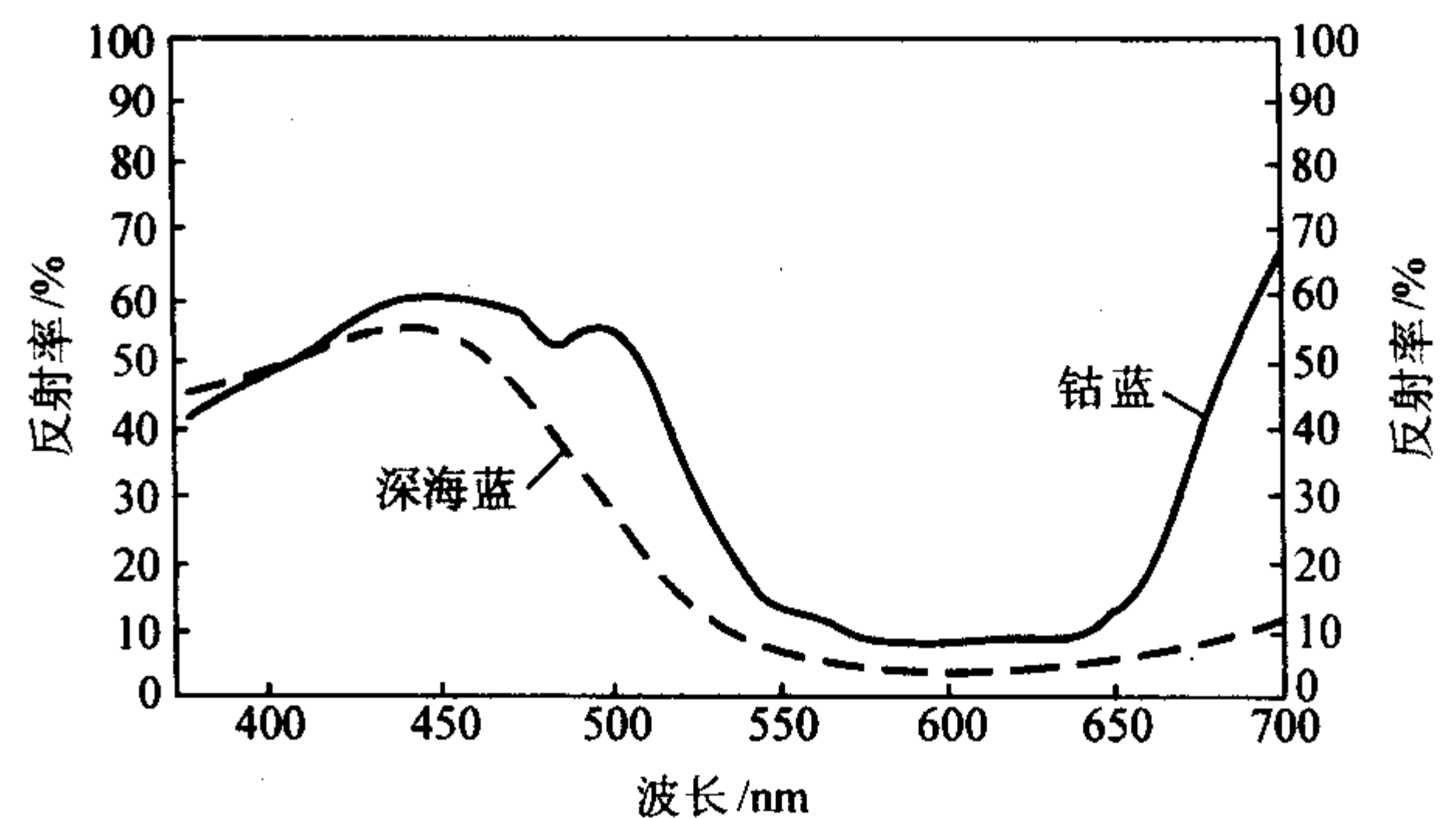


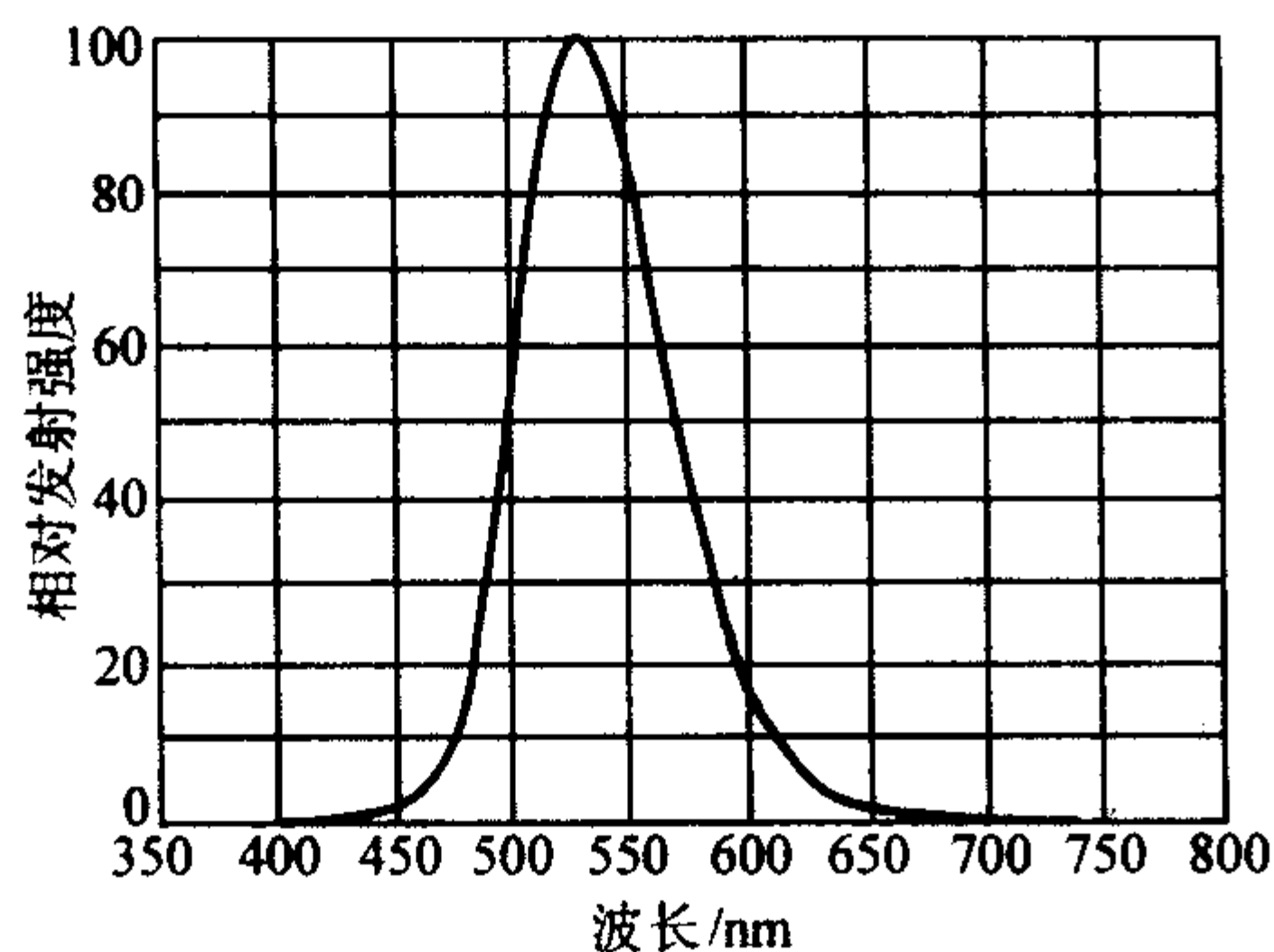
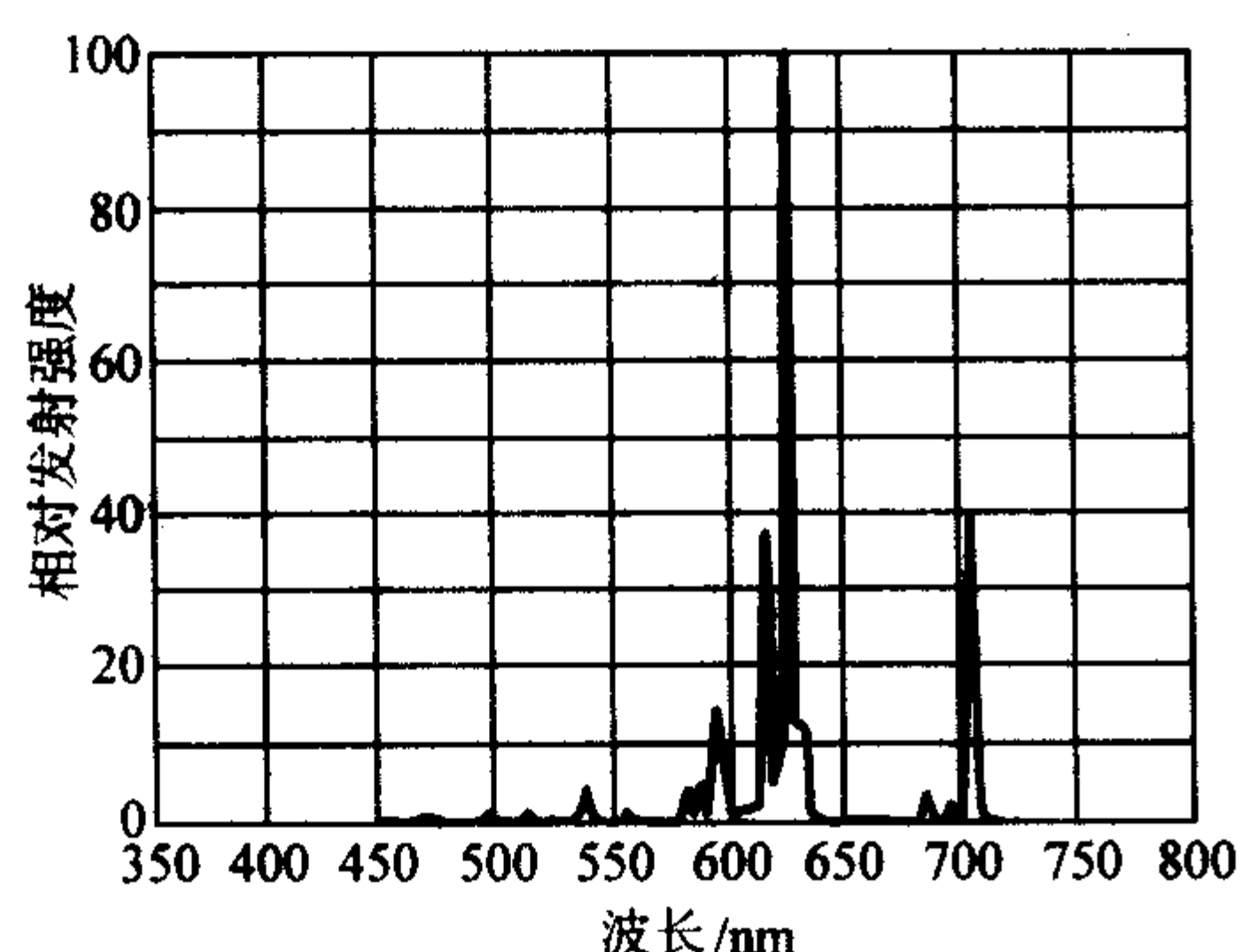
图 9.1-41 蓝色染料的反射率谱

2) 绿色荧光粉 发绿光的  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  已不使用， $(\text{Zn},\text{Cd})\text{S}:\text{Ag}$  由于有镉污染问题也已被  $\text{ZnS}:\text{Au},\text{Cu},\text{Al}$  所代替。在  $\text{ZnS}:\text{Au},\text{Cu},\text{Al}$  绿色荧光粉中，改变 Au 和 Cu 的浓度可以方便地将发光颜色从绿色变成黄色。如使用  $\text{ZnS}:\text{Cu},\text{Al}$ ，则发光颜色不易改变，其发射光谱如图 9.1-42 所示。

3) 红色荧光粉 在 1965 年以前，使用  $(\text{Zn},\text{Cd})\text{S}:\text{Ag}$  作为红粉。之后，被可以大大提高发光效率的稀土荧光粉所代替。第一种稀土荧光粉是  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ，其后是  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 。



但是这两种荧光粉在制屏过程中会水解,使屏的发光效率减少。后来找到了解决的办法,这两种荧光粉屏也就被正式使用。后来又发明了  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ , 成为彩色显像管中被最广泛使用的红粉。它的发射光谱如图 9.1-43 所示。

图 9.1-42  $ZnS:Cu, Al$  荧光粉的发射光谱图 9.1-43  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  荧光粉的发射光谱

硫氧化钇: 铕荧光粉为淡红色粉末, 铕的含量影响其发光亮度和色度, 当从 0.02 mol 增至 0.06 mol, 发光颜色从橙黄色逐渐变成红色, 通常铕的含量为 0.04 mol。在电子束激励下发红色荧光, 流明效力为 250 lm/W, 色纯度、色饱和度好, 抗老化、热稳定性优越, 是一种优异的红色荧光粉材料, 其制备方法为:

称取适量  $Y_2O_3$  和  $Eu_2O_3$  溶于盐酸中, 在 80℃ 下, 作为  $H_2C_2O_4$  溶液共沉淀、过滤, 烘干, 在 1 000℃ 左右分解成  $(Y, Eu)_2O_3$ , 再添入少量  $Na_2CO_3$ 、 $K_3PO_4$  和 S 混匀 (四者的比例为 100:30:5:30), 装入带盖的石英坩埚中, 覆盖适量硫和次粉, 加盖盖严, 于 1 150~1 250℃ 灼烧 1~2 h。高温出炉, 冷到室温, 在紫外灯下选粉, 用水或 2~4 mol/L HCl 溶液浸泡, 用热水洗到中性, 烘干、过筛、然后分散在水中, 用乳胶法粘上  $\alpha-Fe_2O_3$ , 染成红色, 再烘干, 过筛即得经过染色的铕激活的硫氧化钇红粉。染色剂也可用镉红 ( $CdS$  或  $CdSe$ ), 但由于污染问题, 使用较少。两种染色剂的反射率谱如图 9.1-44 所示; 用这两种染色剂着色后的  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  荧光粉的反射率谱见图 9.1-45。

#### 4.6.3 彩色显示管用荧光粉

##### (1) 对用于彩色显示管荧光粉特性的要求

彩色显示管用于显示字符和各种类型图表, 与彩色显像管相比较, 要求更高的分辨力。彩色显示管采用圆孔型荫罩, 其分辨力决定于荫罩上孔的节距。彩色显像管中荫罩上孔的节距约为 0.8 mm, 而高分辨力彩色显示管中则约为 0.2 mm。小节距的荫罩必须非常薄, 这时由于屏的隆起所引起的电子束误着陆成为主要问题。对于 0.2 mm 节距, 荧光粉点的大小  $\leq 100 \mu m$ 。可见, 这样高的分辨力屏, 缺陷的问题要比彩色显像管屏严重得多。例如, 对于 14 英寸彩色显示

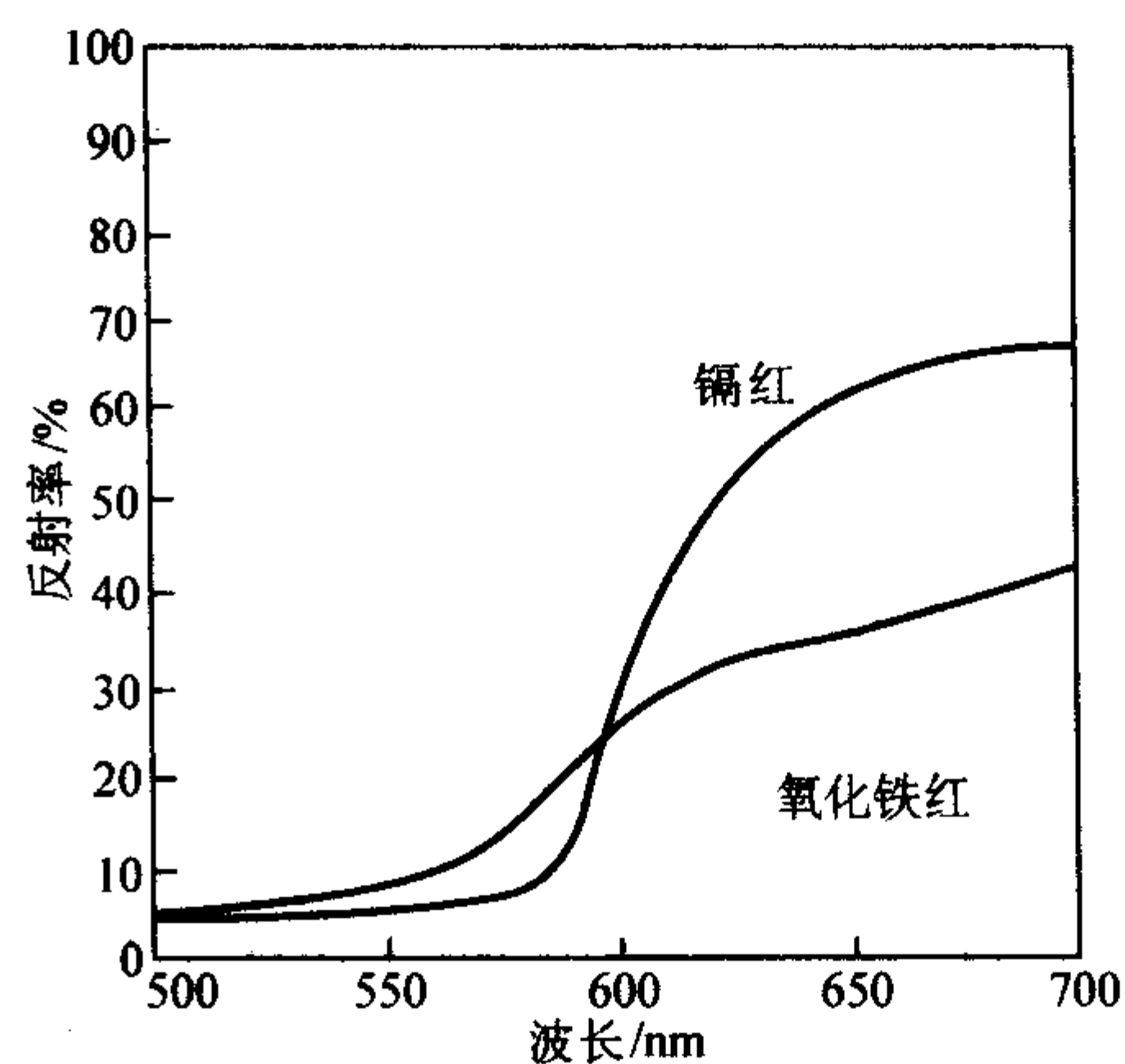
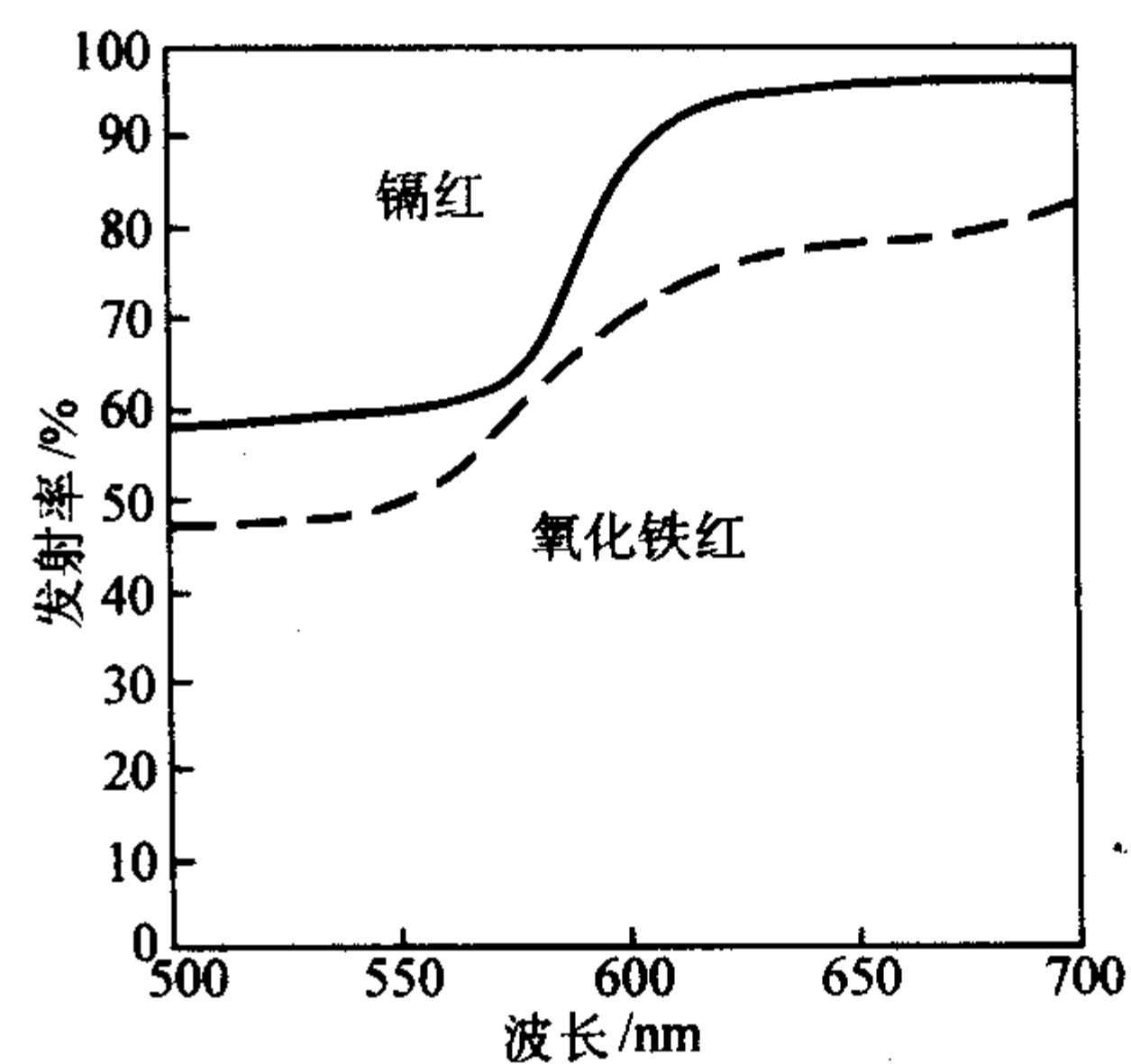


图 9.1-44 红色染料的反射率谱

图 9.1-45 着色后  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  荧光粉的反射率谱

管荧光屏, 每种粉点数是 70 万个, 总数是 210 万个。必须在全屏范围内消除电子束的误着陆、混色和错色, 必须保持在全屏上的均匀性。因此, 荧光粉点应有良好的边缘形状, 并且不存在混色。

##### (2) 实用的荧光粉

如在单色显示管中已述, 通常采用较长余辉的荧光粉以防止显示屏的闪烁。但是随着电子技术的发展, 已可使用高的刷新率, 即可以使用亮度更大而余辉较短的荧光粉。使用的荧光粉组分与彩色显像管中相同, 只是要求颗粒更细。此外, 在电视管中要追求自然彩色, 而对于彩色显示管不必追求这一点。相反地, 由于蓝色易使人眼疲劳, 而普遍采用浅蓝色荧光粉。

1) 绿色荧光粉 广泛地使用短余辉绿色荧光粉  $ZnS:Cu, Al$  或  $ZnS:Au, Cu, Al$ , 其组成与彩色电视管中相同。对于长余辉型, 则使用 P39 荧光粉  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}, As$ 。选择短余辉还是长余辉荧光粉, 是按照发光亮度与防止闪烁之间的关系。将这两种荧光粉混合可以得到中间的特性。

$Zn_2SiO_4:Mn^{2+}, As$  荧光粉的余辉和发光亮度可由组分中 As 的含量来控制, 当 As 含量增加, 余辉变长, 但亮度减少。其余辉还与电子束的密度有关, 在高束流密度激励下, 余辉变短。

2) 红色荧光粉 红色荧光粉也包括短、中、长三种余辉。主要的短余辉荧光粉与彩色电视管中相同, 即  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  和相关的  $Eu^{3+}$  化合物。用 P27 荧光粉  $Zn_3(PO_4)_2:Mn^{2+}$  作为长余辉荧光粉。中余辉则是将短余辉荧光粉与长余辉荧光粉混合。如前面所述,  $Zn_3(PO_4)_2:Mn^{2+}$  荧光粉原先在彩色电视管中作为红粉使用, 其晶格是  $\beta-Zn_3(PO_4)_2$ , 余辉时间约 30 ms。用作长余辉时, 可加入很少量的 Ca 或 Mg 去置换 Zn, 使晶格变成  $\gamma-Zn_3(PO_4)_2$ , 余辉时间增长到 120 ms, 并且发



射光的波长向较短波长方向漂移,于是发光亮度上升。这种荧光粉的余辉时间不随束流密度变化,因此使用方便,但有易水解的缺点,处理工艺必须仔细。

3) 蓝色荧光粉 用  $\text{ZnS:Ag}$  或将  $\text{ZnS:Ag}$  与其他短余辉荧光粉混合作为发蓝光的短余辉荧光粉。而将  $\text{ZnS:Ag}$  与 P39 或 P27 混合用作长余辉荧光粉,因为还没有合适的单组分荧光粉具有上述特性。最近已开发出一种余辉较长的  $\text{ZnS:Ag}$  荧光粉,其方法是将 Ga 或 In 作为共激活剂加入。

### (3) 合成方法

硫化物荧光粉的合成方法前面已述过。这里只介绍 P27 红色  $\gamma\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}^{2+}$  的合成方法。

按物质的量比混合  $\text{ZnO}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{MnHPO}_4$ , 在还原条件下,于  $950^\circ\text{C}$  灼烧。组成式是  $\text{Zn}_{2.94}(\text{PO}_4)_2:0.06\text{Mn}$ 。

为了改进性能,提高亮度,可掺入少量的 Ca、Sr、Ba、Be、Ti、Si 等。

典型的配方是:  $\text{ZnO}$  244.1 g、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  264.1 g、 $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  14.8 g、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  15 g、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0.15 g, 混合充分后,先在  $930^\circ\text{C}$  灼烧 1.5 h, 冷却后粉碎,再在  $930^\circ\text{C}$  灼烧 1.5 h, 粉碎,用水洗净,干燥,得荧光粉。

$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}^{2+}$  是白色粉末,发光峰值 636 nm,色坐标为 (0.655, 0.343),余辉时间 130 ms (10%)。

### 4.6.4 投影管用荧光粉

#### (1) 投影管对荧光粉的要求

投影电视是实现大屏幕显示的一种方法。利用 CRT 产生亮的彩色图像,用透镜放大将其投射到大屏幕上,于是大屏幕上的亮度随 CRT 屏上亮度而变化。为了在大屏幕上要有足够的亮度,就要求投影管屏上的发光亮度要比大屏幕上高  $10^3 \sim 10^4$  倍。这意味着,直观电视管屏上的荧光粉不能直接用于投影管,要解决荧光粉的亮度饱和、温升和寿命这三大问题。

目前投影管中用  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  作为红粉,  $\text{ZnS:Ag,Cl}$  作为蓝粉,尽管它们尚未完全满足要求。绿粉的性能更加重要,因亮度主要是绿粉产生的。

#### (2) 亮度饱和特性

表示荧光粉亮度饱和特性有两种方法:

- 1) 亮度随激励电流变化而变化的曲线。
- 2) 保持激励电流不变,调节聚焦电压,测量亮度的变化。

严格地讲,通常亮度饱和特性被表示成亮度随激励电流密度的变化,这意味着上述两种表示亮度饱和特性的方法都是不正确的。在方法 1) 中,当束电流增加时,由于交点截面形状的改变,电子束的聚焦是在改变的,即若在开始的激励电流下将电子束聚焦好,当束流变化时,将发生散焦。在方法 2) 中,由于聚焦电压与交叉点截面面积之间不存在线性关系,因此,亮度与聚焦电压之间不是简单相关的,此外,投影管的聚焦电压是固定的,所以方法 2) 不能反映投影管实际应用时的荧光粉饱和特性。但是为了评估荧光粉的饱和特性,上述两种方法被使用着。

图 9.1-46 示出了亮度-激励电流的特性曲线。其工作电压为 27 kV,对红、绿、蓝三种投影管分别在  $I_k = 290 \mu\text{A}$ 、 $430 \mu\text{A}$ 、 $230 \mu\text{A}$  下调成刚好聚焦。图中为对数坐标,由  $B \propto I_k^\gamma$  可定义出系数  $\gamma$  的值,式中  $B$  是亮度,  $\gamma$  表示亮度随激励电流变化的方次数。不同荧光粉的  $\gamma$  见表 9.1-10。 $\gamma$  越小,表示亮度饱和现象严重。由表可知,硫化物荧光粉亮度饱和严重,而稀土荧光粉则表现优秀,即亮度饱和轻。

表 9.1-10 几种荧光粉当  $I_k$  在 55 ~ 200  $\mu\text{A}$  之间变化时的  $\gamma$  值

| 荧光粉  | $\gamma$ | 荧光粉  | $\gamma$ |
|--|----------|--|----------|
| $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$          | 0.92     | $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}^{3+}$                        | 0.98     |
| $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  | 0.85     | $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$                       | 0.85     |
| $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ | 0.84     | $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$            | 0.91     |
| $\text{ZnS:Cu, Al}$                            | 0.67     | $\text{Y}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ | 0.97     |
| $\text{ZnS:Ag, Al}$                            | 0.75     | $\text{CaS:Ce}^{3+}$   | 0.82     |

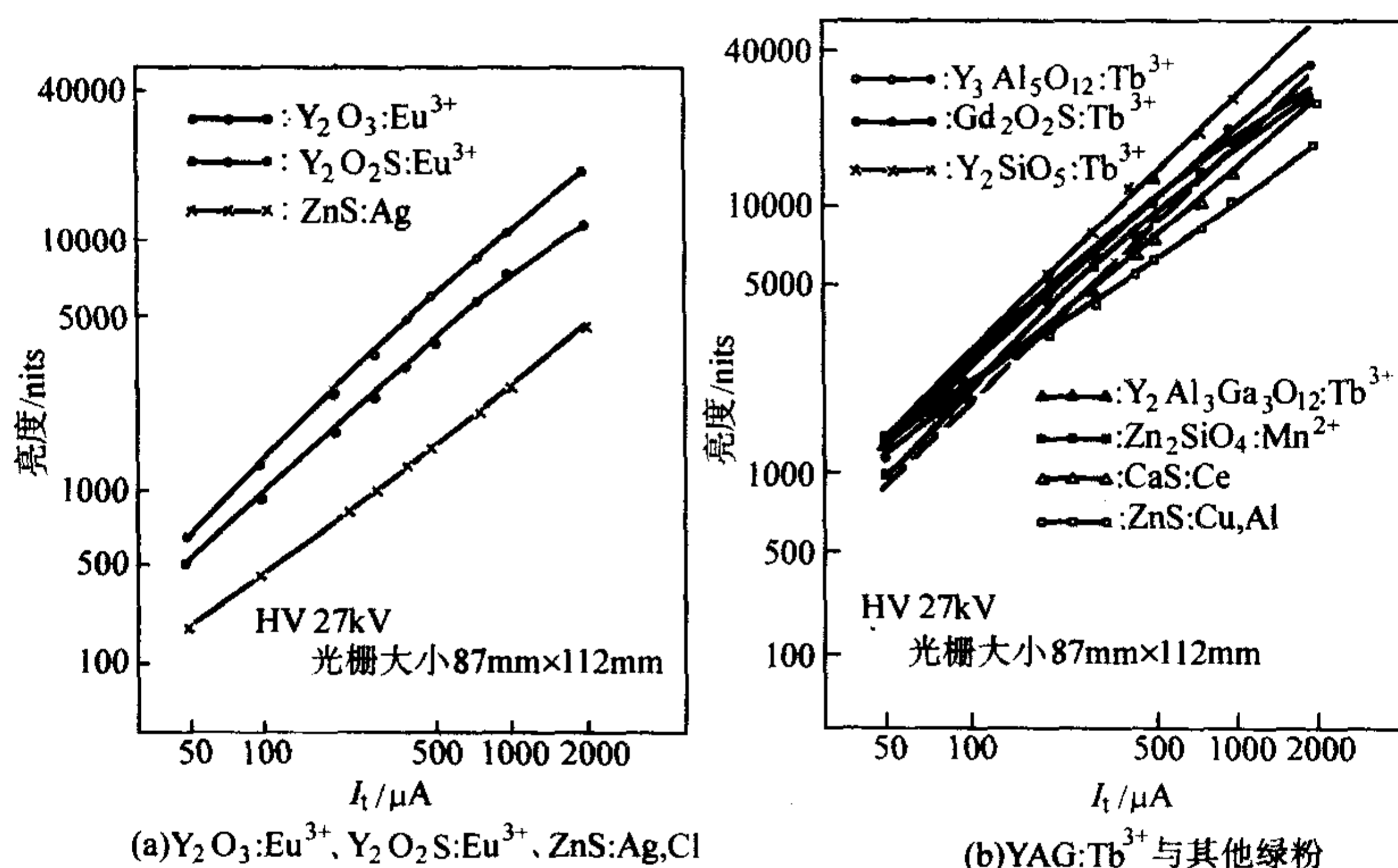


图 9.1-46 三种荧光粉的  $B \sim I_k$  曲线

亮度随聚焦电压的变化曲线如图 9.1-47 所示,由此图可看出,  $\text{ZnS:Ag,Al}$  的曲线的下陷最深,反映该种荧光粉的亮度饱和现象严重。

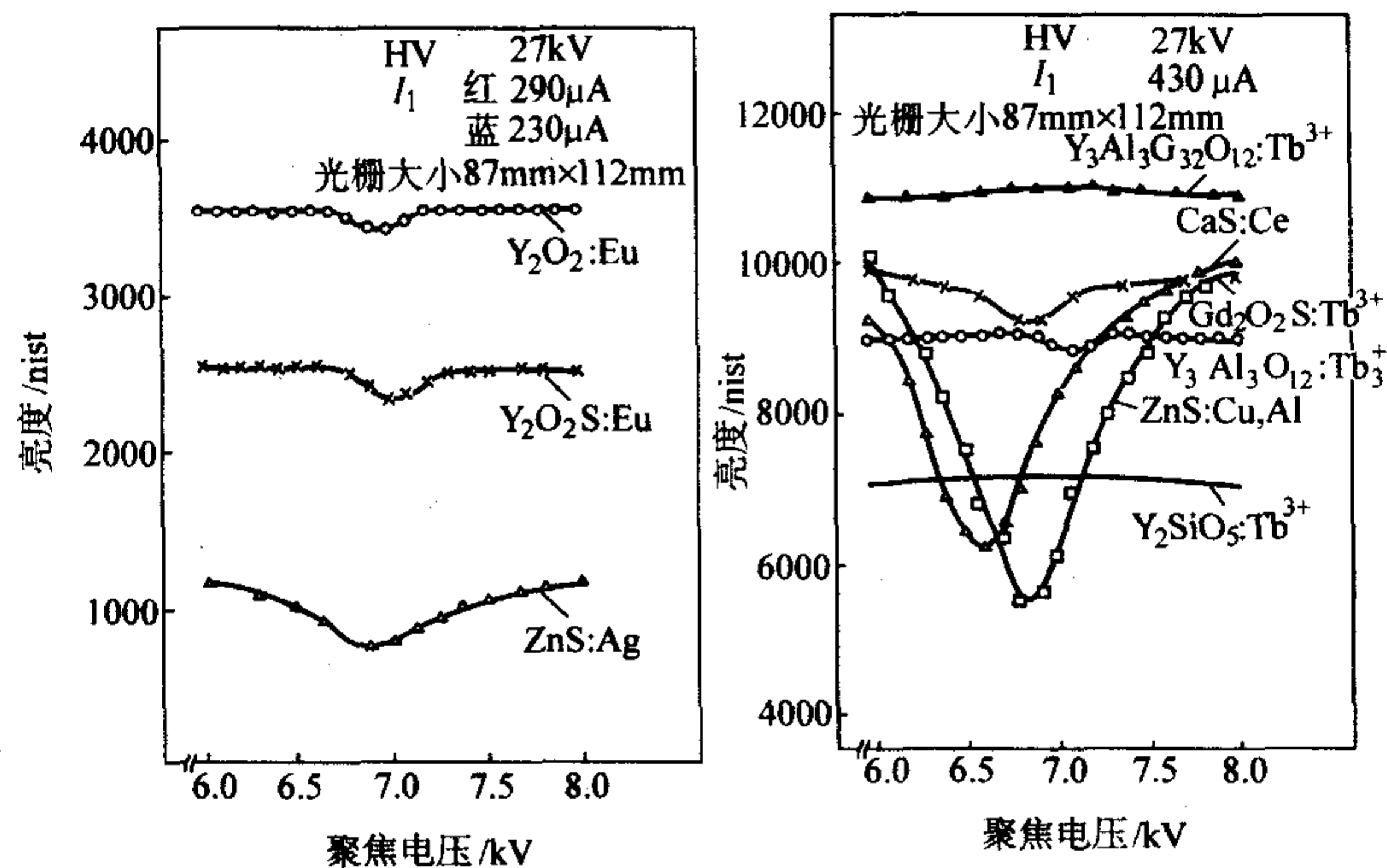
#### (3) 温度特性

与直观式电视管相比较,投影管的电子束功率更大,而屏的面积则小得多,即功率集中在小面积上,导致荧光粉层

表面升温。因此,荧光粉的温度特性在这里成为重大问题。

荧光屏的温升会引起亮度下降和白平衡漂移。图 9.1-48 示出了不同荧光粉在不同温度下的亮度变化曲线。水平轴代表 8 英寸投影管玻璃屏外表面的温度,荧光屏内表面的温度应该更高。在室温 ( $25^\circ\text{C}$ ) 下,玻璃屏外表面的温度可达到  $70 \sim 100^\circ\text{C}$ ,如采用液冷措施,则该温度降为  $50 \sim 80^\circ\text{C}$ 。





(a)  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{ZnS}:\text{Ag,Cl}$  (b)  $\text{YAG}:\text{Tb}^{3+}$  与其他荧光粉

图 9.1-47 几种荧光粉的亮度随聚焦电压的变化曲线

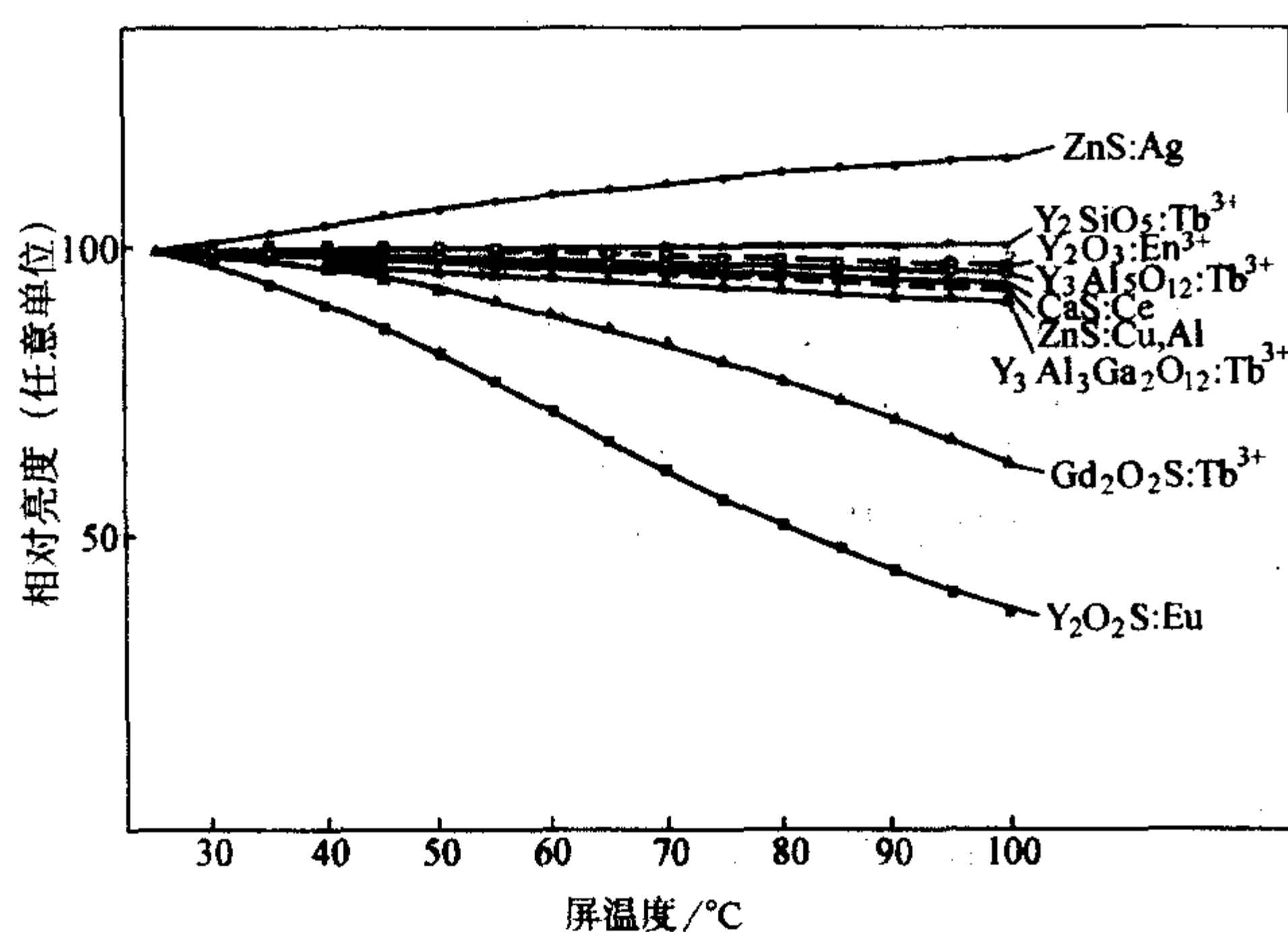


图 9.1-48 几种荧光粉的发光强度与屏温度之间的依存关系

由图可知,在投影管中广泛用作绿粉的  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$  在  $60^\circ\text{C}$  时,亮度比室温下降 10%;在  $100^\circ\text{C}$  时,亮度下降 35%。在亮度下降的同时还会发生白平衡的漂移,使白场时呈现粉红色。人眼对色度变化的敏感度要高于对亮度的变化,所以白平衡稍有变化,人眼便会感觉出来。在三种荧光粉中,绿粉亮度的下降影响最大,因为绿光在总亮度中占 60%~70%。此外,偏离白平衡的色差是投影管工作时间的函数,这就使得在组装投影电视机时,如何设定红、绿、蓝三管的初始参数变得十分困难。所以应该发展更亮、无温度熄灭现象、能长期稳地工作的荧光粉。

#### (4) 寿命

与亮度饱和、温度特性相比较,荧光粉的寿命则是更为严重的问题。荧光粉永久性的亮度下降的原因是由于热效应使荧光粉的组分发生变化和在基质中形成了颜色中心。对各种荧光粉受热效应后亮度下降的程度用动态真空系统作了研究,其结果见表 9.1-11。表中 VS 表示很强;S 表示强;W 表示弱;VW 表示很弱。由表可知,蓝粉  $\text{ZnS}:\text{Ag,Al}$  的耐热性最好。

#### (5) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ (YAG) 的合成

$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$  (YAG) 可以作为投影管用绿粉的代表,其合成方法如下:

合成的第一步是如何获得 YAG 的单相形态。在  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -

表 9.1-11 基于亮度下降和体色变化比较不同荧光粉热效应后所影响的相对强度

| 荧光粉  | 受影响的相对强度 | 荧光粉  | 受影响的相对强度 |
|--|----------|--|----------|
| $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$          | S        | $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}^{3+}$                        | VW       |
| $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  | S        | $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$                       | W        |
| $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ | S        | $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$            | VS       |
| $\text{ZnS}:\text{Cu,Al}$                      | VW       | $\text{Y}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ | VS       |
| $\text{ZnS}:\text{Ag,Cl}$                      | VW       | $\text{CaS}:\text{Ce}^{3+}$                                    | VW       |

$\text{Al}_2\text{O}_3$  家族中存在着三种化合物:  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  (YAM), 为单斜晶体;  $\text{YAlO}_3$  (YAP), 为钙钛矿晶体和  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG), 为石榴晶体。最容易形成的是 YAM, 而其他的形式有时难以形成。采用多次灼烧工艺可以制出单相的 YAG。

1) 形成 YAG 在产品中经常是 YAG 与 YAP 共存, 在灼烧中随着温度的升高依次出现 YAM、YAP、YAG。加入  $\text{BaF}_2$  作为助熔剂可使这些相出现的灼烧温度降低 200~300 $^\circ\text{C}$ 。不加  $\text{BaF}_2$  时, 灼烧到 1300 $^\circ\text{C}$ , YAG 仍未出现; 加了  $\text{BaF}_2$ , 900 $^\circ\text{C}$  时就开始形成 YAG。这表明, YAG 晶体是由 YAM 和 YAP 而形成的。图 9.1-49 示出不同灼烧温度下制成的样品的相对亮度。由图可知, 单相 YAG:Tb 立方晶体是发光效率的核心因素。

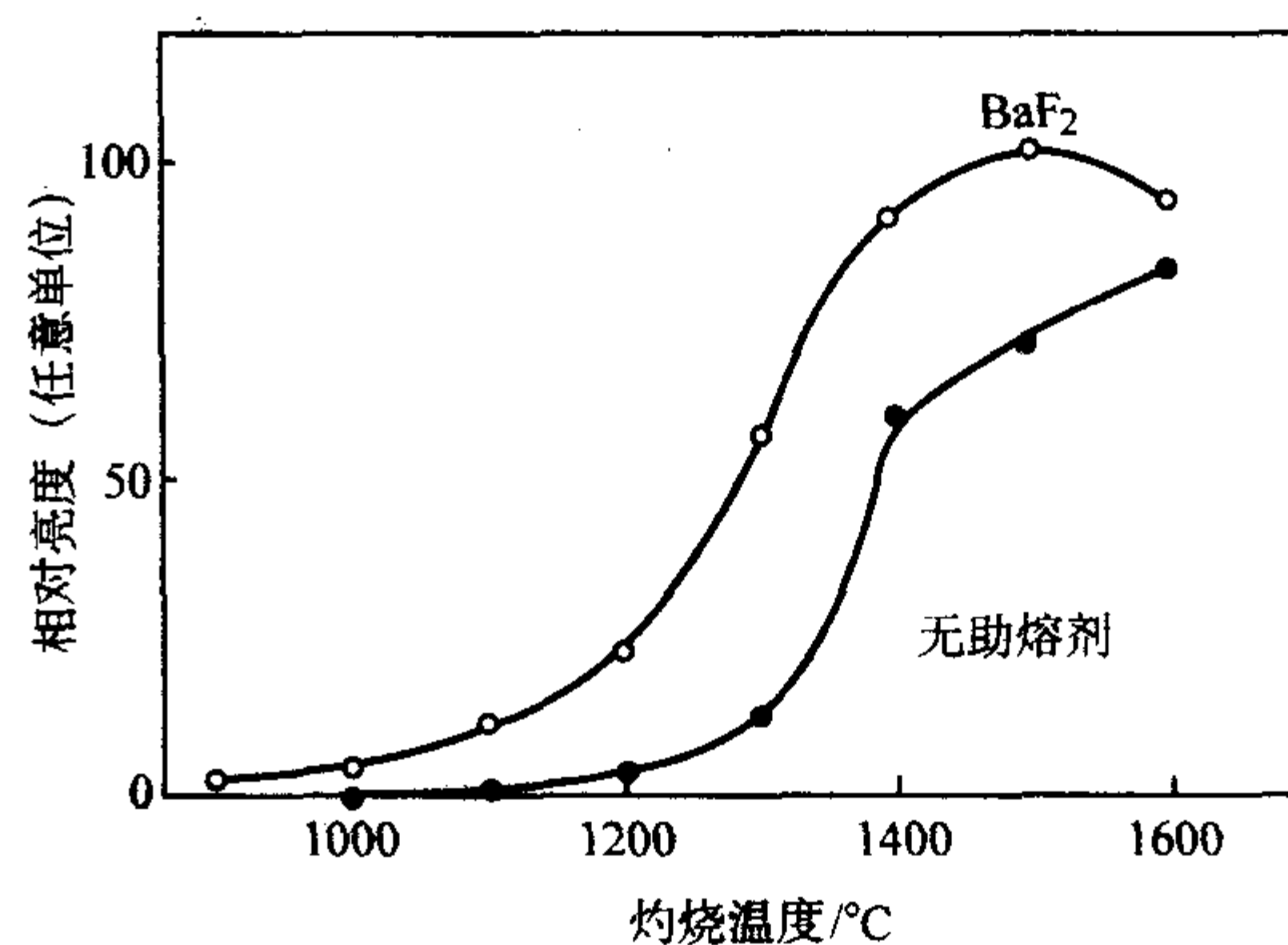


图 9.1-49  $\text{YAG}:\text{Tb}^{3+}$  的相对亮度与灼烧温度的关系



2) 合成  $\text{YAG:Tb}^{3+}$  用固态反应合成 YAG。在乙醇中将按化学比的  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tb}_4\text{O}_7$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  原材料与约 20% (摩尔分数) 的助熔剂  $\text{BaF}_2$  混合。干燥后, 将混合物置于带盖的石英坩埚中, 于  $1500^\circ\text{C}$  下灼烧 2 h。灼烧后, 用 2 mol/L 的  $\text{HNO}_3$  清洗, 以除去残余的助熔剂。

#### 4.6.5 观察用 CRT 的荧光粉

##### (1) 示波管用荧光粉

人眼对绿光最敏感, 因此示波管使用发绿光的荧光粉。从一开始便广泛使用发绿光荧光粉  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  (P1)。为了观察快速或高频信号, 电子束与荧光粉的作用时间很短, 需要考虑荧光粉发射的建立时间。短余辉的荧光粉一般具有快的响应时间, 可以满足这种需要。为此, 采用一组硫化锌荧光粉, 如六方结晶的  $\text{ZnS}:\text{Ag}, \text{Cu}, \text{Al}$  (p2) 和  $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Cl}$  (P31)。在选择荧光粉时, 还应考虑加速电压与发光效率之间的关系。

用于拍摄照片的示波管, 对荧光粉的要求是发蓝光以与胶片的光谱曲线相匹配, 并且要求响应速度快。为此, 使用立方晶体的  $\text{ZnS}:\text{Ag}, \text{Cl}$  (P11)。在观测低重复频率的瞬态过程或高速现象时, 可采用长余辉荧光粉 P7。当然, 这时使用储存管更为合适。

1)  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  (P1) 由于合成方法的进步, 这种常用荧光粉在发光效率和抗电子轰击性能上已取得持续的改善。在过去, 为了防止灼烧后的着色和使发射的起伏小, 在原材料混合物中需要相对  $\text{ZnO}$  多加  $\text{SiO}_2$ 。混合物中发生棕色着色是由于反应物不足以阻止  $\text{Mn}^{2+}$  去占领更高的价态。至今, 高性能的 P1 荧光粉已可用最佳的原材料制备条件和荧光粉的合成方法来获得。

典型的制备方法为: 将 2 mol  $\text{ZnO}$ 、1.1~1.2 mol  $\text{SiO}_2$  和 0.6 mol  $\text{MnO}_2$  球磨混合。为了使固态反应容易, 原材料的粒度应为 2~3  $\mu\text{m}$ 。灼烧温度是  $1300\sim 1350^\circ\text{C}$ , 在大气中进行。要特别仔细选择  $\text{SiO}_2$  原材料, 一般采用无定形胶体二氧化硅。这种荧光粉的发射峰值是 525 nm, 半宽度约为 44 nm。10% 的余辉时间是 25 ms。颗粒尺寸决定于制备条件, 通常为 4~6  $\mu\text{m}$ 。

2) 六方晶体  $\text{ZnS}:\text{Ag}, \text{Cl}$  (P2) 将  $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{CuSO}_4$  的水溶液与  $\text{ZnS}$  粉末混合, 然后干燥。Ag 和 Cu 的量是  $\text{ZnS}$  质量分数的 0.01~0.03。加入质量分数为 2% 的  $\text{NaCl}$  作为助熔剂, 在氮气气氛中于约  $1200^\circ\text{C}$  下灼烧。灼烧后, 将剩余的助熔剂洗去。主发射带的峰值波长为 543 nm, 在约 460 nm 处还存在一个较小的发射峰。10% 的余辉时间为 30~100  $\mu\text{s}$ , 与激励的电子束密度有关。

作瞬间信号观察需要快速响应的荧光粉。在这种情况下, 为了获得足够的亮度, 必须工作在更高的阳极电压下。当阳极电压为 4~5 kV 时, P2 荧光粉的发光效率比 P1 的高。平均颗粒大小为 8~10  $\mu\text{m}$ 。

3) 立方晶体  $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Cl}$  (P31) 将铜离子的水溶液倾倒在  $\text{ZnS}$  上, 铜的含量是  $\text{ZnS}$  重量的 0.03%。加入 2% (质量分数) 的  $\text{NaCl}$  作为助熔剂, 在氮气气氛中, 于约  $900^\circ\text{C}$  下灼烧。将剩余的助熔剂洗去。平均粒子大小为 4~7  $\mu\text{m}$ 。主发射峰值在 530 nm。在高激励情况下, 出现 450 nm 的副峰, 使发射光谱变宽。10% 的余辉时间为约 40 ms。此荧光粉在高阳极电压下, 由于高响应速度和高发光效率而被广泛地应用。

4) 立方晶体  $\text{ZnS}:\text{Ag}, \text{Cl}$  (P11) 将  $\text{AgNO}_3$  水溶液倾倒在  $\text{ZnS}$  上。Ag 的含量  $\text{ZnS}$  重的 0.016%。加入 2% (质量分数)  $\text{NaCl}$  作为助熔剂, 于  $950^\circ\text{C}$  在大气中灼烧。平均粒度为 6~8  $\mu\text{m}$ 。发射峰在 460 nm 处, 峰的半宽是 70 nm。10% 的余辉时间为 30~70  $\mu\text{s}$ , 与激励密度有关。由于其发射光谱与胶片

的光敏曲线谱相匹配, 此种荧光粉被用于照相用示波管中。

##### (2) 储存管用荧光粉

储存管由能储存电荷的靶和两把电子枪 (记录与阅读用) 组成。靶是沉积上 1~2  $\mu\text{m}$  厚  $\text{MgF}_2$  的镀金的镍网。由写入枪将输入图像信号以电荷分布形式记录在储存在靶上。靶上的荷电调制散焦的阅读电子束, 于是图像便被转移到荧光屏上。图像可以储存很长时间。当阅读束连续地辐照时, 荧光粉的亮度可达到 2000  $\text{cd}/\text{m}^2$ 。为此, 储存管被用于飞机的座舱中, 被称为白昼下的显示。

( $\text{Zn}, \text{Cd}$ ) $\text{S}:\text{Ag}, \text{Cl}$  (P20) 先将  $\text{ZnS}$  和  $\text{CdS}$  以 6:4 的 mol 比混合, 然后, 加入 0.02% (质量分数) 的 Ag 以及 4% (质量分数) 的  $\text{NaCl}$  和 2% (质量分数)  $\text{BaCl}_2$  作为助熔剂, 在  $\text{N}_2$  气氛中于  $1200^\circ\text{C}$  下将混合物灼烧。

储存管要求高分辨率, 因此其荧光屏必须绝对均匀。为此, 将其颗粒的平均尺寸控制在 6~8  $\mu\text{m}$ , 并且粒子大小的分布相当窄。发射峰在 560 nm, 峰半宽为 110 nm。发光颜色为黄绿, 10% 余辉时间在持续激励下为 16.7 ms; 在脉冲时, 电流密度为 2  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  情况下为 18 ms。

##### (3) 雷达显示管用荧光粉

雷达系统已被应用于气象观察、空中管制和海上航行管制中, 为了在屏上显示雷达回波, 需要长余辉荧光粉。

1) 六方晶体  $\text{ZnS}:\text{Ag}, \text{Cl} + (\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Cu}, \text{Cl}$  (P7) 在雷达显示管中使用双层屏。朝向电子束那一边的是第一层, 是发蓝光的六方晶体  $\text{ZnS}:\text{Ag}, \text{Al}$ ; 第二层 (在玻璃面板上) 是发黄绿光的 ( $\text{Zn}, \text{Cd}$ ) $\text{S}:\text{Cu}, \text{Al}$ 。被电子束激励的第一层发出蓝光, 该蓝光去激发第二层, 后者发射长余辉的黄绿光。因为如用电子束激励第二层使其具有理想的余辉, 则该层的发光效率会很低, 这就是采用第一层发出的短波光去激发第二层发光的理由。

为了合成六方晶体的  $\text{ZnS}:\text{Ag}, \text{Cl}$ , 将  $\text{ZnS}$  粉末和 0.02% (质量分数) 的 Ag 以及助熔剂  $\text{NaCl}$  和  $\text{BaCl}_2$  混合。然后, 混合物在氮气气氛中于  $1250^\circ\text{C}$  下灼烧。粒子尺寸调整在只有几个微米或更小, 使荧光粉能充分吸收电子能量。

( $\text{Zn}, \text{Cd}$ ) $\text{S}:\text{Cu}, \text{Cl}$  是由  $\text{ZnS}$  和  $\text{CdS}$  以 9:1 的比例混合而成, 再加入 0.005% (质量分数) 的 Cu 和  $\text{NaCl}$  作为助熔剂。将混合物于氮气气氛中在  $800\sim 900^\circ\text{C}$  下灼烧。荧光粉的直径为几十微米, 因为颗粒大, 余辉时间长。第一层的余辉时间为 50  $\mu\text{s}$ , 光谱主峰在 445 nm。后者去激发第二层, 使第二层发出 555 nm 的光。10% 余辉时间为 300 ms 或更长。双层荧光屏用沉淀法制备, 先沉淀第二层, 再将第一层沉淀在第二层上。这类屏总的阴极射线发光效率较低, 因此, 应该仔细地调节黄滤光片的透射光谱和环境光的电平。

2)  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}, \text{As}$  (P39) 在基质晶体中创造陷阱, 就可以使  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  荧光粉具有长的余辉。在  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  (P1) 中掺入 0.1% (质量分数) 的  $\text{As}_2\text{O}_3$ , 便可制备出 P39 荧光粉。在大气中于  $1250^\circ\text{C}$  下灼烧, 使砷原子分解出来以  $\text{AsO}_4^{3-}$  形式存在于基质晶体中。随  $\text{As}_2\text{O}_3$  量的增加, 余辉变长, 但亮度降低。发光光谱峰值波长与 P1 相同, 在 525 nm 处, 但色纯更高。10% 余辉时间为 150 ms, 已将此种荧光粉用于无闪烁显示管。

3) 其他荧光粉 长余辉荧光粉中还有  $\text{Mn}^{2+}$  激活氟化物荧光粉, 其中的代表是荧光粉 ( $\text{Zn}, \text{Mg})\text{F}_2:\text{Mn}^{2+}$  (P12, P38)、( $\text{K}, \text{Mg})\text{F}_3:\text{Mn}^{2+}$  (P19) 和  $\text{MgF}_2:\text{Mn}^{2+}$  (P33)。它们发射橙光, 在电子轰击下有蜕化的倾向。特别在用于雷达显示管时, 由于是径向扫描, 在屏中心附近受到高密度电子轰击的时间多, 使该处首先开始亮度下降。因此, 这些荧光粉用在实际 CRT 中还不太多。

#### 4.6.6 特种 CRT 用荧光粉

##### (1) 大屏幕显示管用荧光粉



用一只 CRT 是不可能在有亮度指标要求下完成很大面积显示的,但是许多特种小 CRT 组合在一起是可能实现对角线为几米或几十米的显示墙。每只小 CRT 产生一种基色,三只基色管构成一个像素,许多这样的像素曾经构成一个  $10.8\text{ m} \times 7.2\text{ m}$  巨大的显示屏。这类小 CRT 的结构示意如图 9.1-50 所示,其标准尺寸是  $\phi 28.6\text{ mm} \times 132\text{ mm}$ 。管壳为彩色玻璃,内装一把电子枪和一个荧光屏。电子束是散焦状,辐照整个荧光屏,不用扫描。采用彩色玻璃的好处是:提高发射光的色纯、消除周围光的反射和增加对比度。当采用脉宽调制时,亮度变化可达 32 个等级。每只小 CRT 的功耗为 2 W,整个巨大屏的功耗只有使用白炽灯时的 1/10。其白色色温为 9 300 K。R、G、B 三色亮度比为 13:80:7。

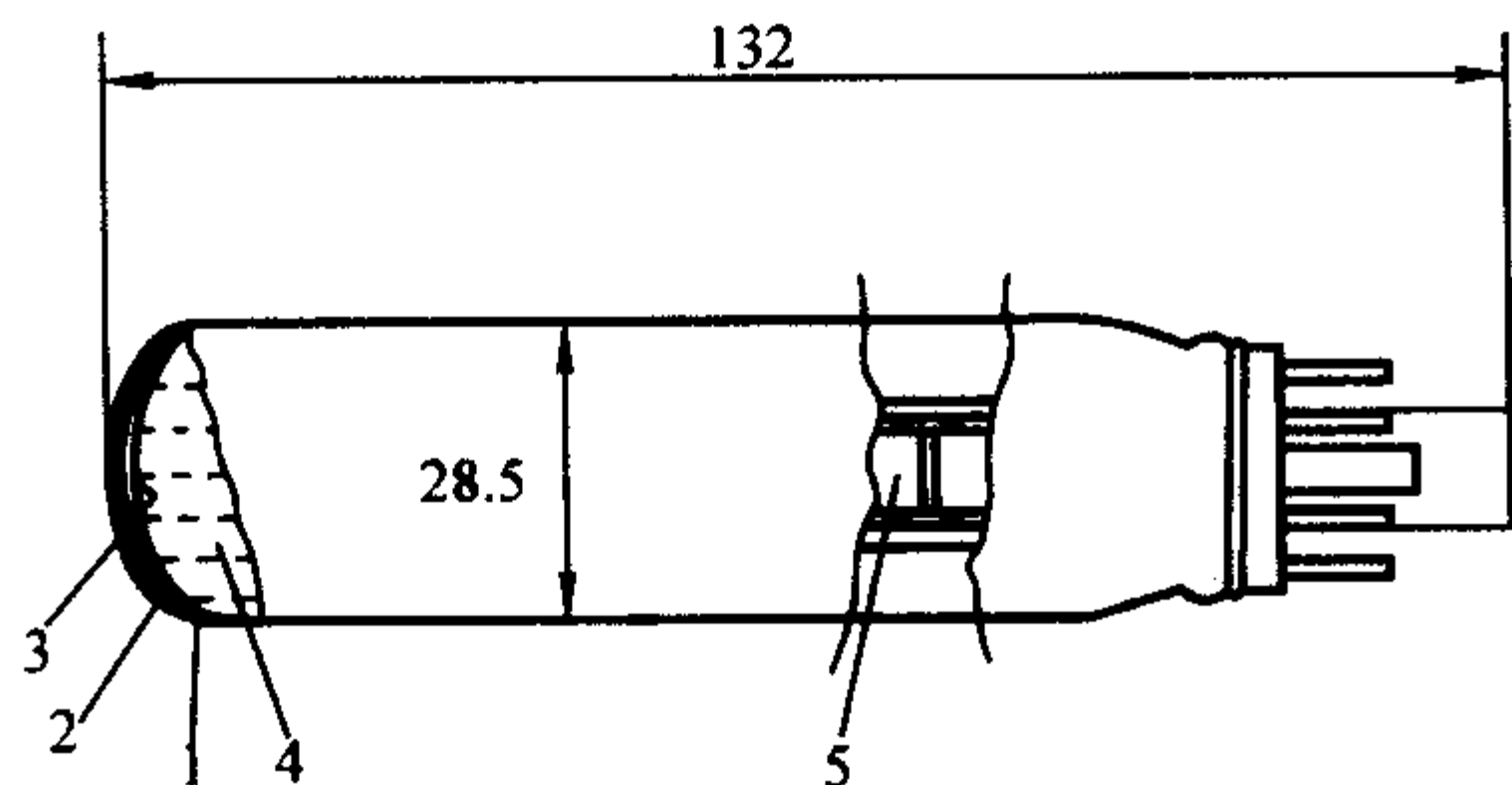


图 9.1-50 构成巨型显示屏的小 CRT 结构示意图

1—彩色玻璃; 2—荧光屏; 3—铝层; 4—电子束; 5—电子枪

1) 蓝粉 六方晶系  $\text{ZnS:Ag,Cl}$  (P22) 荧光粉广泛地在彩色显像管中使用,在这儿用于发蓝光的小 CRT 中。

2) 绿粉  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}^{2+}$  (P43) 或  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$  (P53) 荧光粉是投影管中绿管的荧光粉,在这儿用于发绿光的小 CRT 中。

3) 红粉  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Eu}^{3+}$  (P22) 和  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S:Eu}^{3+}$  都是彩色显像管中的红粉,在这儿用于发红光的小 CRT 中。

每种荧光粉的亮度—电流特性都不一样,但是采用脉宽调制后,不成问题。巨大显示屏置于户外,有自然通风。当环境温度为  $20^\circ\text{C}$  时,管内荧光粉表面的温度不超过  $60^\circ\text{C}$ ,所以不存在荧光粉的温度上升使亮度下降的问题。三种基色管的色坐标和亮度见表 9.1-12。

表 9.1-12 三种基色管的色坐标和亮度

| 荧光粉                                   | CIE 色坐标 |         | 亮度/ $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ |
|---------------------------------------|---------|---------|-----------------------------------|
|                                       | X       | Y       |                                   |
| B: $\text{ZnS:Ag,Cl}$                 | 0.147 2 | 0.064 2 | 1 700                             |
| G: $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$ | 0.313 4 | 0.631 0 | 8 000                             |
| R: $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Eu}$  | 0.666 1 | 0.332 9 | 4 200                             |

#### (2) 穿透式彩色显像管用荧光粉

这类 CRT 为多层屏,发光颜色的改变是由于电子束透入荧光屏的深度不同,由于不需荫罩这类选色板,具有高分辨力的特点,存在的问题是如何快速切换高的加速电压,但现在已能实现在  $10\text{ }\mu\text{s}$  内切换而功耗不大的开关电路,使该类 CRT 得以实用化。

在典型结构中采用绿粉和红粉两层,层间隔有不发光介质,这样能实现四种颜色:绿、黄、橙、红。采用的荧光粉为:

绿粉:  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  (P1), 平均颗粒大小为  $2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ ;

红粉:  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (P22), 平均颗粒大小约为  $3\text{ }\mu\text{m}$ ;

介质层:  $\text{TiO}_2$  (金红石结构), 平均颗粒大小为  $0.2\sim 0.3\text{ }\mu\text{m}$ 。

两层荧光粉层间的介质层是为了改善红层的均匀性和使红粉与绿粉间的混合可能性减至最小,红粉层沉淀在绿粉层

之上,即绿粉层是先沉淀在玻璃屏上的。

穿透式彩色显像管用于飞机雷达上作敌我识别,或显示工程图样等方面。

#### (3) 飞点扫描管用荧光粉

在电视系统发展初期,飞点扫描管曾用于电影胶片的摄像。在荧光屏上的扫描亮点由光学系统聚集在胶片上,透过胶片的光受胶片上像密度的调制,然后被光敏元件检测到,于是将像的光学信号转变为电信号序列。为此目的,要求荧光屏具有高亮度、高分辨力、短余辉和好的均匀性,并且荧光粉的发射光谱要与光敏元件的光谱曲线相匹配。荧光粉  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$  (P16) 和  $\text{ZnO:Zn}$  (P24) 曾经分别用于彩色和单色扫描器。但是它们的发光效率低,并且工作中蜕化快,现在已有更好的荧光粉:

1)  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  (P46) 发光的峰值波长为  $530\text{ nm}$ , 10% 的余辉时间为  $150\text{ ns}$ 。

2)  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$  (P47) 发光的峰值波长为  $400\text{ nm}$ , 10% 的余辉时间为  $70\text{ ns}$ 。

3)  $[\text{P46}(70\%) + \text{P47}(30\%)]$  (P48) 发光光谱的峰值波长为  $400\text{ nm}$  和  $525\text{ nm}$ , 10% 的余辉时间为  $120\text{ ns}$ 。

4)  $\text{Y}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  (PYG) 发光的峰值波长为  $515\text{ nm}$ , 100% 的余辉时间为  $120\text{ ns}$ 。

P48 由两种荧光粉组成,发射光谱宽,用于阅读彩色胶片,由于两种荧光粉电化学性质上的差异,有时会在沉淀屏的过程中发生小的聚集,造成扫描的光信号中噪声增加。因此,使用  $\text{Y}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  更适合,因为单独一种也能覆盖包括蓝光的宽光谱,如图 9.1-51 所示。

$\text{Y}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  的制备方法如下:

球磨混合  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $2.94\text{ mol}$ )、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $2.3\text{ mol}$ )、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ( $2.7\text{ mol}$ ) 和  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  ( $0.03\text{ mol}$ ) 混合物,在大气中于  $1550^\circ\text{C}$  下灼烧  $5\text{ h}$ ,最后将宽光粉的颗粒大小调整到  $5\text{ }\mu\text{m}$ 。

彩色飞点扫描管的频率响应特性如图 9.1-52 所示,以  $\text{Y}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  屏最好。此外,这种屏的蜕化也很小:  $20\text{ kV}$ ,  $2\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$  束流密度轰击  $300\text{ h}$  以后,发光强仍然具有起始值的 80% 以上。

飞点扫描管不只是用于发送胶片图像,也用于检查半导体工艺中用的光学板。

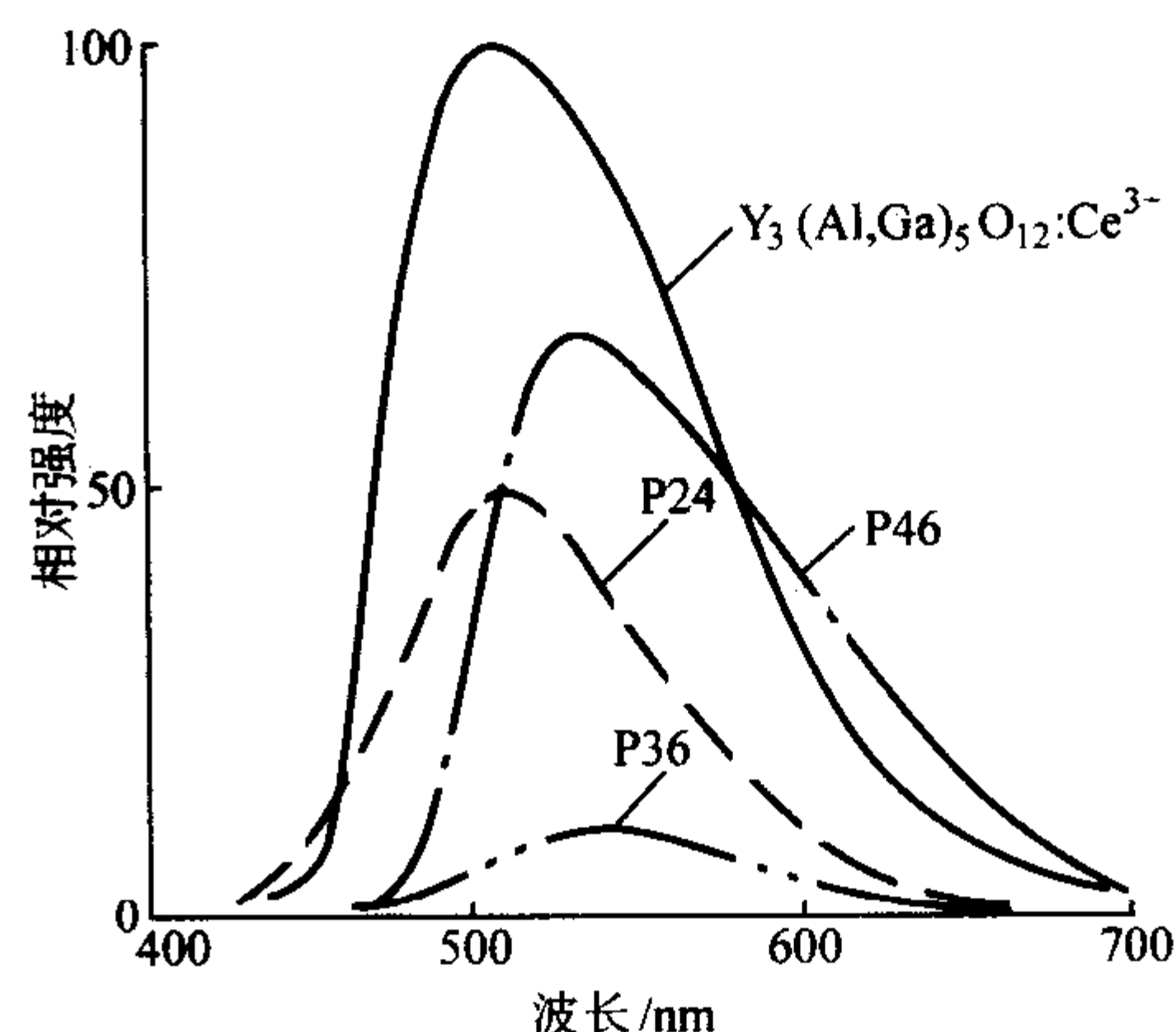


图 9.1-51 飞点扫描管的发光光谱

#### 4.7 CRT 荧光粉型号的命名体系

美国电子器件工程师联合会 (JEDEC) 早在 1945 年就对常用的荧光粉进行编号,并冠以“P”字(即 Phosphor 的第一个字母),按登记顺序编排,至今已达 P57。日本的 EJA 标准完全根据美国的 JEDEC 标准,只是将登记号“P”改为“B”。我国的标准也仿美国标准,但是将登记号“P”改变



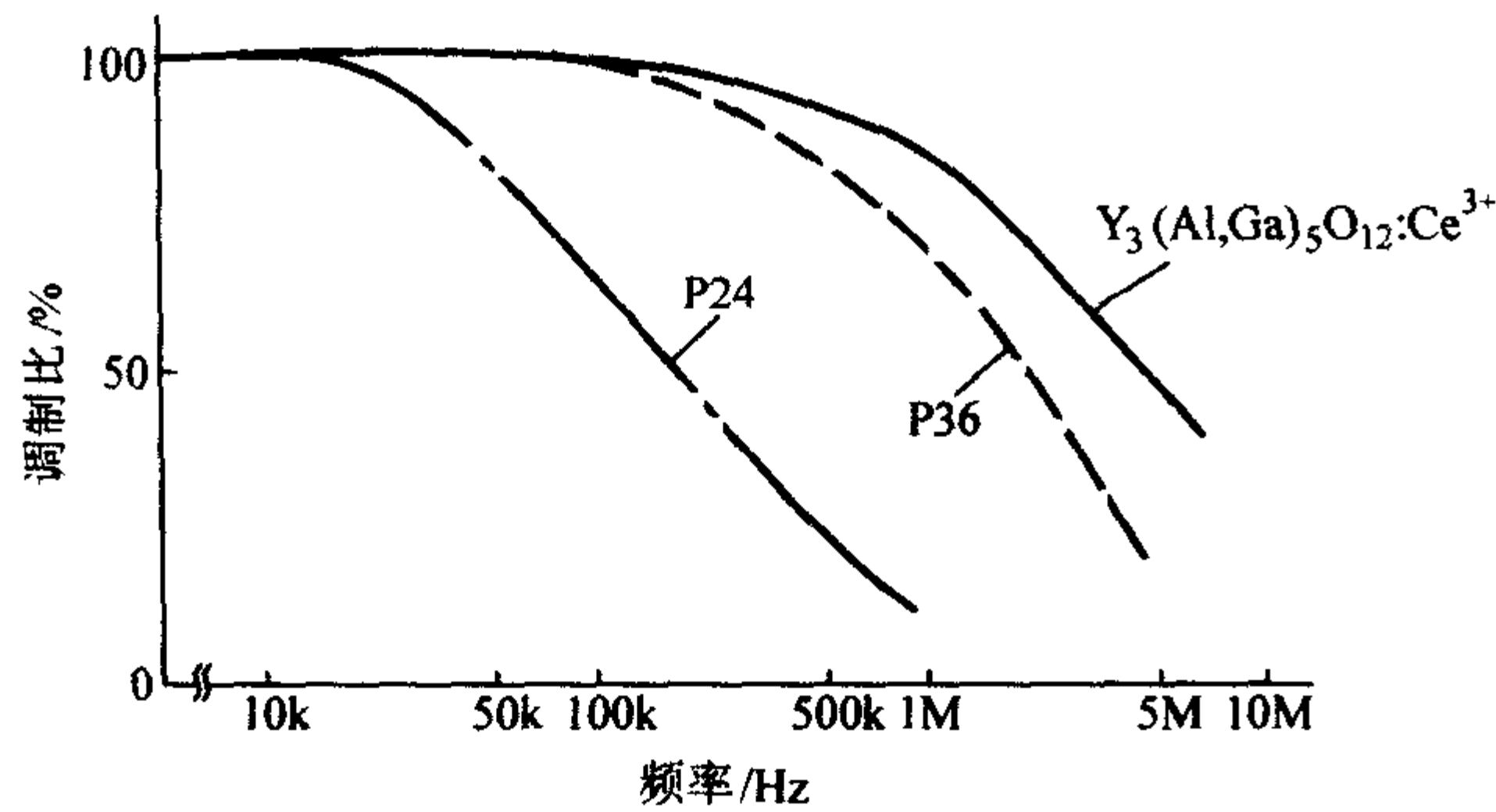


图 9.1-52 飞点扫描管的频率响应曲线

为“Y”。于1982年建立了世界范围荧光粉命名体系(WTDS)，其中使用的符号与欧洲标准PRO相仿。

WTDS符号通常由两个字母组成，第一个字母表示荧光屏发光颜色的标准；第二个字母指出屏发光颜色与标准的偏离。第一个字母的意义列于表9.1-13中。

于表9.1-4中列出了CRT用主要荧光粉屏的特性，包括型号、发光颜色、峰值波长、色坐标、余辉特性和主要用途，表中第一列是WTDS的命名，第二列是美国标准的编号。

表 9.1-13 WTDS 符号中的第一个字母的意义

| 字母       | 意义                              |
|----------|---------------------------------|
| A        | 略带红、紫或蓝紫色的紫色                    |
| B        | 略带紫色的蓝色、略带绿色的蓝色                 |
| D        | 用于彩色电视的三色荧光屏；颜色与X或XX有明显的不同      |
| G, H     | 略带绿色的蓝色、绿色、略带黄色的绿色              |
| K        | 绿黄色                             |
| L        | 橙色、略带黄色的粉红色                     |
| R        | 略带红色的橙色、红色、略带紫色的红色、粉红色，略带紫色的粉红色 |
| S        | 双色显示荧光屏                         |
| V        | 颜色随电压而变的多色荧光屏                   |
| W        | 白                               |
| X (1 字母) | 彩色电视用荧光屏                        |
| X (2 字母) | 数字显示用三色荧光屏；与X相近的颜色              |
| Y        | 绿黄、黄、橙黄                         |
| Z        | 不属于上述各类范畴的荧光粉                   |

表 9.1-14 荧光屏的分类

| WTDS | JEDEC<br>编号   | 化学组成   | 荧光<br>色彩       | 磷光<br>色彩                                   | 发光光谱峰<br>值波长/nm | CIE 色度坐标 |       |       |       | 余辉特点   | 用途                                      |       |
|------|---------------|--|----------------|--|-----------------|----------|-------|-------|-------|--------|---|-------|
|      |               |  |                |  |                 | X        | Y     | U'    | V'    |        |   |       |
| GJ   | P1            | $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$                             | 黄绿             | 黄绿   | 525             | 0.218    | 0.712 | 0.079 | 0.577 | 中      | 阴极射线示波器、雷达                              |       |
| GL   | P2            | $\text{ZnS}:\text{Cu}$   | 黄绿             | 黄绿   | 543             | 0.279    | 0.534 | 0.126 | 0.543 | 中短     | 阴极射线示波器                                 |       |
| YB   | P3            | $(\text{Zn}, \text{Be})_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$                | 橙黄             | 橙黄   |                 | 0.532    | 0.469 | 0.276 | 0.557 | 中      | 电视                                      |       |
| WW   | P4(1)         | $\text{ZnS}:\text{Ag} + (\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Ag}$    | 白              | 白  | 600             | 0.270    | 0.300 | 0.178 | 0.446 | 中短     | 直观电视                                    |       |
|      | (2)           |  | 白              | 白  |                 | 0.317    | 0.331 | 0.200 | 0.470 | 中到中短   | 剧场电视投影管                                 |       |
|      | (3)           |  | 白              | 白  |                 | 0.333    | 0.347 | 0.205 | 0.481 | 中到中短   | 电视投影管                                   |       |
| BJ   | P5            | $\text{CaWO}_4:\text{W}$   | 蓝              | 蓝  | 420             | 0.169    | 0.132 | 0.159 | 0.280 | 中短     | 照相                                      |       |
| GM   | P6            | $\text{ZnS}:\text{Ag}$<br>$(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Cu}$ | 白              | 白  |                 | 0.338    | 0.347 | 0.208 | 0.481 | 中短     | 雷达和示波器                                  |       |
|      | P7(4)         |  | 白              | 黄绿   |                 | 0.151    | 0.032 | 0.196 | 0.093 | 中短     |   |       |
|      | (5)           |  |                | 高蓝<br>平均<br>低蓝                             |                 | 0.357    | 0.537 | 0.164 | 0.554 | 长      |   |       |
|      |               |  |                |  |                 | 0.260    | 0.258 | 0.187 | 0.416 |        |   |       |
|      |               |  |                |  |                 | 0.278    | 0.310 | 0.180 | 0.453 |        |   |       |
| ZA   | P10 #         | KCl  |                |  |                 | 0.328    | 0.420 | 0.178 | 0.512 | 极长、可变  | 交通监视雷达                                  |       |
| BE   | P11           | $\text{ZnS}:\text{Ag}$   | 蓝              | 蓝  |                 | 0.139    | 0.148 | 0.124 | 0.296 | 中短     | 照相                                      |       |
| LB   | P12           | $(\text{Zn}, \text{Mg})\text{F}_2:\text{Mn}^{2+}$                    | 橙              | 橙  | 590             | 0.557    | 0.442 | 0.310 | 0.553 | 长      | 雷达                                      |       |
| RC   | P13           | $\text{MgSiO}_3:\text{Mn}^{2+}$                                      | 红橙             | 红橙   | 640             | 0.670    | 0.329 | 0.478 | 0.528 | 中      | 军用阴极射线管, 显示<br>信息重复率为 2 ~ 4 s 的军<br>用雷达 |       |
| YC   | P14(6)<br>(7) | $\text{ZnS}:\text{Ag} + (\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Cu}$    | 蓝              | 橙黄   |                 | 0.150    | 0.093 | 0.157 | 0.219 | 中短     |   |       |
|      |               |  | 高蓝<br>平均<br>低蓝 |  |                 | 0.504    | 0.443 | 0.278 | 0.546 | 中      |   |       |
|      |               |  |                |  |                 | 0.333    | 0.268 | 0.240 | 0.435 |        |   |       |
|      |               |  |                |  |                 | 0.369    | 0.311 | 0.246 | 0.467 |        |   |       |
| GG   | P15           | $\text{ZnO}:\text{Zn}$   | 绿              | 绿  | 510             | 0.424    | 0.376 | 0.255 | 0.508 | 可见光:短  |   |       |
| AA   | P16           | $\text{Ca}_2\text{MgSiO}_7:\text{Ce}^{3+}$                           | 紫外             |  | 385             | 0.199    | 0.016 | 0.258 | 0.052 | 紫外光:极短 | 飞点扫描系统和照相                               |       |
| WF   | P17           | $\text{ZnO}:\text{Zn} + (\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Ag}$    | 白              | 黄  |                 | 0.302    | 0.390 | 0.171 | 0.496 | 极短     | 飞点扫描系统和照相                               |       |
|      | P18           |  | 白              | 白  |                 |          |       |       |       | 蓝:短    |   |       |
| LF   | P19           | $(\text{KF}, \text{MgF}_2):\text{Mn}^{2+}$                           | 橙              | 橙  | 590             | 0.333    | 0.347 | 0.205 | 0.481 | 中到中短   | 电视投影管                                   |       |
|      | KA            |  | P20            | $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Ag}$ | 黄绿              | 黄绿       | 560   | 0.572 | 0.422 | 0.331  |   | 0.549 |
|      |               |  |                |  |                 | 0.426    | 0.546 | 0.196 | 0.565 | 中到中短   | 雷达                                      |       |
|      |               |  |                |  |                 |          |       |       |       |        | 直观电视                                    |       |



续表 9.1-14

| WTDS | JEDEC<br>编号 | 化学组成   | 荧光<br>色彩 | 磷光<br>色彩 | 发光光谱峰<br>值波长/nm | CIE 色度坐标 |       |       |       | 余辉特点              | 用途          |
|------|-------------|--|----------|----------|-----------------|----------|-------|-------|-------|-------------------|-------------|
|      |             |  |          |          |                 | X        | Y     | U'    | V'    |                   |             |
| RD   | P21         | MgF <sub>2</sub> : Mn <sup>2+</sup>  | 红橙       |          |                 | 0.539    | 0.373 | 0.337 | 0.525 | 长                 | 雷达          |
| XX   | P22(8)      | ZnS: Ag  | 蓝        | 红橙       | 605             | 0.146    | 0.052 | 0.175 | 0.140 | 中短                | 彩色电视        |
|      |             | Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> : Mn <sup>2+</sup>  | 绿        |          |                 | 0.218    | 0.712 | 0.079 | 0.577 |                   |             |
|      |             | Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : Mn <sup>2+</sup>   | 红        |          |                 | 0.674    | 0.326 | 0.485 | 0.527 |                   |             |
| XX   | (9)         | ZnS: Ag  | 蓝        |          |                 | 0.155    | 0.060 | 0.182 | 0.158 |                   |             |
|      |             | (Zn, Cd)S: Ag  | 绿        |          |                 | 0.285    | 0.600 | 0.118 | 0.561 |                   |             |
|      |             | (Zn, Cd)S: Ag  | 红        |          |                 | 0.663    | 0.337 | 0.464 | 0.530 |                   |             |
| XX   | (10)        | ZnS: Ag  | 蓝        |          |                 | 0.157    | 0.047 | 0.493 | 0.130 |                   |             |
|      |             | (Zn, Cd)S: Ag  | 绿        |          |                 | 0.260    | 0.600 | 0.107 | 0.558 |                   |             |
|      |             | YVO <sub>4</sub> : Eu <sup>3+</sup>  | 红        |          |                 | 0.650    | 0.325 | 0.464 | 0.522 |                   |             |
| XX   | (11)        | ZnS: Ag  | 蓝        |          |                 | 0.150    | 0.068 | 0.171 | 0.174 |                   |             |
|      |             | (Zn, Cd)S: Cu  | 绿        |          |                 | 0.300    | 0.600 | 0.125 | 0.563 |                   |             |
|      |             | Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S: Eu <sup>3+</sup>  | 红        |          |                 | 0.628    | 0.337 | 0.434 | 0.524 |                   |             |
| XX   | (12)        | ZnS: Ag  | 蓝        |          |                 | 0.150    | 0.070 | 0.170 | 0.178 |                   |             |
|      |             | (Zn, Cd)S: Cu  | 绿        |          |                 | 0.330    | 0.590 | 0.140 | 0.564 |                   |             |
|      |             | Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S: Eu <sup>3+</sup>  | 红        |          |                 | 0.640    | 0.335 | 0.446 | 0.525 |                   |             |
| XX   | (13)        | ZnS: Ag  | 蓝        |          |                 | 0.155    | 0.067 | 0.177 | 0.173 |                   |             |
|      |             | (Zn, Cd)S: Cu  | 绿        |          |                 | 0.343    | 0.591 | 0.146 | 0.565 |                   |             |
|      |             | Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S: Eu <sup>3+</sup>  | 红        |          |                 | 0.623    | 0.342 | 0.425 | 0.525 |                   |             |
| WG   | P23         | ZnS: Ag + (Zn, Cd)S: Cu  | 白        | 白        |                 | 0.364    | 0.377 | 0.214 | 0.499 | 中短                | 直观电视        |
| GE   | P24         | ZnO: Zn  | 绿        | 绿        | 520             | 0.245    | 0.441 | 0.126 | 0.509 | 短                 | 飞点扫描管       |
| LJ   | P25         | CaSiO <sub>3</sub> : P6, Mn <sup>2+</sup>  | 橙        | 橙        | 590             | 0.569    | 0.429 | 0.325 | 0.551 | 中                 | 军用显示系统阴极射线管 |
| LC   | P26         | (KF, MgF <sub>2</sub> ): Mn <sup>2+</sup>  | 橙        | 橙        |                 | 0.573    | 0.426 | 0.329 | 0.550 | 极长                | 雷达显示        |
| RE   | P27         | Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : Mn <sup>2+</sup>   | 红橙       | 红橙       | 585             | 0.674    | 0.326 | 0.485 | 0.527 | 中                 | 彩色监视器       |
| KE   | P28         | (Zn, Cd)S: Cu  | 黄绿       | 黄绿       | 635             | 0.370    | 0.540 | 0.169 | 0.556 | 长                 | 雷达显示        |
| SA   | P29*        | ZnS: Cu  |          |          | 550             |          |       |       |       |                   | 飞机指示器       |
| GH   | P31(14)     | ZnS: Cu  | 绿        | 绿        |                 | 0.226    | 0.528 | 0.102 | 0.535 | 中短                | 示波器         |
|      | (15)        |  |          |          |                 | 0.193    | 0.420 |       |       |                   |             |
| GB   | P32(16)     | (Zn, Cd)S: Cu + (Ca, Mg)<br>SiO <sub>3</sub> : Ti  | 紫蓝       | 黄绿       |                 | 0.170    | 0.124 | 0.164 | 0.269 | 长                 | 雷达          |
|      | (17)        |  |          |          |                 | 0.340    | 0.515 | 0.160 | 0.545 |                   |             |
|      | (18)        |  |          |          |                 | 0.301    | 0.398 | 0.173 | 0.501 |                   |             |
| LD   | P33         | MgF <sub>2</sub> : Mn <sup>2+</sup>  | 橙        | 橙        | 585             | 0.559    | 0.440 | 0.312 | 0.553 | 长/极长              | 雷达          |
| ZB   | P34(19)     | ZnS: Pb, Cu  | 蓝绿       | 黄绿       | 540             | 0.235    | 0.364 | 0.136 | 0.475 | 极长                | 示波器、雷达      |
|      | (20)        |  |          |          |                 | 0.409    | 0.564 | 0.183 | 0.567 | 直观信息储存            |             |
| BG   | P35(21)     |  | 黄绿       | 绿蓝       |                 | 0.286    | 0.420 | 0.153 | 0.506 | 中短                | 示波器         |
|      | (22)        | Zn(S, Se): Ag  | 黄绿       | 黄蓝       | 456             | 0.200    | 0.245 | 0.144 | 0.398 |                   |             |
| KF   | P36         | (Zn, Cd)S: Ag, Ni  | 黄绿       | 黄绿       | 550             | 0.400    | 0.543 | 0.184 | 0.561 | 极短                | 飞点扫描器       |
| BK   | P37         | ZnS: Ag, Ni  | 绿蓝       | 绿蓝       | 465             | 0.143    | 0.208 | 0.110 | 0.359 | 极短                | 飞点扫描器、照相    |
| LK   | P38         | (Zn, Mg)F <sub>2</sub> : Mn <sup>2+</sup>  | 橙        | 橙        | 600             | 0.591    | 0.407 | 0.353 | 0.547 | 极长                | 低重复率显示、雷达   |
| GR   | P39         | Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> : Mn <sup>2+</sup> , As   | 黄绿       | 黄绿       | 252             | 0.223    | 0.698 | 0.082 | 0.575 | 长                 | 低重复率显示、雷达   |
| GA   | P40         | ZnS: Ag + (Zn, Cd)S: Cu  | 白        | 黄绿       |                 | 0.276    | 0.312 | 0.178 | 0.454 | 蓝: 中短<br>黄: 长     | 低重复率显示      |
| YD   | P41         | (Zn, Mg)F <sub>2</sub> : Mn <sup>2+</sup> +<br>Ca <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Ce <sup>3+</sup> | 橙黄       | 橙黄       | 600             | 0.541    | 0.456 | 0.293 | 0.555 | 可见光: 长<br>紫外光: 极短 | (23)        |



续表 9.1-14

| WTDS | JEDEC<br>编号 | 化学组成   | 荧光<br>色彩      | 磷光<br>色彩 | 发光光谱峰<br>值波长/nm | CIE 色度坐标 |       |       |       | 余辉特点   | 用途               |
|------|-------------|--|---------------|----------|-----------------|----------|-------|-------|-------|--------|------------------|
|      |             |  |               |          |                 | X        | Y     | U'    | V'    |        |                  |
| GW   | P42         | ZnS:Cu + Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Mn <sup>2+</sup> , As   | 黄绿            | 黄绿       | 520             | 0.238    | 0.568 | 0.102 | 0.547 | 中      | 高亮度低重复率显示        |
| GY   | P43         | Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Tb <sup>3+</sup>  | 黄绿            | 黄绿       | 544             | 0.333    | 0.556 | 0.148 | 0.558 | 中 (24) | 直观显示             |
| GX   | P44         | La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Tb <sup>3+</sup>  | 黄绿            | 黄绿       | 544             | 0.300    | 0.569 | 0.126 | 0.562 | 中      | 直观显示             |
| WB   | P45         | Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Tb <sup>3+</sup>   | 白             | 白        |                 | 0.253    | 0.312 | 0.162 | 0.450 | 中      | 直观显示             |
| KG   | P46         | Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Ce <sup>3+</sup>   | 黄绿            | 黄绿       | 530             | 0.365    | 0.595 | 0.155 | 0.569 | 极短     | 飞点扫描             |
| BH   | P47         | Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> :Ce <sup>3+</sup>  | 紫蓝            | 紫蓝       | 400             | 0.166    | 0.101 | 0.171 | 0.234 | 极短     | 飞点扫描和光纪录         |
| KH   | P48         | Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Ce <sup>3+</sup> (70%)*<br>Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> :Ce <sup>3+</sup> (30%) | 黄绿            | 黄绿       |                 | 0.365    | 0.474 | 0.184 | 0.536 | 极短     | 产生宽带或彩色视频信号的飞点扫描 |
| VA   | P49         | Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Mn <sup>2+</sup>   | 黄绿            | 黄绿       | 522             | 0.315    | 0.615 | 0.129 | 0.568 | 中      | 图像、字母、数字显示用      |
|      | (25)        | YVO <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup>   | 红橙<br>(6 kV)  | 红橙       | 619             | 0.672    | 0.327 | 0.482 | 0.527 | 中      | 由电压控制的双色荧光       |
| VB   | P50         | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup>  | 红橙<br>(8 kV)  | 红橙       |                 | 0.655    | 0.340 | 0.454 | 0.530 | 中      | 膜多色显示            |
| VC   | P51         | (Zn, Cd) S:Ag  | 黄绿<br>(15 kV) | 黄绿       |                 | 0.398    | 0.546 | 0.182 | 0.561 | 中短     | 多色显示             |
|      |             | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup>  | 红橙<br>(6 kV)  | 红橙       |                 | 0.675    | 0.325 | 0.487 | 0.527 | 中      |                  |
|      |             |  | 黄绿            | 黄绿       |                 | 0.414    | 0.514 | 0.199 | 0.555 | 中短     |                  |
| BL   | P52         | Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Ti   | 紫蓝            | 紫蓝       |                 | 0.157    | 0.075 | 0.175 | 0.188 | 中短     | 光记录              |
| KJ   | P53         | Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Tb <sup>3+</sup>   | 黄绿            | 黄绿       | 400             | 0.368    | 0.539 | 0.169 | 0.556 | 中      | 高亮度显示            |
| DB   | P54         | Y <sup>2</sup> O <sup>2</sup> S:Eu <sup>3+</sup>   | 红             | 红        | 544             | 0.601    | 0.339 | 0.410 | 0.520 | 中短     | 三色荧光膜、用于字符或图     |
| BM   | P55         | ZnS:Ag   | 绿             | 绿        |                 | 0.276    | 0.586 | 0.116 | 0.556 | 例显示    | 投影管              |
|      |             |  | 白             | 白        |                 | 0.281    | 0.311 | 0.182 | 0.454 |        |                  |
|      |             |  | 蓝             | 蓝        |                 | 0.150    | 0.070 | 0.170 | 0.178 | 中短     |                  |
|      | P56         |  | 红             | 红        |                 | 0.640    | 0.335 | 0.446 | 0.525 | 中      | 投影管              |
| LL   | P57         | Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Mn <sup>2+</sup> + MgF <sub>2</sub> :Mn <sup>2+</sup>  | 黄绿            | 黄绿       | 450             | 0.218    | 0.712 | 0.079 | 0.577 | 中      | 雷达系统             |
|      |             |  | 橙             | 橙        |                 | 0.573    | 0.426 | 0.329 | 0.550 | 极长     |                  |

# 不是发光材料, \* P2 和 P25 组合成双色荧光膜。

注: (1) 全硫化物; (2) 硅酸盐, 硫化物; (3) 全硅酸盐; (4) 紫蓝色坐标; (5) 黄绿色坐标; (6) 蓝色坐标; (7) 橙黄色坐标; (8) 硫化物/硅酸盐/磷酸盐; (9) 全硫化物; (10) 硫化物/钨酸钾; (11) 硫化物/硫的氧化物; (12) 硫化物/氧化物; (13) 硫化物/硫的氧化物; (14) 低电流; (15) 高电流; (16) 紫蓝色坐标; (17) 黄绿色坐标; (18) 荧光色坐标; (19) 荧光; (20) 激励余辉; (21) 荧光; (22) 余辉; (23) 该荧光膜为 P12 和 P16 的混合物; (24) P43 ~ P48、P50 ~ P53 和 P57 的上升时间 = 衰变时间; (25) 电压控制选色: 红橙 10 kV, 黄绿 17 kV。

我国于 1973 年由四机部所组织有关单位, 对所有实用荧光粉进行定标, 采用激发方式的汉语拼音第一个字母为首 (如阴极射线荧光粉为 Y) 编了牌号, 形成了 SJ601 ~ 608—1973 和 SJ/Z609 ~ 610—1973 部颁标准。1983 年颁布了国标 GB 4073—1983 “荧光粉牌号”。牌号由五个部分组成, 如彩色显像管用红粉牌号为: Y22-R3, 其中:

① 表示激发方式的大写汉语拼音字母, 如阴极射线致荧光粉用 Y, 光致用 G, 电致用 D, 放射线致用 F, 其他用 Q

来表示。

② 为一组数字, 表示编号, 其中彩色电视用荧光粉固定为 22。

③ 为横线。

④ 为表示发光颜色的英文字母, 如 R (红)、G (绿)、B (蓝)、W (白)、Y (黄)、O (橙)、V (紫)。

⑤ 于表 9.1-15 中示出了 CRT 用荧光粉产品牌号, 为用阿拉伯数字表示的顺序号。

表 9.1-15 GB 4073-83 中阴极射线致荧光粉产品表

| 牌号    | 化学组成    |                                       | 发光颜色 | 发射光谱<br>峰值/nm | 余辉<br>区间 | 主要用途    | 国外相类<br>似的牌号 |
|-------|---------|---------------------------------------|------|---------------|----------|---------|--------------|
| Y1    | 硅酸锌: 锰  | Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> : Mn | 绿    | 525           | 中        | 示波显示    | P1、K-35      |
| Y2    | 钨酸钙: 钨  | CaWO <sub>4</sub> : W                 | 紫    | 415           | 中短       | 摄影纪录    | P5           |
| Y3    | 硫化锌: 银  | ZnS: Ag                               | 蓝紫   | 435           | 中短       | 双层屏示波显示 | P7B、K-430    |
| Y4-W1 | 硫化锌: 银  | ZnS: Ag                               | 白    | 455           | 中        | 黑白电视显示  | P4           |
|       | 硫化锌镉: 银 | (Zn, Cd) S: Cu, Al                    |      | 560           |          |         |              |
| Y4-W2 | 硫化锌: 银  | ZnS: Ag                               | 白    | 458           | 中        | 黑白电视显示  | P4K          |



续表 9.1-15

| 牌号     | 化学组成     |  | 发光颜色 | 发射光谱<br>峰值/nm | 余辉<br>区间 | 主要用途     | 国外相类<br>似的牌号 |
|--------|----------|--|------|---------------|----------|----------|--------------|
| Y4-B1  | 硫化锌镉:铜、铝 | (Zn, Cd) S:Cu, Al  |      | 560           |          |          |              |
|        | 硫化锌:银    | ZnS:Ag   | 蓝    | 455           | 中短       | 黑白电视显示   | P4B、K-11     |
|        | 硫化锌镉:银   | (Zn, Cd) S:Ag  | 黄    | 560           | 中        | 黑白电视显示   | P4Y          |
| Y4-Y1  | 硫化锌镉:铜、铝 | (Zn, Cd) S:Cu, Ag  | 黄    | 560           | 中        | 黑白电视显示   | P4KY         |
| Y5     | 氧化锌:锌    | ZnO:Zn   | 绿    | 520           | 短        | 数码显示     | P24          |
| Y6     | 氧化锌:锌    | ZnS:Zn   | 绿蓝   | 505           | 短        | 数码显示     | P15          |
| Y7     | 银        | ZnS:Ag   | 白    | 435           | 长        | 雷达显示     | P7           |
| Y8     | 硫化锌镉:铜   | (Zn, Cd) S:Cu  |      | 565           |          |          |              |
|        | 氧化锌:铜    | ZnS:Cu   | 绿    | 525           | 中        | 调谐显示     | K-525        |
|        | 氟化镁:锰    | MgF <sub>2</sub> :Mn   | 橙红   | 605           | 长        | 雷达显示     | P21          |
| Y10    | 硫化锌:银、镍  | ZnS:Ag, Ni   | 蓝    | 455           | 短        | 摄影纪录示波显示 | K-9          |
| Y11    | 硅酸钙镁:铈   | (Ca, Mg) SiO <sub>4</sub> :Ce  | 紫    | 385           | 极短       | 飞点扫描显示   | P16          |
| Y12    | 硫硒化锌:铜   | Zn (S, Sn) :Cu   | 黄绿   | 560           | 中        | 图像显示     | K-40         |
| Y13    | 硫化锌:银、铜  | ZnS:Ag, Cu   | 黄绿   | 533           | 中        | 示波显示     | P2           |
| Y14    | 硫化锌:铜    | ZnS:Cu   | 黄绿   | 530           | 中短       | 示波显示     | P31          |
| Y15    | 硫化锌:铜、铅  | ZnS:Cu, Pb   | 蓝绿   | 495, 515      | 长        | 雷达显示     | P34          |
| Y16    | 氟化钾镁:锰   | KMgF <sub>3</sub> :Min   | 橙    | 595           | 长        | 雷达显示     | P19          |
| Y17    | 硅酸锌镁:锰   | (Zn, Mg) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Mn                           | 绿    | 525           | 中        | 示波显示     |              |
| Y18    | 氟化锌:锰    | ZnF <sub>2</sub> :Mn   | 橙    | 593           | 极长       | 雷达显示     | P36          |
| Y19    | 硅酸锌:锰、砷  | Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Mn, As                             | 绿    | 525           | 长        | 低速文字显示   | P39          |
| Y20    | 硫化锌镉:银   | (Zn, Cd) S:Ag  | 黄绿   | 540           | 中        | 图像储存显示   | P20          |
| Y21    | 氟化镁:锰    | MgF <sub>2</sub> :Mn   | 橙    | 585           | 长        | 雷达显示     | P33          |
| Y22-R1 | 钒酸钇:铕    | YVO <sub>4</sub> :Eu   | 红    | 619           | 中短       | 彩色电视显示   | P22R         |
| Y22-R2 | 氧化钇:铕    | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu                                    | 红    | 611           | 中短       | 彩色电视显示   | P22R         |
| Y22-R3 | 硫氧化钇:铕   | Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Eu                                   | 红    | 626           | 中短       | 彩色电视显示   | P22R         |
| Y22-R4 | 硫氧化钇:铕   | Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Eu + αFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 红    |               | 中短       | 彩色电视显示   | P22-HCR2     |
| Y22-B1 | 硫化锌:银    | ZnS:Ag   | 蓝    | 440           | 中短       | 彩色电视显示   | H6K          |
| T22-B2 | 硫化锌:银、氯  | AnS:Ag, Cl + CoO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                     | 蓝    |               | 中短       | 彩色电视显示   | P22B         |
| Y22-G1 | 硫化锌镉:铜、铝 | (Zn, Cd) S:Cu, Al  | 黄绿   | 530           | 中        | 彩色电视显示   | P22-HCB1     |
| Y22-G2 | 硫化锌:铜、铝  | ZnS:Cu, Al   | 黄绿   | 530           | 中        | 彩色电视显示   | P22G         |
| Y22-G3 | 硫化锌:铜、铝  | ZnS:Cu, Al   | 绿    |               | 中短       | 彩色电视显示   | P22G         |
| Y23    | 硫化锌:铜、铝  | ZnS:Cu, Al   |      |               |          |          | P22-GYV6     |
|        | 氟化钾:锰    | KMgF <sub>3</sub> :Mn  | 红紫   | 595           | 可见-长     | 计算机显示    |              |
|        | 硅酸钾:铈    | (Ca, Mg) SiO <sub>4</sub> :Ce  |      | 385           | 紫外-极短    |          |              |
| Y24    | 硫化锌:铜    | βZnS:Cu  | 蓝绿   | 525           | 绿-长      | 雷达显示     |              |
|        | 硫化锌:银    | ZnS:Ag   |      | 435           | 蓝紫-中短    |          |              |
|        | 硫化锌:银    | ZnS:Ag   | 白    | 435           | 蓝紫-中短    | 计算机显示    |              |
| Y25    | 硫化锌:铜    | (Zn, Cd) S:Cu  |      | 560           | 黄-长      |          |              |
|        | 硫化锌:铜、铝  | ZnS:Cu, Al + ZnS   | 黄绿   | 530           | 中        | 多色显示     |              |
|        | 钒酸钇:铕    | YVO <sub>4</sub> :Eu   | 红    | 619           | 红-中短     | 多色显示     |              |
| Y27    | 硫化锌:铜、铝  | ZnS:Cu, Al + ZnS   | 黄绿   | 530           | 黄绿-中     |          |              |
| Y28    | 硫氧钇:铽    | Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Tb                                   | 白    | 418, 440, 544 | 中短       | 黑白投影电视显示 | P45          |
| Y29    | 硫氧化钇钒:钐  | (Y, Gd) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Tb                             | 白    | 420, 444, 540 | 中短       | 黑白投影电视显示 |              |

注: ① 荧光粉从激发停止时间的瞬时亮度下降到该亮度的 10% 所经过的时间称作 10% 余辉。

② 余辉区间的划分:

余辉时间    大于 1 s    100 ms ~ 1 s    1 ms ~ 100 ms    10 μs ~ 1 ms    1 μs ~ 10 μs    小于 1 μs  
余辉区间    极长            长                    中                    中短                短                    极短



## 5 真空荧光显示用荧光粉

### 5.1 真空荧光显示器件

真空荧光显示简称 VFD，是一种低能电子发光显示器件，工作原理与 CRT 类似。1965 年由日本中村发明，开始时为单数字圆形管，后发展成多数字圆形管，最后成为扁平的多数字显示板。在环境亮度变化大和对低功耗无严格要求的场合，有液晶显示器 (LCD) 无可比拟的优点，现在广泛地用于音像设备、家庭电子设备、汽车仪表、办公设备和仪器仪表诸方面。

VFD 器件的工作原理也是利用阴极发射电子，受控并被加速后轰击涂覆有荧光粉的阳极。受电子激发的荧光粉便发射可见光，达到显示目的。与 CRT 主要不同之处是 VFD 的工作电压是几十到几百伏，而 CRT 是工作在几千到几万伏。CRT 中使用的荧光粉如用于 VFD，由于荷电或别的原因或者完全不发光，或者发光效率很低，无法实用。可以毫不夸大地说，VFD 器件能发展到现在的使用规模主要是由于开发出了一批能被低能量电子束激励的荧光粉。

VFD 器件的年产量是很高的，达几千万只量级，由于属中、低档产品，其产值在整个显示器领域只占很小一个比例。

### 5.2 VFD 器件的结构和工作原理

从 1972 年以后，VFD 器件已完全平板化，所以本节以 VFD 板为例进行说明。

#### 5.2.1 VFD 板结构

VFD 板的结构剖面如图 9.1-53 所示，它是一种典型的真空三级管结构，由阴极、栅极和阳极组成。阴极的组成是一根或多根细钨丝，其表面电泳上经过合适工艺处理后能于 650℃ 左右发射电子的钡氧化物。丝状阴极的直径为 15 ~ 30 μm，由 1 ~ 10 根细丝组成阴极实体，发射出弥散的面状电子束，而不像在 CRT 中必须会聚成细电子束。

栅极是由厚度为 30 ~ 50 μm 的薄金属板经光刻后制成高透明的细密格子或龟纹形金属网。阳极由石墨或铝膜制成，形成在玻璃上，并被分成一系列弧段，以形成字符、符号或所需显示的图形，每个弧段上覆盖有能在很低电压下工作的 ZnO:Zn 荧光粉。

VFD 器件是一个真空容器，其上下两面是两块内侧镀有导电膜的平板玻璃，四周用玻璃粉进行密封，但留有排气管。

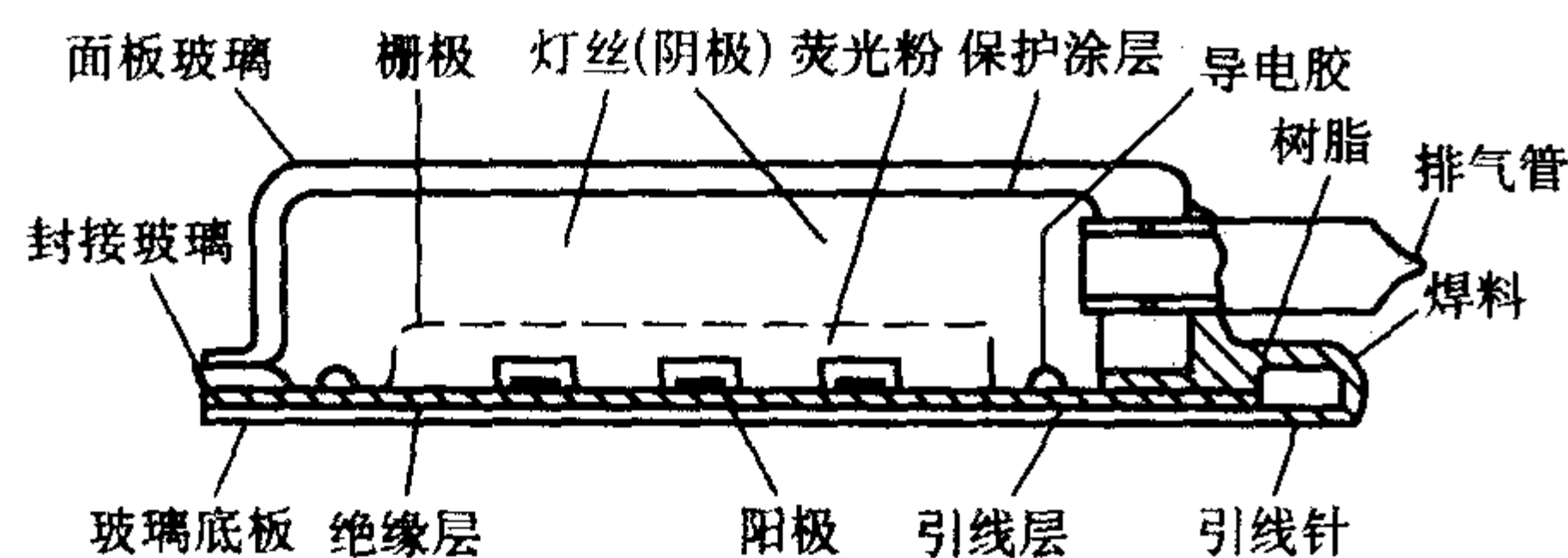


图 9.1-53 平板形 VFD 器件剖面图

#### 5.2.2 VFD 器件的工作原理

当阴极丝被加热到 650℃，阴极开始发射热电子，如取阴极为零电位，则当栅极和阳极上施加正电压时，热电子被加速穿过栅极，轰击阳极，使其上的荧光粉发光。如果在栅极和阳极施加的电压为零或负，则热电子就到不了阳极，相应弧段就不发光。在与希望显示的弧段相对应的栅极和阳极上同时施加正电压，便可显示我们愿望中的字符或图形。

一般是在全部阳极上施加正电压，只要在栅极上施加 2 ~ 7 V 负电压，相对应的阳极弧段就不会发光，所以可用栅极上电压的正负来实现字符或图形显示。

#### 5.2.3 VFD 器件的电学与光学特性

##### (1) 丝状阴极的加热特性

VFD 是利用热电子发射工作的，当阴极工作温度较低时，发射电流密度与阴极工作温度成指数关系，称为工作于温度限制区，发射电流很难保持稳定。当阴极工作温度较高时，阴极发射电流与阴极工作温度无关，而只决定于栅极和阳极上的电压，称为工作于空间电荷限制区。为了使发射电流稳定，VFD 器件总是工作于空间电荷限制区。

##### (2) 伏安特性

阳极弧段被寻址时，阳极电压  $V_a$  与栅极电压  $V_g$  相等，阴极发射的电流  $I_k$  分成栅极电流  $I_g$  与阳极电流  $I_a$  两部分。

$$I_k = I_g + I_a = I_a \left(1 + \frac{I_g}{I_a}\right) = I_a (1 + d) \quad (9.1-11)$$

式中， $d$  是电流分配系数，与器件结构有关，一般为 0.3 ~ 0.8。

在空间电荷限制下，若  $V_g = V_a$ ，则有

$$I_a = k V_a^n \quad (9.1-12)$$

式中， $k$  决定于电极结构与尺寸， $n = 1.5 \sim 2$ 。

##### (3) 截止特性

将不需要显示部分的阳极电流截止有两种方式：

1) 阳极截止  $V_g$  为正，相应的阳极上加负电压，使阳极不发光，只要很小的负  $V_a$  就可以达到截止目的。

2) 栅极截止  $V_a$  为正，使  $V_g$  足够负，将电子截断，使阳极不发光，这时所需的栅极截止电压要足够大。

##### (4) 电光特性

在显示状态，若  $V_g = V_a$ ，则 VFD 的亮度  $L$  可表示成：

$$L \approx 3.2 V_a J_a D \eta \quad (\text{cd/m}^2) \quad (9.1-13)$$

式中， $V_a$  单位为伏特；阳极电流密度  $J_a$  单位为 mA/cm<sup>2</sup>； $D$  为寻址信号的占空比； $\eta$  为荧光粉的流明效力 (lm/W)。

VFD 器件中最常用的发绿光的 ZnO:Zn 荧光粉的发射光谱示如图 9.1-54 所示，其峰值波长处于 505 nm，光谱分布范围为 400 ~ 700 nm，几乎遍及整个视觉光谱。

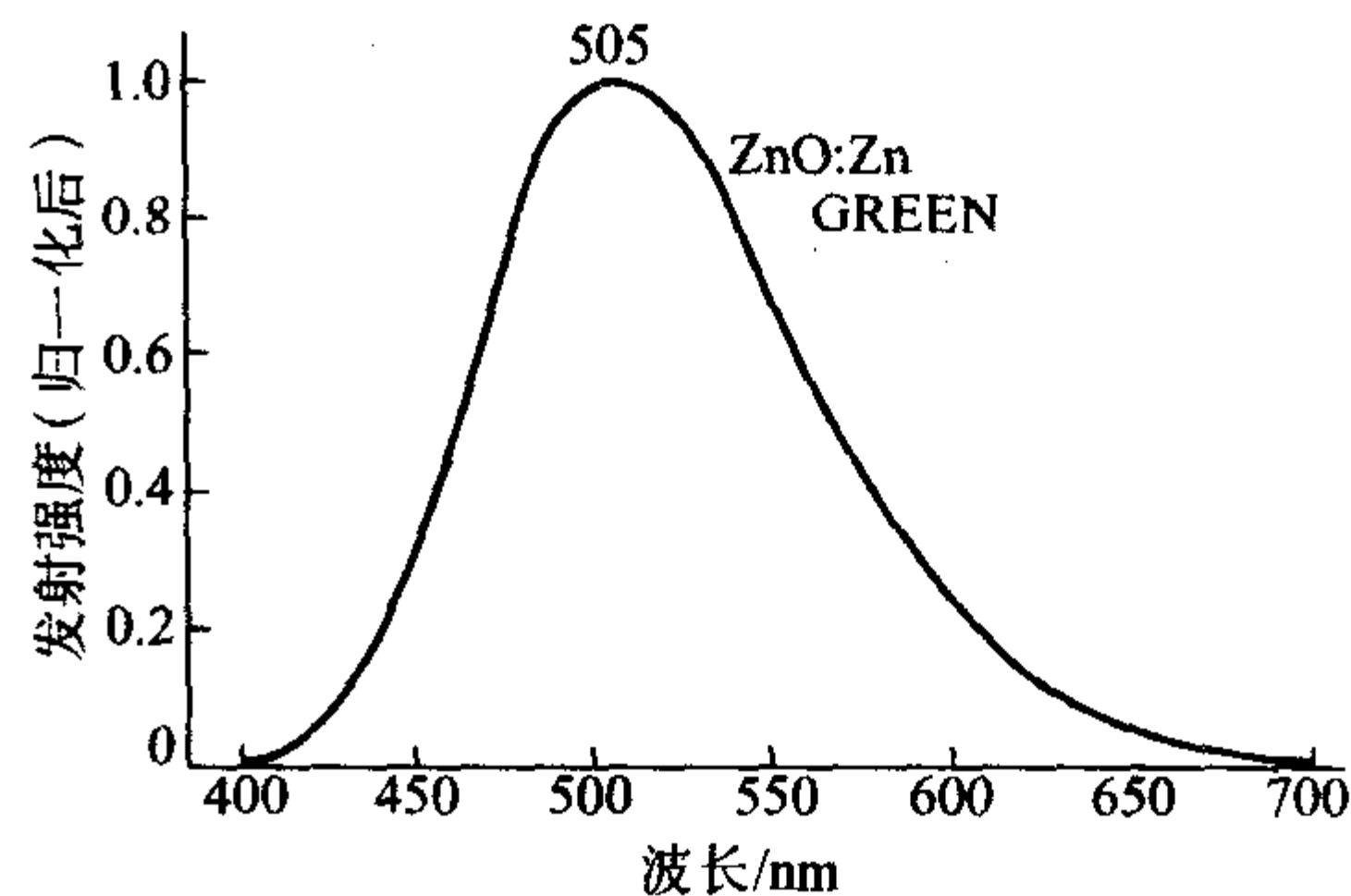


图 9.1-54 使用 ZnO:Zn 荧光粉的 VFD 的发射光谱

### 5.3 VFD 对荧光粉的要求

#### 5.3.1 低能电子激励荧光粉的特点

低能电子是指电子束的能量为几百伏或更小。低能电子轰击荧光粉时，二次电子发射系数  $\delta < 1$ ，会使绝缘体的荧光粉充上负电荷，电位会降到零伏，不再发光。

低能电子轰击荧光粉时，其透入深度很浅，约为 1.0 nm，即电子束只激励普通荧光粉的表面层。

如果荧光粉在低能电子轰击下具有  $\delta > 1$ ，则在没有寻址信号时，阳极弧段也会发光，即会造成误显示。



即使 VFD 可以加上如 CRT 中的高压, 则驱动电压会高达几百伏, 而 VFD 一般只用集成电路驱动, 也是不行的。

所以 VFD 器件中荧光粉必须是工作于  $\delta < 1$ , 并且只激励荧光粉表面层的一种特殊状况下。

### 5.3.2 VFD 对荧光粉的要求

在 VFD 器件实际使用中, 对荧光粉有下列要求:

1) 为了抑制荧光粉表面荷电的电导率 VFD 器件的阳极电压通常为 10~100 V, 阳极电流约为 2~10 mA/cm<sup>2</sup>, 为了将荧光层内的电压降抑制在 1.0 V 以内, 荧光层的电阻必须  $\leq 500 \Omega/\text{cm}^2$ , 这种情况下, 层厚通常约为 30  $\mu\text{m}$  (见图 9.1-55)。

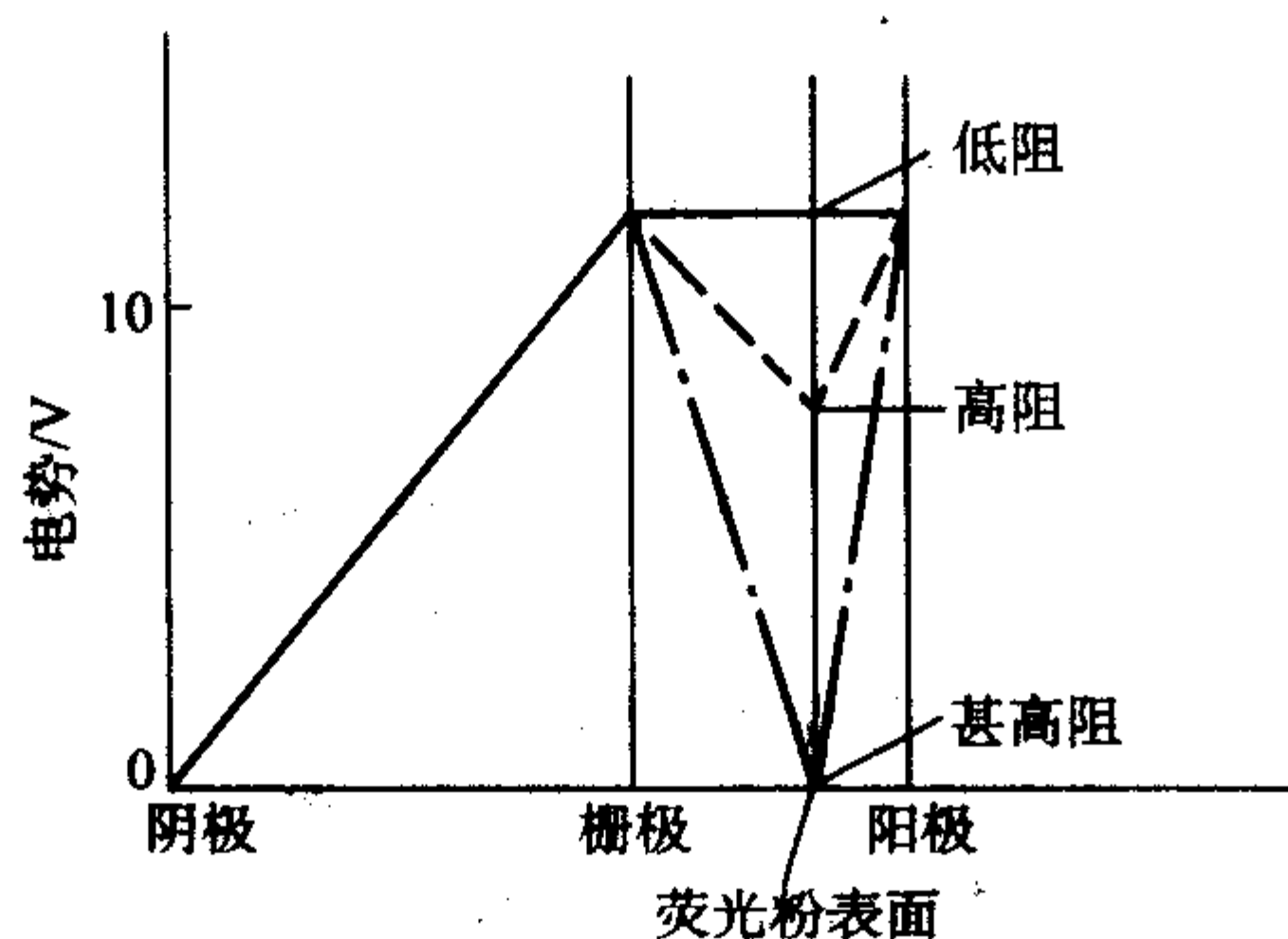


图 9.1-55 荧光层表面电位与荧光层电阻的关系

2) 很低的发射阈值电压 即使荧光粉具有低电阻, 若其发射阈值电压在 10 V 之上, 仍不适于 VFD 器件, 因为在低工作电压下发光弱。发射阈值电压应小于 10 V, 通常应是 5 V。ZnO:Zn 荧光粉的发射阈值电压是 2.2 V, 于图 9.1-56 中示出不同荧光粉的发射阈值电压。

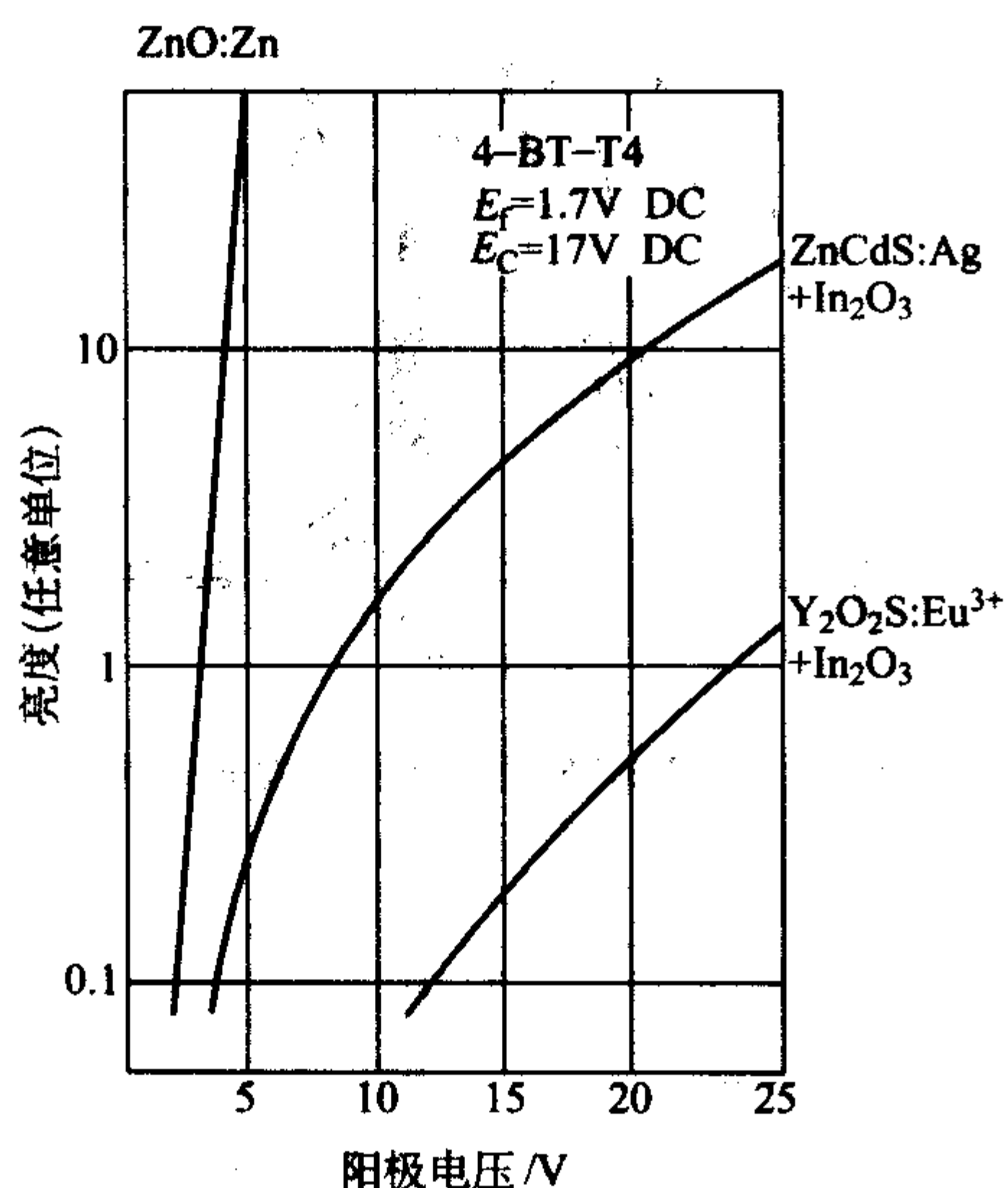


图 9.1-56 荧光粉的发射阈值电压特性

3) 低能电子束激发无亮度饱和, 且发光效率高 低能电子束激发时, 只有荧光粉颗粒的表面受激励, 一般流明效力低, 如 ZnO:Zn 的流明效力是 10 lm/W。为此, 表面的缺陷和发光中心密度是关键。当采用动态驱动, 或器件是安置在亮的环境下, 如汽车中时, 亮度随电压或电流具有饱和现象的荧光粉不适用。

4) 在 VFD 器件制造工艺过程具有抗热处理的能力 VFD 器件制造工艺中的排气烘烤和封接, 使荧光粉必须在不小于 500℃ 的高温气氛下经受几十分钟的考验。在热处理中

性能蜕化的荧光粉不适用。如 (Zn, Cd)S:Ag + In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 荧光粉在经受 500℃ 热处理后, 亮度只有原来的 30%。

5) 在低能激励下寿命长 有些荧光粉在高能电子激励下不被破坏, 而在低能电子激励下逐渐地被破坏, 如图 9.1-57 所示, 由图可见, 在 CRT 表现很好的 Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup> + In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 在 VFD 器件中表现不佳。

6) 释放出会使氧化物阴极中毒的物质少。

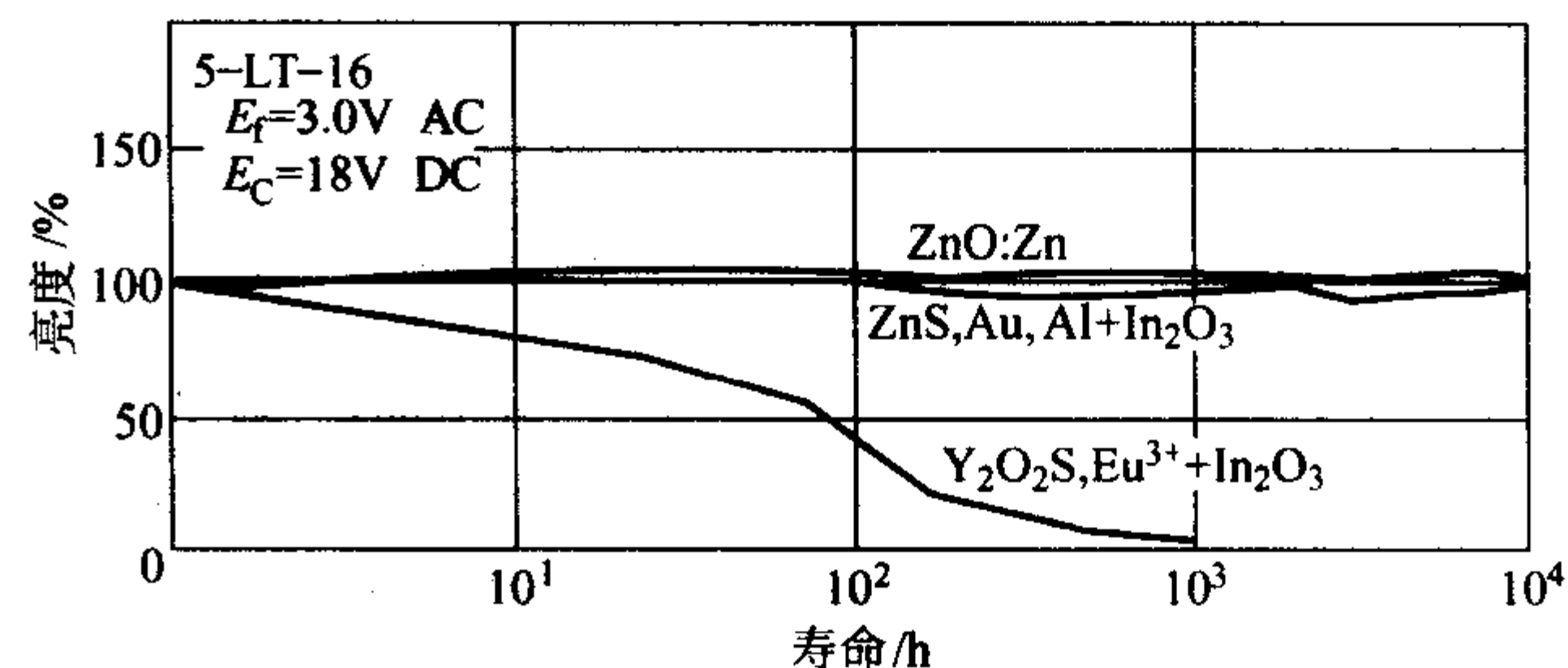


图 9.1-57 在寿命试验中亮度随工作时间的变化

## 5.4 VFD 器件用荧光粉

在早期 VFD 器件中, 主要使用发绿光的 ZnO:Zn 荧光粉。因此, 发绿光随之也成为 VFD 的标志。随着 VFD 使用范围的扩大, 提出了多色显示的要求, 于是就开发出一系列能发射不同色光的低能电子激发荧光粉。

### 5.4.1 低能电子激发荧光粉的类型

低能电子激发荧光粉必须具有中等电导率, 实现的方法有三种:

1) 荧光的基质是导电材料, 即低阻基质型荧光粉, 例如 ZnO:Zn、SnO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>、(Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>)S:Ag。

2) 将不导电的荧光粉与导电材料混合, 即导电混合型荧光粉, 例如: ZnS:Ag + In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnS:Cu + ZnO、Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup> + SnO<sub>2</sub>。

3) 对不导电荧光粉掺杂, 使其变为导电, 即掺杂型荧光粉。

目前常用的是 1), 2) 型荧光粉, 3) 型正在研究开发之中, 可预见这类荧光粉是 VFD 用荧光粉的未来方向。

低阻型荧光粉 这类荧光粉中最有代表性的是 ZnO:Zn, 发射绿光, 是 VFD 最早使用的荧光粉, 它所具有的低发射阈值电压、高的流明效力、长的寿命以及好的稳定性, 至今还没有一种低能电子激励的荧光粉能超过它。

其次是在透明导电层中广泛使用的 SnO<sub>2</sub>。以粉末晶体形式存在时, 具有较高的电导率, 以 SnO<sub>2</sub> 粉末质体作为基质, 掺入适量的以 Eu<sup>3+</sup> 为代表稀土元素, 可以生成适用于 VFD 的荧光粉。

导电混合型荧光粉 将彩色 CRT 中使用的荧光粉 (如蓝粉 ZnS:Ag、绿粉 ZnS:Cu, Al、红粉 Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup> 等) 与导电材料 (如 SnO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO 等) 相混合即可形成整体为低阻的导电混合型荧光粉。

导电材料在混合体中的比例与荧光粉种类有关, 一般为 (5~50)%, 用得最多的是 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 因为与它混合形成的荧光粉的流明效力高, 这类荧光粉发展最快, 也更实用。

掺杂型荧光粉 荧光粉的粉末晶体通常呈现 n 型半导体性质, 然而在荧光粉内是施主能级与受主能级共存, 于是增加荧光粉电导率的方法可以是掺入富含施主的杂质, 以提高施主浓度, 也可以是设法减少受主的浓度。如有可能, 两者兼施则更有效。给 ZnS:Ag, Cl 荧光粉掺入 Zn 和 Al 就是一例。

如 ZnS:Ag、ZnS:Mn<sup>2+</sup> 和 ZnSe:Cu 这类荧光粉通常几乎是完全绝缘体。然而, 这类荧光粉晶体中锌的空位形成受主能



级，而施主杂质提供了电荷补偿，如果掺入过量的 Zn 将这些空位填满，于是，导电电子数量增加，荧光粉的电阻被降低。Zn 掺杂的效果如图 9.1-58 所示。用 Zn 和 Al 处理具有显著的降低发射阈值电压效果。例如，处理后发射阈值低至约 10VDC 或更小，并且在 40 V 阳极电压下亮度为 200 cd/m<sup>2</sup>。

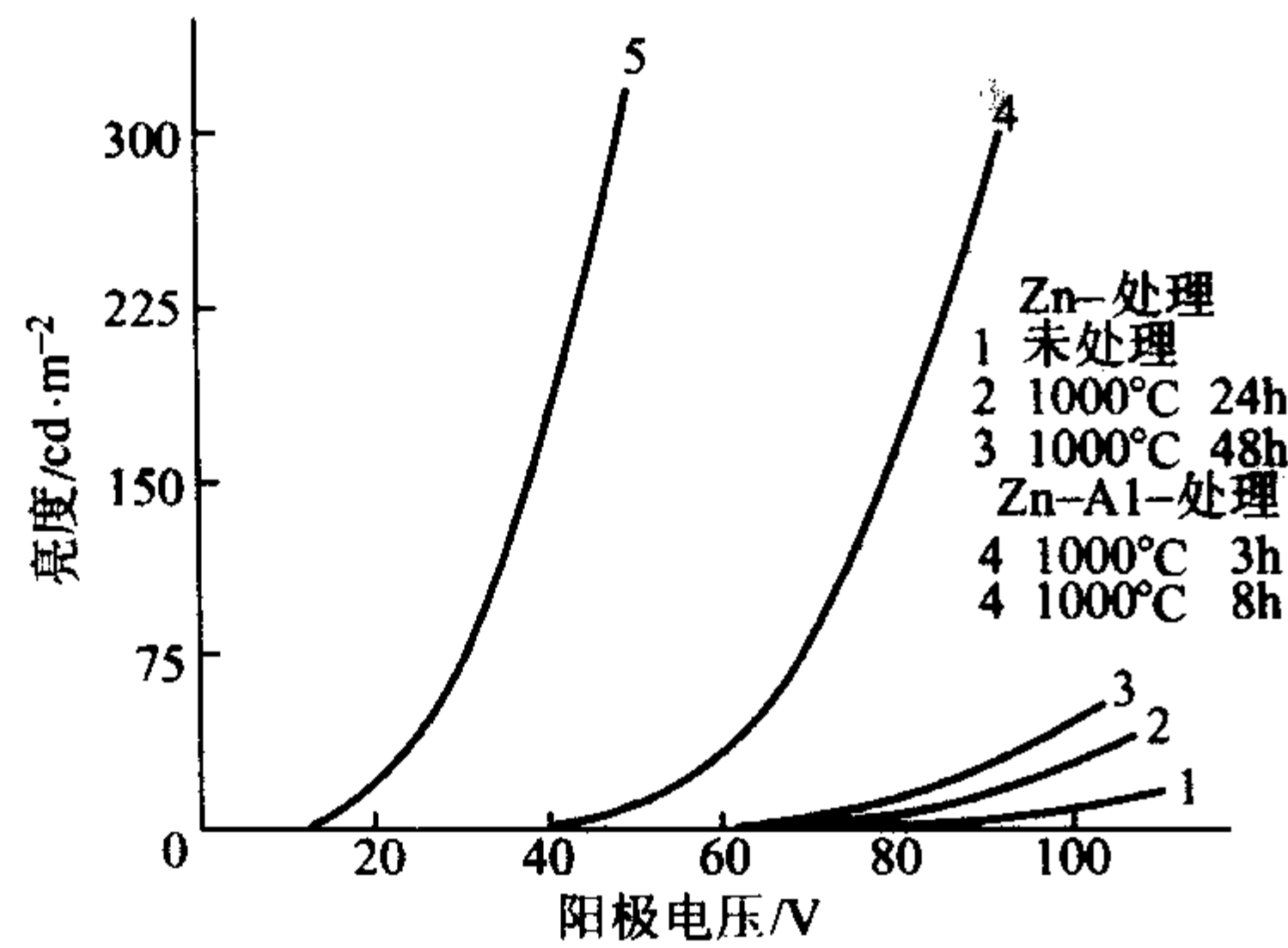


图 9.1-58 用 Zn 和 Al 处理荧光粉后，亮度随阳极电压的变化曲线

无论是低阻型，还是掺杂型荧光粉都可以成为有用的低能电子束激发荧光粉，例如，(Zn<sub>1-x</sub>, Cd<sub>x</sub>)S:Ag (x=0.75) 是一种发红光的荧光粉，掺入 Al 的浓度达到每克分子 6×10<sup>-3</sup> 原子数时，发射阈值电压为 5VDC，在 40 V 阳极电压下亮度为 680 cd/m<sup>2</sup>。实验已确认，低能电子激发荧光粉的最佳激活剂浓度是常规荧光粉中的 3~6 倍。

5.4.2 目前常用 VFD 荧光粉

几种 VFD 常用荧光粉的亮度随阳极电压的变化曲线如图 9.1-59 所示。实验管中阳极电压为 20 V 时，阳极电流为 1 mA。由图可知，发射阈值电压（对应于亮度为 0.3 cd/m<sup>2</sup>）约为 5 V 或更小。以 ZnO:Zn 绿粉的亮度最高。

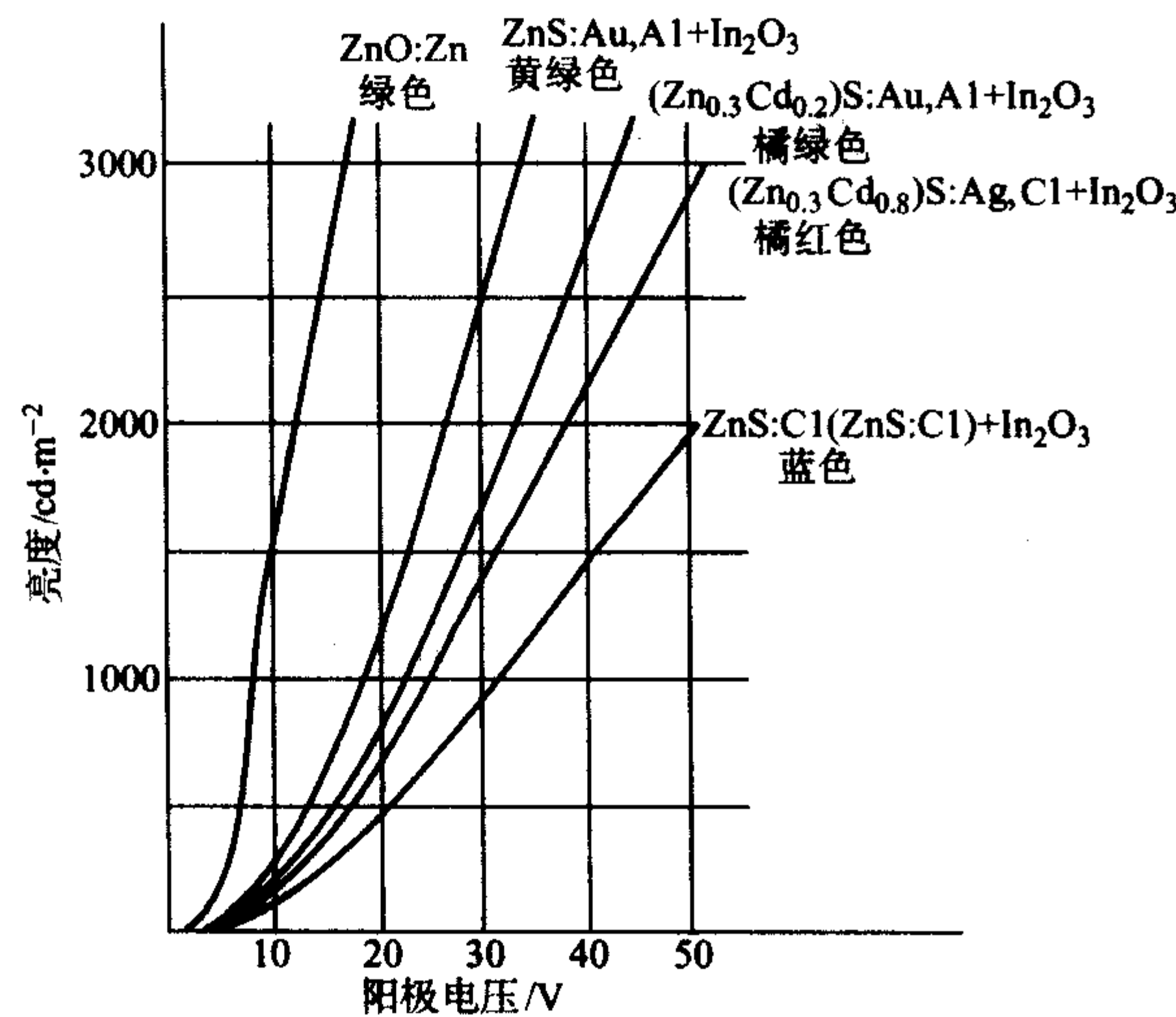


图 9.1-59 几种荧光粉的亮度随阳极电压的变化曲线

各种荧光粉的流明效力、发光颜色见表 9.1-16。流明效力与 VFD 器件的制管的工艺、测量条件和荧光粉的温度熄灭特性有关。表中数据是在相同 VFD 器件结构、工艺处理条件和 25℃ 温度、20 V 阳极电压下测得的，因为有些荧光粉 [例如，(Zn,Cd)S 系] 的发射光谱随驱动电压和工作温度而漂移，所以给出测量数据同时给出测量条件是完全必要的。

表中各荧光粉的发射光谱如图 9.1-60 所示，图中曲线序号与表 9.1-16 的相对应。

表 9.1-16 VFD 用荧光粉的参数

| 序号 | 荧光粉  | 流明效力<br>/lm·W <sup>-1</sup> | 发光<br>颜色 | 峰值波长<br>/nm | 色坐标   |       |
|----|--|-----------------------------|----------|-------------|-------|-------|
|    |  |                             |          |             | X     | Y     |
| 2  | ZnS:Cl + In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 1.2                         | 蓝        | 464         | 0.146 | 0.171 |
| 1  | ZnO:Zn   | 10                          | 绿        | 505         | 0.245 | 0.421 |
| 3  | ZnS:Cu, Al + In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 2.8                         | 偏黄绿      | 546         | 0.289 | 0.613 |
| 4  | ZnS: Au, Al + In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                       | 3.2                         | 黄绿       | 551         | 0.385 | 0.565 |
| 5  | (Zn <sub>0.9</sub> , Cd <sub>0.1</sub> )S: Au, Al + In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.8                         | 偏绿黄      | 567         | 0.445 | 0.521 |
| 6  | (Zn <sub>0.8</sub> , Cd <sub>0.2</sub> )S: Au, Al + In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.2                         | 偏黄橙      | 602         | 0.533 | 0.456 |
| 7  | (Zn <sub>0.3</sub> , Cd <sub>0.7</sub> )S: Ag, Cl + In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.0                         | 橙        | /           | 0.605 | 0.395 |
| 7  | SnO <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup>   | /                           | 橙        | 588         | 0.607 | 0.391 |
| 8  | (Zn <sub>0.2</sub> , Cd <sub>0.8</sub> )S: Ag, Cl + In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.8                         | 偏红橙      | 663         | 0.650 | 0.349 |

各种荧光粉的响应特性如图 9.1-61 所示。由图 9.1-61a 可知，ZnO:Zn 荧光粉的上升、下降时间都只有 18 μs，适于快速的响应使用；由图 9.1-61b 可知，ZnS:Cu, Al + In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 荧光粉的上升、下降时间分别为 180 μs 和 250 μs。施主—受主对型荧光粉 [例如，ZnS:Ag, Cl + In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnS:Au, Al + In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 (Zn, Cd)S:Ag, Cl + In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] 都有上升时间在 100~200 μs 之间，下降时间在 150~300 μs 之间的响应特性，即具有中等响应速度；由图 9.1-61c 可知，ZnS:Mn<sup>2+</sup> + In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 荧光粉为低响应速度，其上升与下降时间分别达到 600 μs 和 1600 μs；SnO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> 也是慢响应特性。

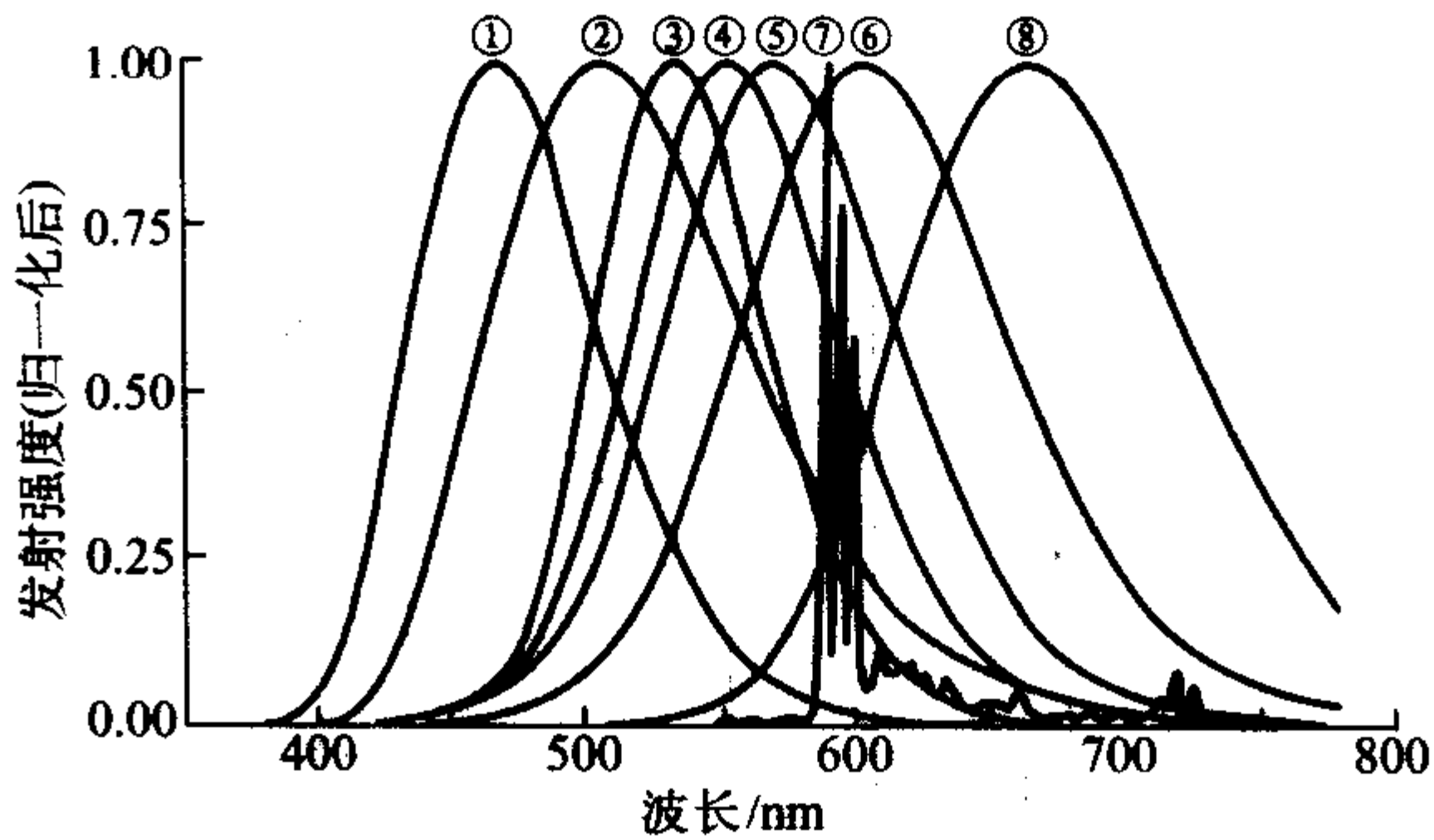


图 9.1-60 VFD 常用荧光粉的发光光谱

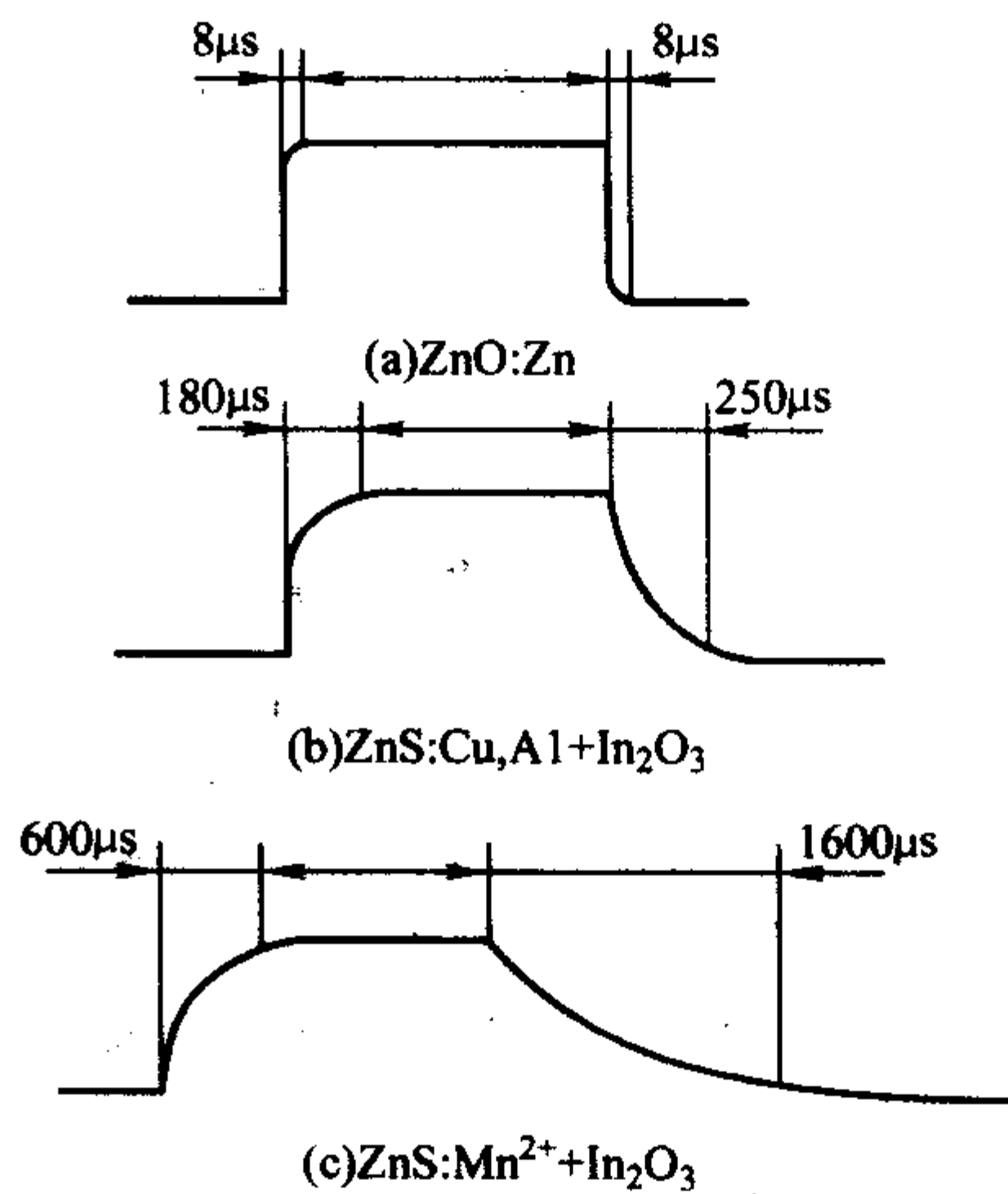


图 9.1-61 三种 VFD 常用荧光粉的响应特性



## 6 场致发射显示 (FED) 用荧光粉

场致发射显示 (FED) 器件是一种真空荧光显示器件, 与 CRT 和 VFD 不同之处在于其电子源不是热发射阴极, 而是利用场致发射的冷阴极。若在金属或半导体表面, 于真空环境下, 施加约  $10^9$  V/m 的电场, 则由于电子固体表面势垒的降低与变薄, 固体内的电子可以借助于量子力学中的隧道效应, 在室温下, 穿透固体势垒而逸出到真空中成为电子源, 即 FED 是利用高电场下的冷阴极电子发射。如果将微尖或微边的曲率半径做到微米, 甚至纳米量级, 则在工作电压只有十几伏或几十伏的情况下, 便能获得显著的场致发射电流。场致发射源做成面阵, 所以 FED 也是一种平板显示器件, 是利用电子流轰击荧光粉主动发光, 具有液晶显示所不具有的快速响应、宽视角和主动发光的优点, 而又避免了 CRT 体积、重量大的缺点。由于制造工艺相对较复杂, 在民用领域尚未获得应用, 但其发展潜力是很大的。在军用领域, 由于 FED 优良的温度特性和很强的抗辐射能力, 微尖型小尺寸 FED 已得到很好的应用。

### 6.1 FED 的结构与工作原理

微尖型 FED 的结构如图 9.1-62 所示。由图 9.1-62a 可知, 于玻璃基板上先沉积一层金属导电层作为阴极, 阴极与栅极之间约为  $1\ \mu\text{m}$  厚的绝缘层 (例如  $\text{SiO}_2$ ), 栅极上有一系列直径约为  $1\ \mu\text{m}$  或更小的孔。制作在阴极上的每一个微尖与每一个栅极孔对准。荧光粉沉淀在镀有透明导电层的玻璃基板上, 构成阳极, 整个 FED 的厚度约为  $2\ \text{mm}$ 。若取阴极电位为零电位, 则在栅极上施加几十伏电压时, 便可在阴极微尖上产生强电场, 将电子从微尖中拉出来。于阳极上施加几百至几千伏的正电压, 将微尖发射的电子加速, 轰击荧光粉而发光。图 9.1-62b 为阴极矩阵结构, 阴极微尖电极光刻成行电极, 栅极光刻成列电极。阴极电流由行列上的电压控制, 发光是逐行进行的, 因此每个阴极像素的发射电流远小于 CRT 的阴极发射电流。图 9.1-62c 为微尖显示的结构示意, 两块玻璃基板中间隔以支柱物, 用低熔点玻璃密封在

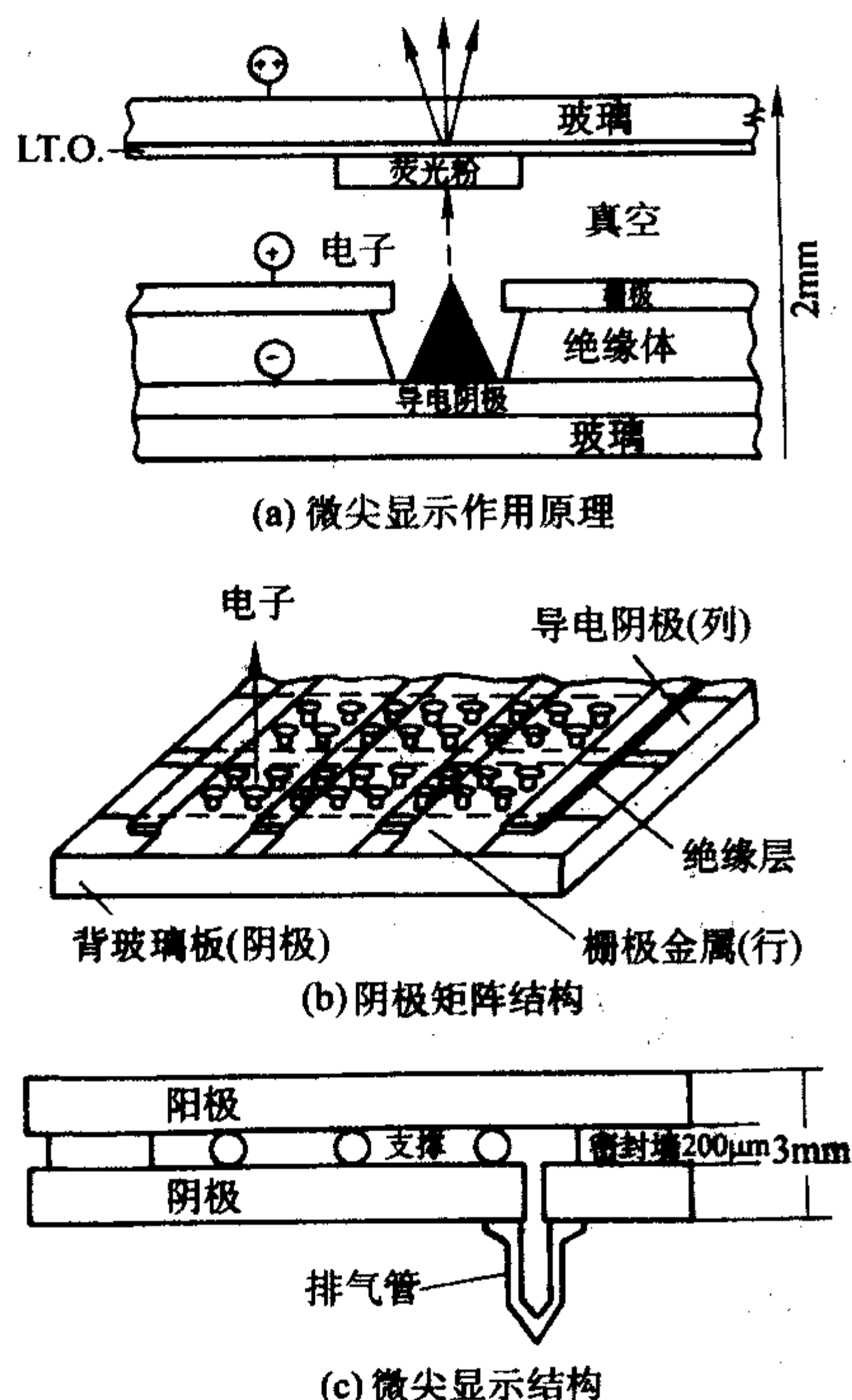


图 9.1-62 微尖显示的作用原理和结构

一起, 留有排气管。需要经过抽真空、烘烤、去气、封离等工艺而制成整管。

对于 FED 的工作与结构需要作下列几点说明:

1) 微尖型 FED 的结构为三极管, 由加在栅极孔上的正电压, 将阴极微尖中电子拉出来。所以, 从阴极微尖发射出来的电子流横向速度很大, 为了保持在阳极上束斑不致过大, 极间距离限制在  $0.2 \sim 0.3\ \text{mm}$ 。这样, 为了不发生极间击穿, 极间电压只能为  $500\ \text{V}$  左右, 即荧光粉只能工作在低电子能量激发状态。荧光粉的发光效率远低于 CRT 中。

也可以将阴极与阳极间的距离拉大至几毫米, 阳极电压可以升至数千伏, 使荧光粉的发光效率大大提高, CRT 中使用的荧光粉可以直接应用, 还可以采用 CRT 中都采用的荧光屏上蒸铝膜技术。但是极间距离拉大后, 必须增加一个聚焦极, 否则分辨力将会很坏, 但增加聚焦极后整个制管难度增加了不少。

2) 如为彩色 FED, 可以将阳极荧光屏如彩色显像管中那样做成由红、绿、蓝三种粉条组成的嵌镶屏, 但是在 FED 中不需添加选色机构。

3) 每个微尖的发射是很不稳定的, 一般每一个像素中都包含有数百个微尖, 使像素间的发射电流密度的涨落变小。

4) 实际的结构中, 在微尖与阴极导电层之间有一层电阻层, 等效为每个微尖都串联了一个电阻, 起负反馈作用, 可以抑制各微尖间发射电流的起伏。

5) 对于对角线尺寸大于  $4\ \text{in}$  的 FED, 极间的支撑是必不可少的。由于支撑暴露在电子流路径中, 对支撑的电学性能有特殊要求: 既要有足够高的绝缘性能, 又要有一定的电阻率能将支撑上的荷电及时引导走, 不致引起极间打火。

6) FED 中极间距离小, 使其体积与面积之比很小, 这就造成了维持器件内真空度的难度, 而微尖的场致发射对真空度又有较高的要求, 所以 FED 的排气、去气工艺和寿命过程中管内真空度的保持都是需要仔细考虑的。

### 6.2 场致发射体的制造工艺

FED 的场致发射体从材料与结构上花样繁多, 下面介绍最有用的三种场致发射体的制造工艺。

#### (1) Spindt 钼微尖

1968 年美国 Spindt 用微细加工技术制出了栅控金属钼微尖, 其制作过程如图 9.1-63 所示:

1) 首先在玻璃基板上沉积并刻蚀出钼和非晶硅电阻层, 构成行电极, 再沉积  $\text{SiO}_2$  层和栅极金属层, 如图 9.1-63a 所示。对于直径  $1\ \mu\text{m}$  的栅孔, 从下往上各层厚度依次为  $100\ \text{nm}$ 、 $200\ \text{nm}$ 、 $1\ \mu\text{m}$  和  $100\ \text{nm}$ 。

2) 光刻胶作掩膜, 用干法刻蚀出列电极, 如图 9.1-63b 所示。

3) 再做一次以栅极孔为模板的掩膜光刻, 并用六氟化硫干法刻蚀出栅极微孔, 如图 9.1-63c 所示。

4) 以栅极孔作为掩膜, 用三氟甲烷干法刻蚀出绝缘层中空腔, 如图 9.1-63d 所示。

5) 除去光刻胶后, 用电子束蒸发厚度约为  $200\ \text{nm}$  的铝膜, 作为牺牲层, 如图 9.1-63e、f 所示。蒸发时基板平面与蒸发分子流方向约为  $45^\circ$ , 以保证铝膜不会蒸发到基板上。蒸发时基板自转, 以保证均匀性。

6) 垂直蒸钼, 基板自转, 在蒸发过程中, 栅孔直径不断缩小, 直至最后被封死。沉积在基板上的钼从圆台逐渐变成圆锥体, 这就是钼锥发射体, 如图 9.1-63g 所示。

7) 将牺牲层连同其上面蒸发的铝膜一起用  $\text{NaOH}$  溶液去除, 就制成了能进行行列寻址的微尖发射阵列, 如图 9.1-63h 所示。



还可以用硅制作微尖,但是不够稳定,只有 Spindt 钼锥微尖发射相对稳定,是唯一制成产品得到应用的一种微尖阵列。

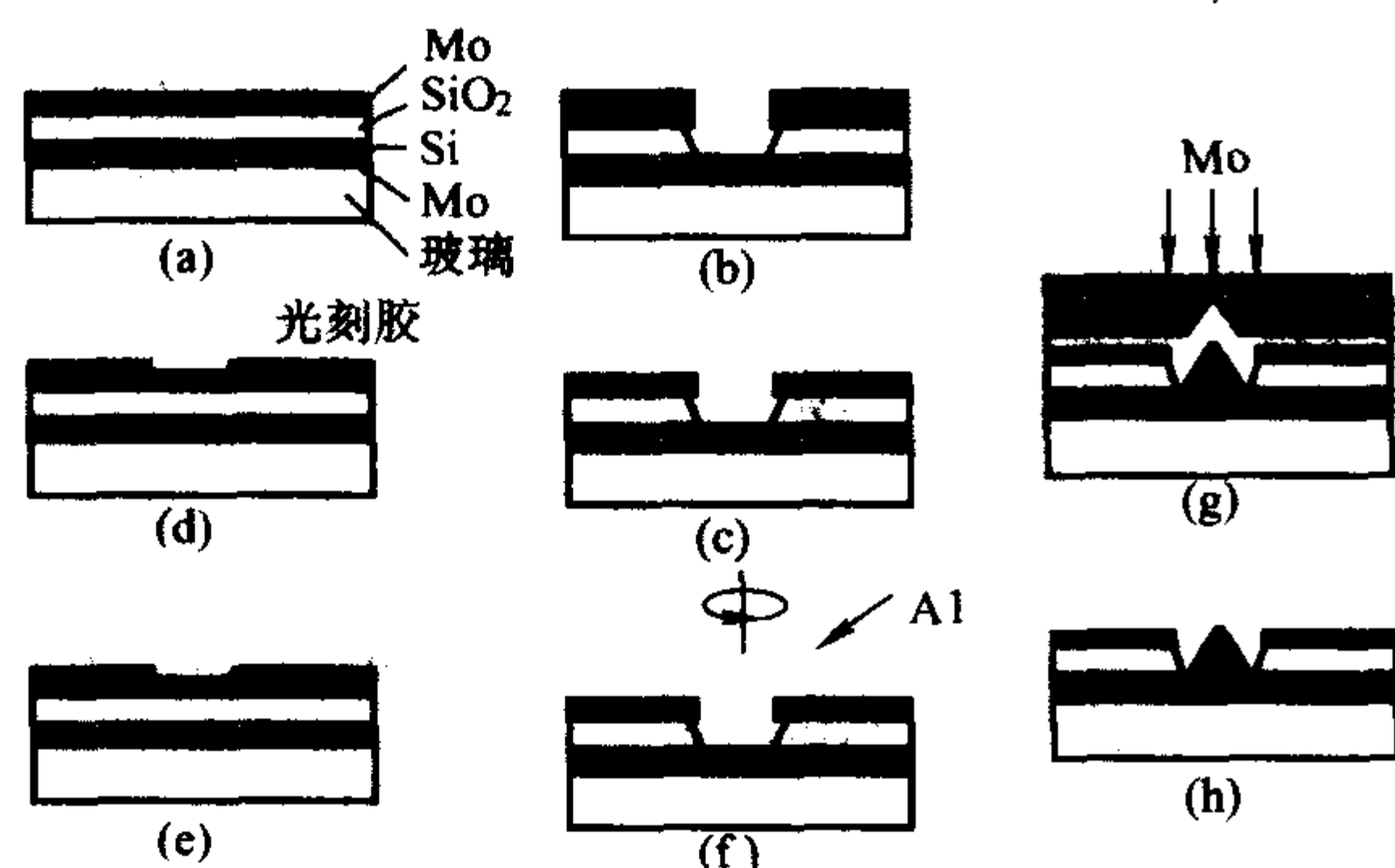


图 9.1-63 金属场发射微尖阵列的制作过程

## (2) 碳纳米管作为场致发射微尖

金属微尖的制作过程涉及精密光刻和大型蒸发设备,所以制作经费高,并且不易制作大尺寸显示屏,所以在民用产品中得不到推广。

自 20 世纪 90 年代初碳纳米管 (CNT) 出现后,很快被用到场发射中。

CNA 直径小于 100 nm,甚至小于 1 nm,其长度可以达到数微米以上,其尖端有很小的曲率半径,CNA 有良好的导电性能,因此可以成为优良的场致发射体,在很低的电场下,可以得到场致发射显示所需的电流密度。

制作 CNT 场致发射矩阵有两类方法:

1) 直接生长法 首先在基板上用光刻胶做出行电极(即阴极)图案,再在其上沉积一层催化剂(含 Fe、Ni、Co 的化合物)薄膜,然后经清洗去除未经曝光的光刻胶,留下所需的催化剂薄膜,再用 CVD 等方法在基板上有催化剂的地方生长出 CNT 图形。

直接生长法需 700℃ 的高温,基板只能是石英、陶瓷或不锈钢板,不适于制作大尺寸显示器。

2) 印刷法 将 CNT 粉末和有机或无机粘接剂均匀混合,用丝网印刷的方法在玻璃板上形成所需要的图形,然后进行烧结,再经过等离子刻蚀形成场致发射体阵列。

CNT-FED 需要解决的问题是发射的均匀性与显示优质图像还有一些差距,CNT-FED 制作中避免了 Spindt 钼锥微尖制造工艺中所需的亚微米级光刻精度和大型蒸发设备。

## (3) 表面传导场致发射体

日本佳能公司首先利用表面传导发射原理制造了大面积 FED,其工艺过程如下:

首先在平面基板上用蒸发和光刻方法制成平行结构的阴极和引出极,间距为 10 μm 左右,用喷墨打印技术将 10 nm 左右的 PdO 纳米粒子与有机溶剂的混合液体均匀地分散在阴极与引出极之间。经过高温烧结,形成一层纳米粒子薄膜。在阴极和引出极之间施加高压脉冲将纳米粒子之间的导电通道烧掉,形成纳米量级的间隙。当在阴极与引出极之间施加电压时,大部分电压降落在纳米粒子间的间隙上,其间电场可以达到 V/nm 以上,很容易出现场致发射,其中一部分电子会被置于其上方的阳极吸引,轰击荧光粉层而发光。当阴极与引出极之间施加 15 V 时,有 3% 的电子会飞向阳极,成为有用的发射电流。

表面传导发射显示 (SED) 工艺与结构相对简单,驱动电压低,图像质量接近 CRT 水平,可以制成大尺寸显示屏,日本佳能公司已建厂,于 2005 年正式投产 37 in 的 SED 电视机,据说全面质量指标与性能价格比优于 LCD 和 PDP。

## 6.3 FED 用荧光粉

当 FED 工作于高电压大极间距时,工作电压可高达 3~6 kV,这时荧光层可以蒸铝,采用 CRT 中常用的荧光粉没有问题。

当 FED 工作于低电压小极间距时,工作电压只有 500 V 左右,对于单色 FED,一般采用 ZnO:Zn 荧光粉,发绿光,流明效率达 7 lm/W 以上,但这种荧光粉在阳极电压超过 200 V 时,发光强度出现饱和。

对于彩色 FED,发光效率高的硫化物荧光粉在这里不能使用,因为在工作电压下,硫化物会分解,分解物(如 S)会污染场致发射体。在 CRT 中是不存在的,因为在荧光层上面有一层铝膜,起着保护作用。

彩色 FED 中常用的荧光粉,原先为 ZnO:Zn (绿)、Zn<sub>0.2</sub>Cd<sub>0.8</sub>S:Ag,Cl (红)、Zn<sub>0.65</sub>Cd<sub>0.35</sub>S:Ag,Cl (绿) 和 ZnS:Ag,Al (蓝),它们的流明效力与加速电压的关系如图 9.1-64 所示,由图可见,除了 Zn<sub>0.65</sub>Cd<sub>0.35</sub>S:Ag,Cl 荧光粉以外,都有发光强度饱和倾向。

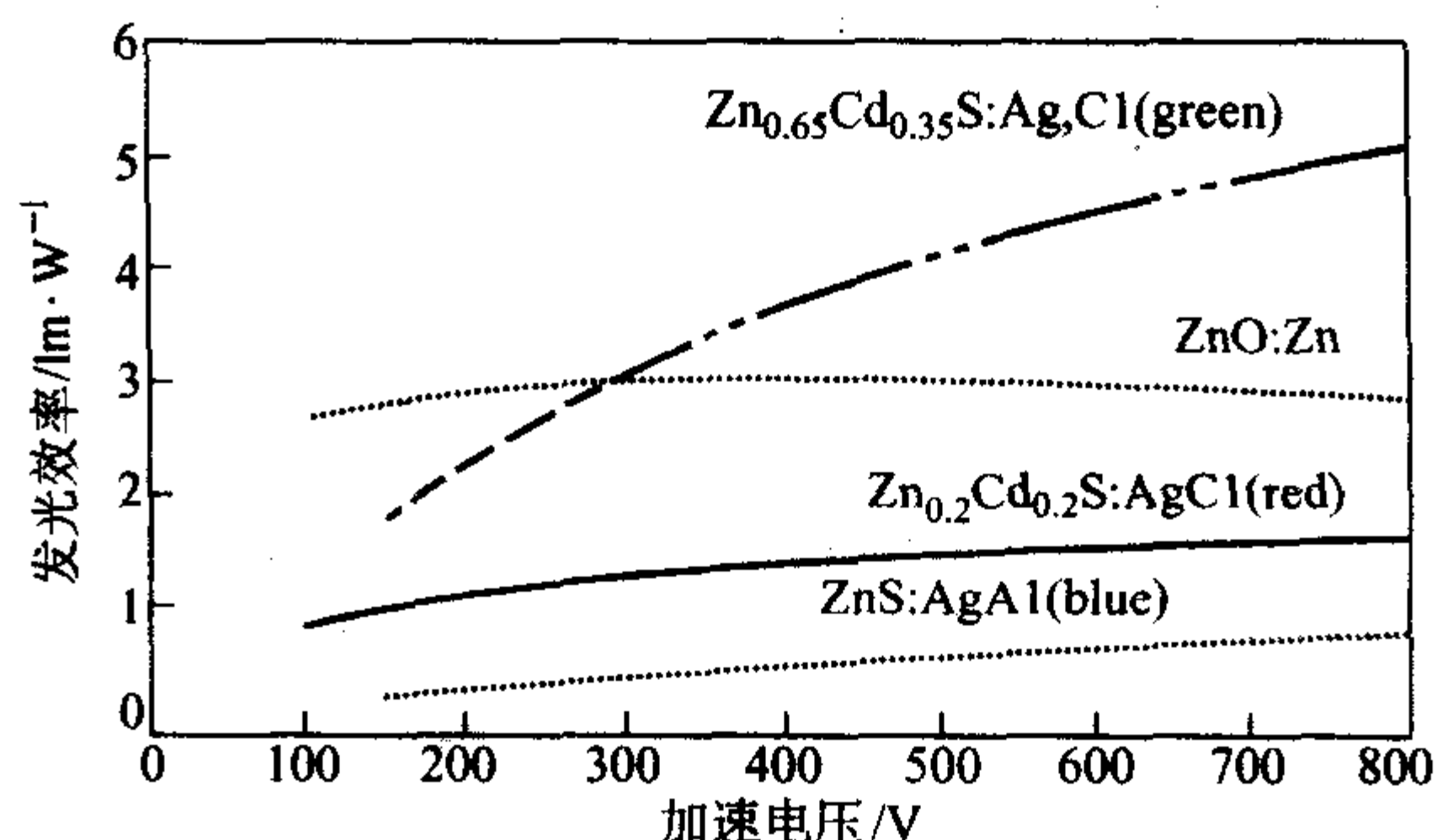


图 9.1-64 FED 中用荧光粉的流明效力与加速电压的关系

为了避免使用硫化物荧光粉所发生的问题,对氧化物荧光粉进行了研究,如 (Zn,Mg)O:Zn (蓝)、ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> (绿) 和 CaTiO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup> (红),它们的光学特性见表 9.1-17。

表 9.1-17 低压 FED 中使用的非硫化物荧光粉

| 荧光粉  | 颜色 | 峰值波长<br>/nm | 色坐标   |       |
|--|----|-------------|-------|-------|
|  |    |             | X     | Y     |
| ZnO:Zn   | 蓝绿 | 505         | 0.227 | 0.443 |
| (Zn,Mg)O:Zn  | 蓝  | 476         | 0.171 | 0.284 |
| ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Mn <sup>2+</sup> | 绿  | 505         | 0.109 | 0.757 |
| ZnTiO <sub>3</sub> :Pr <sup>3+</sup>               | 红  | 610         | 0.630 | 0.311 |

低电压条件下应用的荧光粉存在流明效力低、寿命短、色还原性差和污染发射体等问题。由于低电压工作,FED 必然需要大电流密度,荧光粉的亮度饱和和库仑寿命问题也将非常突出。合成具有高饱和电流密度的荧光粉是低电压 FED 研制中需要解决的一个关键问题。

## 7 X 射线激发的荧光粉

### 7.1 X 射线增强屏

#### 7.1.1 增强屏的结构与功能

X 射线增强屏用于放射诊断和工业无损检验。对于前者,目的是减少对病人的 X 射线辐照剂量;对于后者,可以缩短检验时间。

X 射线增强屏用于增大底片的曝光速度。X 光底片是由



两层 175  $\mu\text{m}$  厚的透明膜中间夹着 5  $\mu\text{m}$  的溴化银光敏乳胶层构成, 对于诊断型 X 射线, 乳胶层的吸收率最好情况下也只有约 1%, 所以该种底片对 X 射线直接辐射的灵敏度很低。

采用 X 射线增强屏可以改变这种情况, 它由两块屏将感光底片夹在中间构成, 每块屏由支持层、光学吸收或反射层和荧光粉层组成, 如图 9.1-65 所示。增强屏有下列优点:

- 1) 减少对患者的辐照剂量;
- 2) 由于曝光时间缩短, 减少了目标移动所引起的图像模糊;
- 3) 可以使用小焦点 X 射线管, 辐射源更接近点源, 使图像清晰;
- 4) 使便携式 X 光机得以实现, 还可延长 X 光管的使用寿命;
- 5) 增加了辐照照片的对比度。

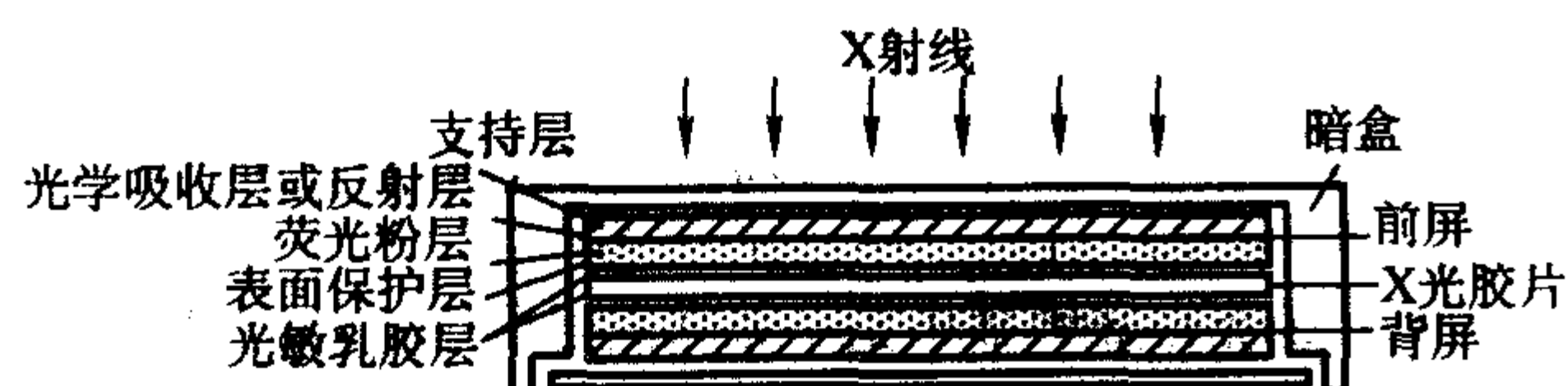


图 9.1-65 X 射线增强屏的结构

### 7.1.2 对荧光粉特性的要求

对 X 射线增强屏用荧光粉的要求如下:

- 1) 高的发光效率 在放射诊断中, 最重要的是减少对患者的辐照剂量和获得高质量的辐照照片。为此, 荧光粉必须具有高的发光效率。在工业无损检验中, 同样要求荧光粉具有高的发光效率。
- 2) 对 X 射线强烈吸收 与紫外线或电子束激励不一样, 大多数物质对 X 射线是高度透明的。为了强烈吸收 X 射线, 荧光粉必须由高原子序数的元素组成, 荧光粉颗粒尺寸与分布对吸收率也有重要影响。
- 3) 发光光谱与 X 光底片的光敏曲线相匹配 有两类 X 光底片: 一种是蓝光敏感型, 其光敏曲线峰值在 350 ~ 430 nm 之间; 一种是绿光敏感型, 其光敏曲线主要在绿光区。
- 4) 不产生余辉 增强屏是重复使用的, 经 X 射线曝光后的荧光粉如有较长的余辉, 便会将上幅的像叠加在下一幅像中, 引起图像对比度降低。荧光粉受 X 射线或可见光照射后, 那怕只有一点儿余辉也是不可接受的。
- 5) 性能的持久性 受 X 射线辐照后或受湿气侵蚀后, 性能的蜕化尽可能地小。
- 6) 分散性好 这是为了获得均匀的图像所必须的。

### 7.1.3 增强屏用荧光粉

$\text{CaWO}_4$  在 X 射线增强屏中所使用的所有荧光粉中,  $\text{CaWO}_4$  是与蓝光敏感 X 光底片相组合的使用最长久的荧光粉。 $\text{CaWO}_4$  是自激活荧光粉, 发蓝光, 峰值波长在 420 nm, 基质中含有钨, 相对密度为 6.1, 对 X 射线吸收系数大。增强屏中使用这种荧光粉可以获得优良的 X 射线照片。因此, 广泛使用  $\text{CaWO}_4$  增强屏。

$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$  X 射线增强屏所使用的稀土荧光粉中, 以  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$  最多。它具有对 X 射线吸收率高、发光效率高、受 X 射线激励后无余像和化学稳定性高等一系列优点。发射绿光, 是线光谱, 峰值波长是 545 nm, 与光敏曲线处于绿光区的 X 光底片相配, 可以快速得到高画质的 X 射线照片。

$\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$  属于  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FCl}_{1-y}\text{Br}_y:\text{Eu}^{2+}$  荧光粉系统的

$\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$  具有高的 X 射线激励下的发光效率, 发射光谱峰值是 380 nm, 能与对蓝光敏感的 X 射线底片很好地匹配。 $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$  增强屏的感光速度比  $\text{CaWO}_4$  屏快 2 ~ 5 倍。由于这种屏的发光光谱波长短, 交叉效应小, 所以成像的清晰度高。但是其颗粒度差, 余辉长。如果添加 KCl, 则可以将余像缩短到可使用程度。

$\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$  这是一种与  $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$  属于同一类的荧光粉, 具有比  $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$  更好的对 X 射线的吸收系数和发光效率, 其缺点是防潮性差和余像时间长。

$\text{LaOBr}:\text{Tb}^{3+}$  和  $\text{LaOBr}:\text{Tm}^{3+}$  这类荧光粉的发光光谱在蓝光区, 具有高的发光效率, 采用这类荧光粉的增强屏与蓝敏 X 射线底片配合可以快速成像。 $\text{Tb}$  激活剂的化合物已实用化,  $\text{Tm}$  激活剂的化合物也已推出, 由于其发射光的波长更短, 更有利于减少由于交叉效应所引起的图像的清晰度降低。

这类荧光粉的缺点是遇潮会蜕化, 所以需要各种防潮措施。另一缺点是片状结晶, 使屏的成像质量不是很好。

$\text{YTbO}_4$  和  $\text{YTbO}_4:\text{Nb}$   $\text{YTbO}_4$  基质中所含的 Ta 的原子序数为 73, 因此这类荧光粉的相对密度达到 7.5, 具有比  $\text{CaWO}_4$  更好的对 X 射线的吸收系数。

$\text{YTbO}_4:\text{Nb}$  该荧光粉发射峰值在 410 nm, 发蓝光, 其发射效率是  $\text{CaWO}_4$  的两倍, 与蓝敏 X 射线底片相配合, 成像速度是用  $\text{CaWO}_4$  屏的 2 ~ 3 倍。

$\text{YTbO}_4$  荧光粉为自激活, 发光光谱的峰值是 337 nm, 在近紫外区。这种荧光粉与对近紫外光敏感的 X 光底片组成的增强屏可以获得锐利的 X 射线照片。这是因为荧光粉的短波发射只受到低的光学色散, 并且交叉效应也大为减少。

$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$  这种荧光粉与  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$  是同一组的, 其发射强度较强, 光谱在绿光区且平坦, 所以必须与绿敏 X 射线底片合用。但是材料中含有的 La 的同位素  $^{138}\text{La}$  具有放射性会对拍摄产生问题。

在实用 X 射线增强屏中还使用  $\text{BaSO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$  和  $\text{ZnS}:\text{Ag}$  荧光粉。

## 7.2 X 射线像增强器用的荧光粉

X 射线像增强器简称为 I.I., 能将一个 X 射线的像转变为可见光的像, 主要用于医疗, 其结构示意图如图 9.1-66 所示。已经透射过目标的 X 射线激励输入荧光屏, 并且被转变成可见光, 它又被置在输入荧光屏后面的光电阴极转变为光电子像, 后者经过聚焦电极加速, 并在阳极上会聚, 激励输出荧光屏而形成可见光图像。即 I.I. 使用了两种不同的荧光粉, 一种在输入屏上, 另一种在输出屏上。

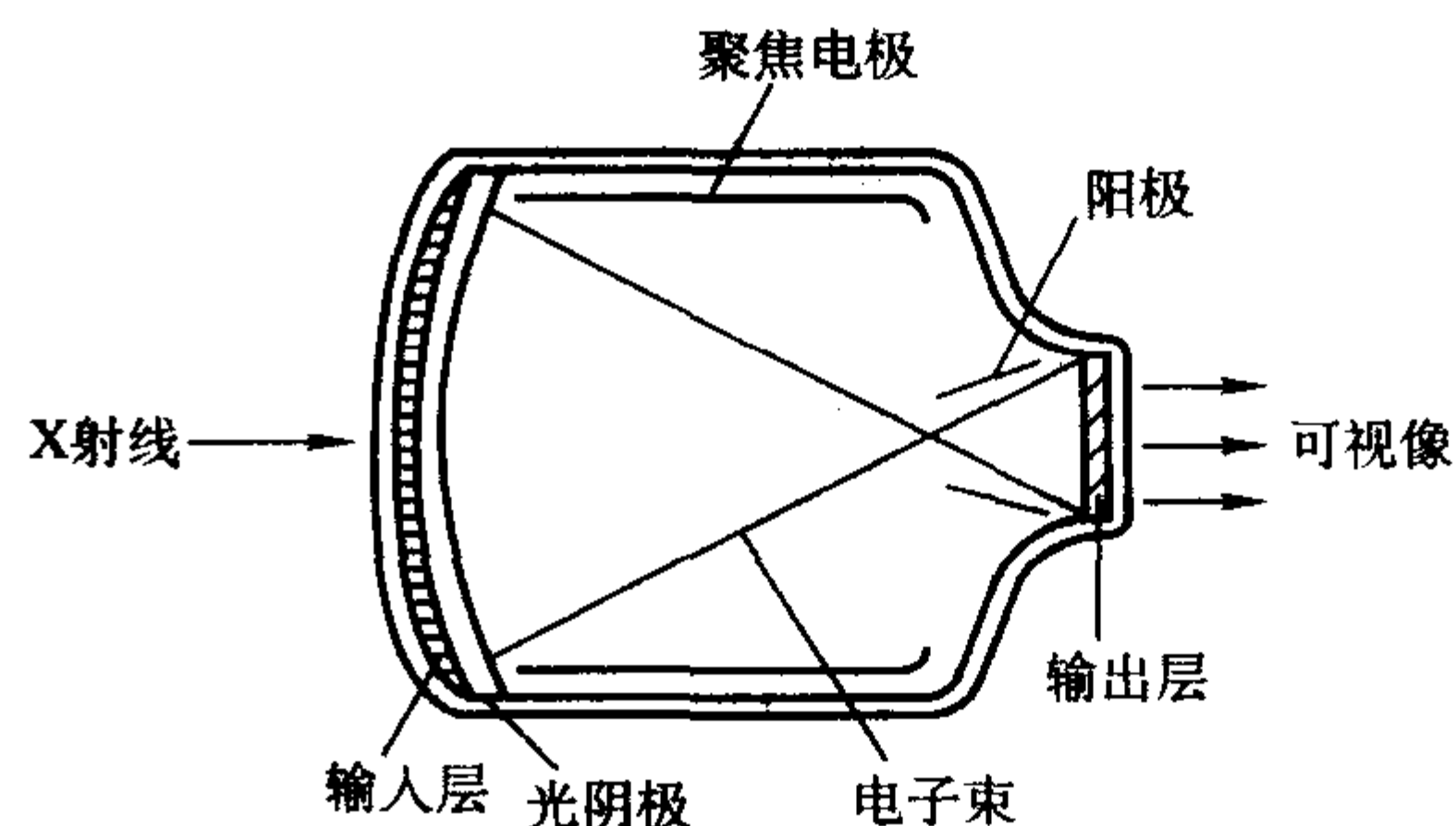


图 9.1-66 X 射线像增强器的简化结构

由于 I.I. 是用于医学诊断, 必须保证病人在接受最小的剂量情况下完成诊断任务。为此, 对 I.I. 提出的要求是: 像的亮度高, 信噪比好; 像的分辨力足够好。



为了满足这些性能,输入屏的荧光粉必须具有:

- 1) 对X射线具有高的吸收系数,即具有大的密度和化合物中含有大平均原子序数的原子。
- 2) 在X射线激励下,发光效率高。
- 3) 发射光谱与光电阴极的光谱响应匹配。

对于输出屏荧光粉的要求是在比普通CRT中更小的低密度电子束的激励下发光效率高。

I.I.的分辨力决定于荧光屏的结构(即所用荧光粉的颗粒大小、填充密度等)。I.I.的成屏方法有两种:

- 1) 薄膜涂覆法(电沉积、离心沉淀等)。
- 2) 蒸气沉积法(真空沉积、气相沉积等)。

在薄膜涂覆法中,荧光屏是由荧光料堆积而成。一般地,这种方法形成的屏发光效率高,但是它们的填充密度低,由于光在荧光粉层中和在它粗糙表面上的散射,使得像的信噪比和分辨力都低。用蒸气沉积法形成的屏的填充密度接近100%,因此分辨力好,但是大多数情况下,其发光效率比涂覆法形成的屏低很多。由于输入屏对分辨力要求更高,所以现在的输入屏是用CsI:Na蒸发薄膜形成的。

过去输入屏用发绿光的(Zn,Cd)S:Ag荧光粉。为了改善亮度与分辨力,有时也使用Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S:Tb<sup>3+</sup>荧光粉。1970年CsI:Na荧光屏被用作输入屏,它是用蒸气沉积法形成的。这种荧光薄膜具有被称为光导结构的镶嵌式裂缝,使输入屏的分辨力大为改善,一直使用至今。

CsI是水溶性的,受潮后性能会蜕化,制作不很方便。但是由于其熔点低,只有600℃,易于用蒸气沉积法制屏。图9.1-67示出了CsI:Na和常用的(Zn,Cd)S:Ag的发射光谱以及光电阴极的光谱灵敏度。

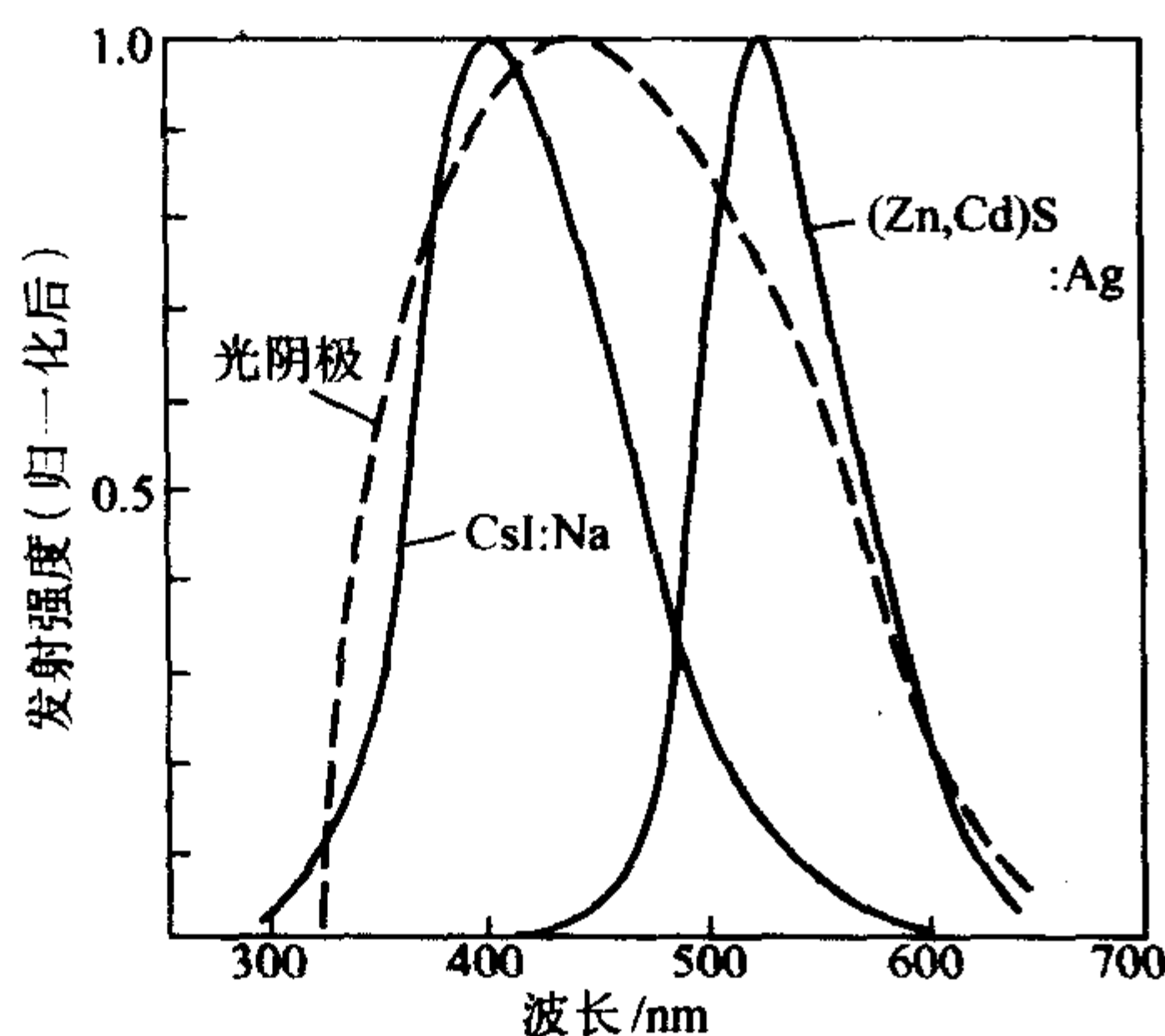


图 9.1-67 输入屏荧光粉的发射光谱和光电阴极的光谱响应

输出屏通常使用ZnS型荧光粉,如ZnS:Cu、(Zn,Cd)S:Cu和(Zn,Cd)S:Ag。这些荧光粉具有高的发光效率,并广泛地用于CRT中。在I.I.中,信号电流密度约为10 nA/cm<sup>2</sup>,只有CRT中的1/100。因此,在CRT中成为问题

的亮度饱和,在I.I.中不存在。

这些荧光粉的合成方法与CRT中的类同,不同之处在于在I.I.输出屏中的荧光粉的颗粒只有1~2 μm,一般采用涂覆法成屏。也曾试验过ZnS型荧光粉的蒸气沉积法,但是其亮度都达不到实用要求。

### 7.3 X射线荧光屏用荧光粉

X射线透视检查广泛用于医疗诊断,有时是拍X射线照片,这时采用X射线增强屏;有时是直观,则需采用X射线荧光屏。但是为了减少对人体的照射剂量,现在多采用X光像增强器,并且用摄像头将X光图像传至控制室,使医生也免于X射线的辐射。目前X射线荧光屏广泛地用于空港、车站、码头对行李作安检用。

在早期,X射线荧光屏使用BaPt(CN)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O荧光粉,由于含铂,太贵,稍后被Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>和CdWO<sub>4</sub>所代替。自从开发出(Zn,Cd)S:Ag荧光粉以后,它的亮度高,一直使用至今。在十几年前,开始使用Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S:Tb荧光粉的显示屏,但是一般与摄像机结合,可以将X射线像传输到控制室中观看。

X射线荧光屏的基板是一张高质量的纸或一层塑料,上面先沉积一层反射层,然后涂覆上200~300 μm厚的荧光粉。常用的荧光粉是(Zn,Cd)S:Ag,在X射线激励下,具有高的流明效力,发绿光,特别适合人眼观察。为了提高屏的亮度,采用大颗粒荧光粉。

在荧光屏中,可分辨的最小图像尺寸d与屏的亮度B和比度C有关,即

$$d = \frac{k}{C\sqrt{B}} \quad (9.1-14)$$

所以屏的亮度和对比度是很重要的。

现在Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S:Tb<sup>3+</sup>荧光粉已经替代(Zn,Cd)S:Ag,因为前者对X射线的吸收率比后者大一倍以上,并且所形成的图像更为清晰。

## 8 等离子体显示用荧光粉

### 8.1 等离子体显示板(PDP)

#### (1) PDP的定义与分类

PDP是指所有利用气体放电而发光的平板显示器的总称,它属于冷阴极放电管,利用加在阴极和阳极间一定的电压,使气体产生辉光放电。

PDP按工作方式的不同主要可以分为电极与气体直接接触的直流型(DC-PDP)和电极覆盖介质层使电极与气体相隔离的交流型(AC-PDP)两大类。而交流型又根据电极结构的不同,可分为对向放电型和表面放电型两种。它们的基本结构如图9.1-68所示。还有一种交直流混合型PDP,但仍处于实验室阶段。

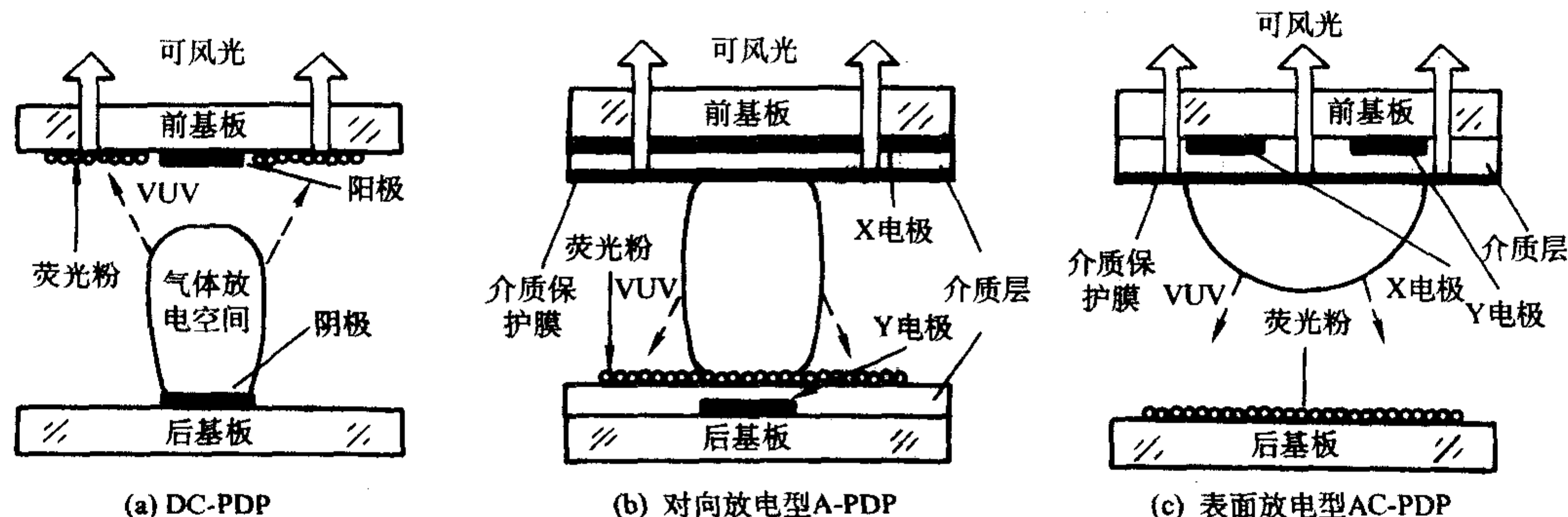


图 9.1-68 PDP结构的分类



## (2) 彩色 PDP 的实施方案

实现彩色 PDP 有三个可能方案:

- 1) 利用不同气体辉光放电自身的颜色, 但是色域有限。
- 2) 利用气体放电产生的电子去轰击荧光粉, 由于电子能属低电子能量激励, 荧光粉的发光效率不会高。
- 3) 利用稀有混合气体放电产生的真空紫外光 (VUV) 激发三基色光致荧光粉发光, 与荧光灯的发光原理相似, 发光效率高, 色域宽。

现代的彩色 PDP 中普遍采用方案 3)。

## (3) 交流等离子体显示板 (AC-PDP) 的结构

由于 AC-PDP 具有结构简单, 亮度和光效高的优点, 因此世界上各 PDP 制造公司大多采用 AC-PDP 方案。

AC-PDP 的电极结有对向放电型和表面放电型两种, 由于表面放电型结构的裕度大, 并且放电过程中离子不会轰击荧光粉, 所以普遍采用表面放电型结构, 如图 9.1-69 所示。显示电极 (包括透明电极和汇流电极) 制作在前基板上, 寻址电极制作在后基板上, 并与显示电极正交。一对显示电极与一条寻址电极的交叉区域就是一个放电单元, 维持放电在两组显示电极间进行。

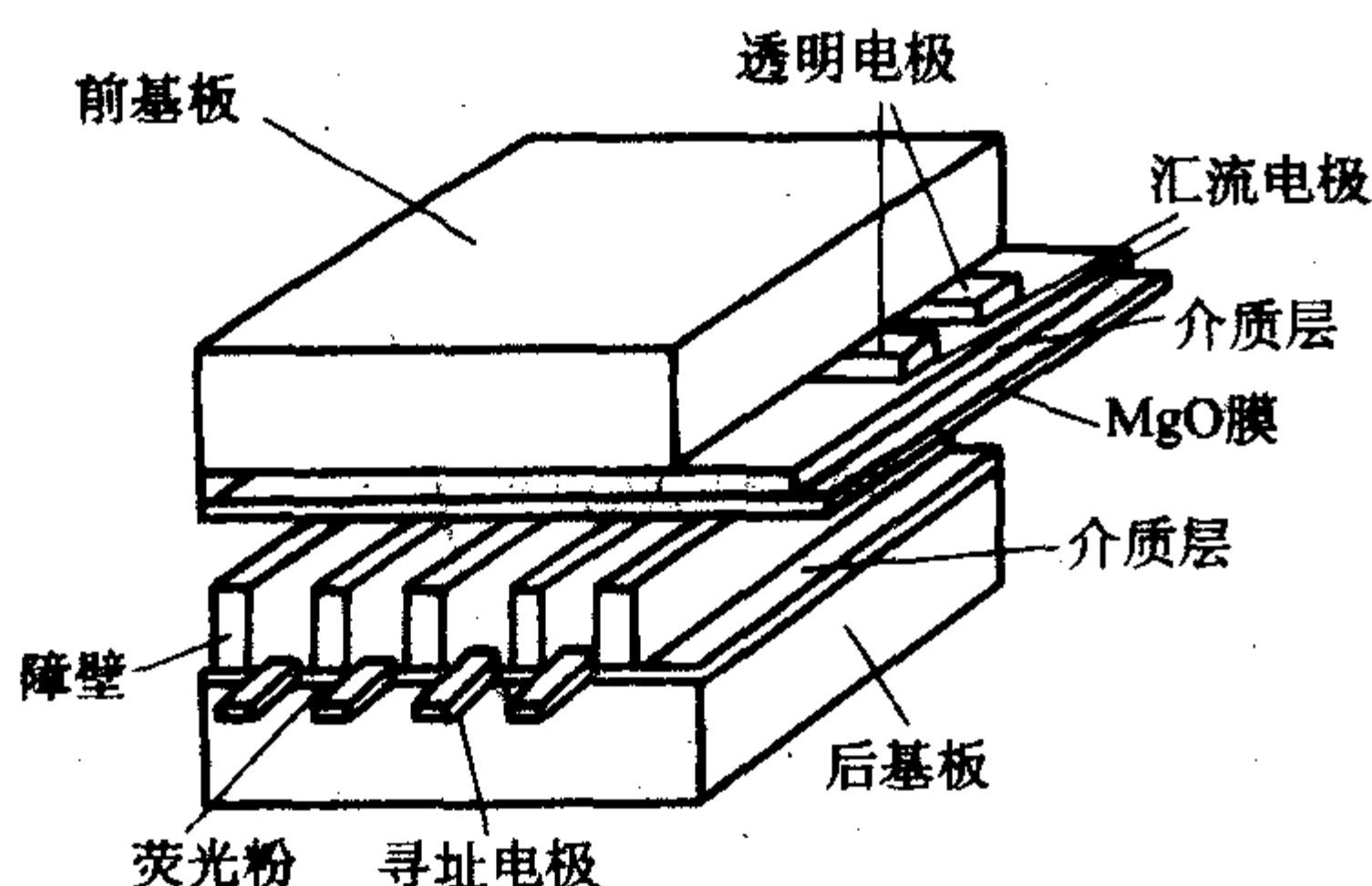


图 9.1-69 三电极表面放电型 AC-PDP 结构

在电极上有一介质层 (如低熔点玻璃), 由于介质材料的抗离子溅射能力较差, 需在介质层上再覆盖一层抗溅射和二次电子发射系数高的保护薄膜, 通常为 MgO 薄膜。前、后基板密封, 排气后充入放电气体。

## (4) AC-PDP 的工作原理

AC-PDP 的放电单元如图 9.1-70 所示。由图 9.1-70a 可知, 放电单元是由放电空间与两块玻璃基板上的电极组成的电容结构, 其等效电路如图 9.1-70b 所示, 由两层介质与保护层之间构成的介质电容  $C_w$  和放电空间上的电容  $C_s$  互相耦合构成。当外加电压为  $V_a$  时, 放电单元上的电压  $V_s$  可由电容分压公式求出:

$$V_s = \frac{C_w}{2C_s + C_w} V_a \quad (9.1-15)$$

一般有  $C_w \gg C_s$ , 所以  $V_s \approx V_a$ 。

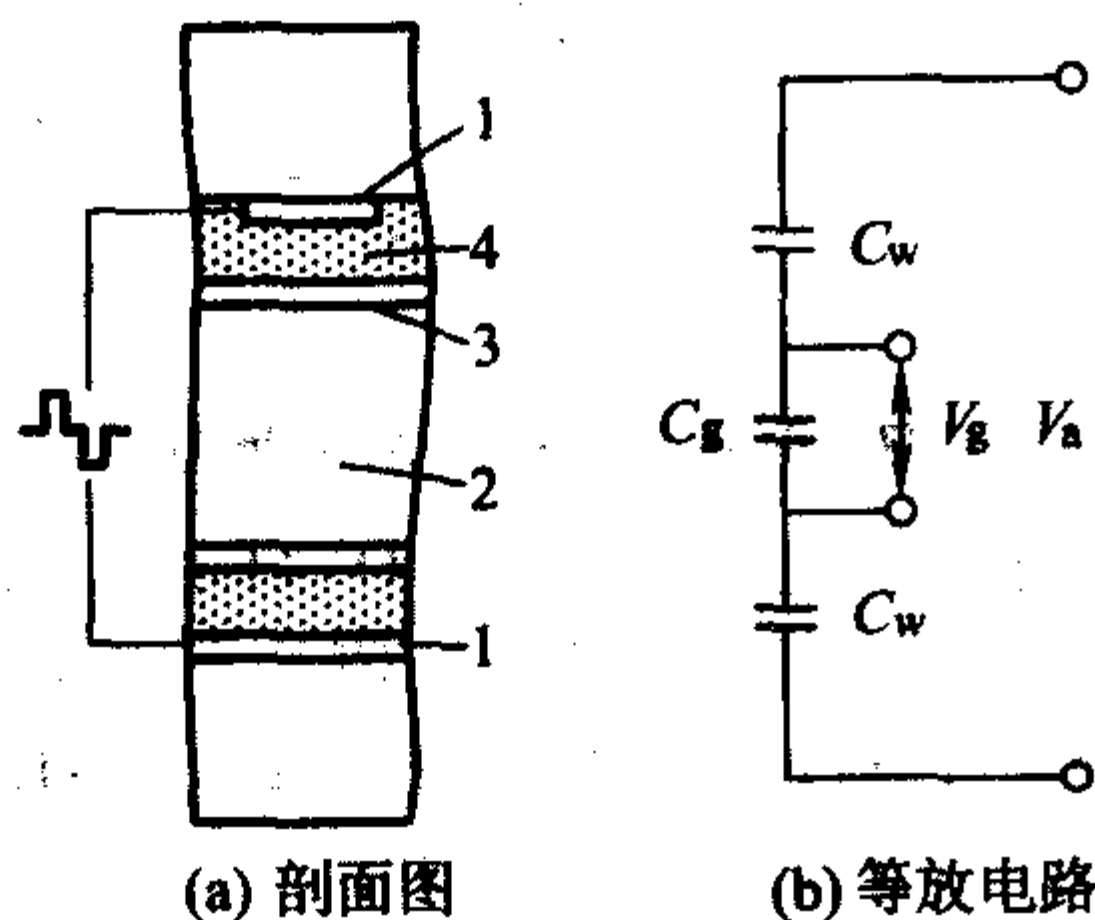


图 9.1-70 AC-PDP 的放电单元和等效电路

1—电极 2—放电空间 3—保护膜 4—介质层

当  $V_s$  超过着火电压时, 气体开始放电, 产生的正离子

和电子便积累在介质表面上形成壁电荷。壁电荷产生的壁电压与  $V_s$  方向相反。壁电压使放电单元上的合成电压逐渐下降, 最终使放电熄灭。放电熄灭后, 壁电荷的积累还会继续一会儿, 可使壁电压的绝对值接近等于外加电压  $V_a$ 。当外加电压反向时, 则与壁电压相加, 若其峰值超过着火电压, 则又一次放电发光, 壁电荷向反方向积累, 重复上述过程, 使放电又熄灭。由上述放电过程可知, AC-PDP 的放电过程有两个特点:

- 1) 能够用比着火电压低的维持电压脉冲来维持单元放电;
- 2) 壁电荷具有记忆功能。

## 8.2 放电气体

彩色 AC-PDP 对放电气体的要求是:

- 1) 着火电压低。
- 2) 辐射的真空紫外光谱与荧光粉的激励光谱相匹配, 而且强度高。
- 3) 放电本身发出的可见光对荧光粉发光色纯影响小。
- 4) 放电产生的离子对介质保护膜材料溅射小。
- 5) 放电气体化学性能稳定。

根据上述要求, AC-PDP 中可采用的只有惰性气体 (He、Ne、Ar、Kr、Xe), 它们的谐振辐射波长分别是 58.3 nm、73.6 nm、106.7 nm、123.6 nm、147.0 nm。而彩色 AC-PDP 中使用的荧光粉对波长在 140~200 nm 范围的激发光谱具有较高的量子转换效率, 可以采用 Xe 作为产生 VUV 的气体, 因为 Xe 原子能产生很强的 147 nm 的谐振辐射, 而且其二聚激发态粒子  $Xe_2^*$  还可以产生 150 nm 和 173 nm 的辐射。但是纯 Xe 气的着火电压太高, 必须采用混合气体, 如 He-Xe 或 Ne-Xe、He-Ne-Xe、Ne-Ar-Xe 等。混合气体的比例对 AC-PDP 的性能有显著影响, 在已生产的彩色 AC-PDP 中, 气体的配方为 Ne-Xe (4%~6%)、He-Ne (20%~30%) -Xe (4%)。

## 8.3 发光机理

彩色 AC-PDP 的发光主要由以下两个基本过程组成:

- 1) 气体放电过程: 使原子受激而跃迁, 发出 VUV。
- 2) 荧光粉发光过程: 利用气体放电所产生的紫外线, 激发光致发光荧光粉发射可见光。

## (1) 气体放电过程

以 Ne-Xe 混合气体放电中的电离和辐射过程为例 (见图 9.1-71) 来说明 AC-PDP 中气体放电能级跃迁和 VUV 发射过程。

电子被电场加速到能量大于 Ne 的电离电位 (21.6 eV) 时, 可与基态 Ne 原子发生电离碰撞:



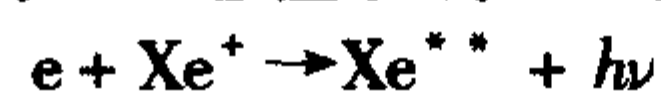
电子被电场加速到能量大于 Ne 的亚稳激发电位 (16.6 eV) 时, 可以与基态 Ne 原子碰撞, 使基态 Ne 原子激发到亚稳态 ( $\text{Ne}^m$ ):



$\text{Ne}^m$  的寿命长达 0.1~10 ms, 与 Xe 原子碰撞的几率很高, 而 Xe 的电离电位只有 12.127 V, 碰撞时可以使 Xe 原子电离:



被加速的电子还会与  $\text{Xe}^+$  碰撞形成 Xe 的激发态:



$\text{Xe}^{**}$  很不稳定, 会自动跃迁到谐振态  $\text{Xe}^*$  (同时辐射 828 nm 红外线), 再由谐振态跃迁到基态 (同时辐射 147 nm 的 VUV):



在放电过程中还会产生 Xe 的二聚激发态, 当它们跃迁回基



态时，会辐射 150 nm、173 nm 的 VUV。

Ne-Xe 混合气体放电过程中产生的 147 nm（为主）、150 nm、173 nm 的 VUV 辐射可以有效地激发 AC-PDP 中所使用的三基色荧光粉。

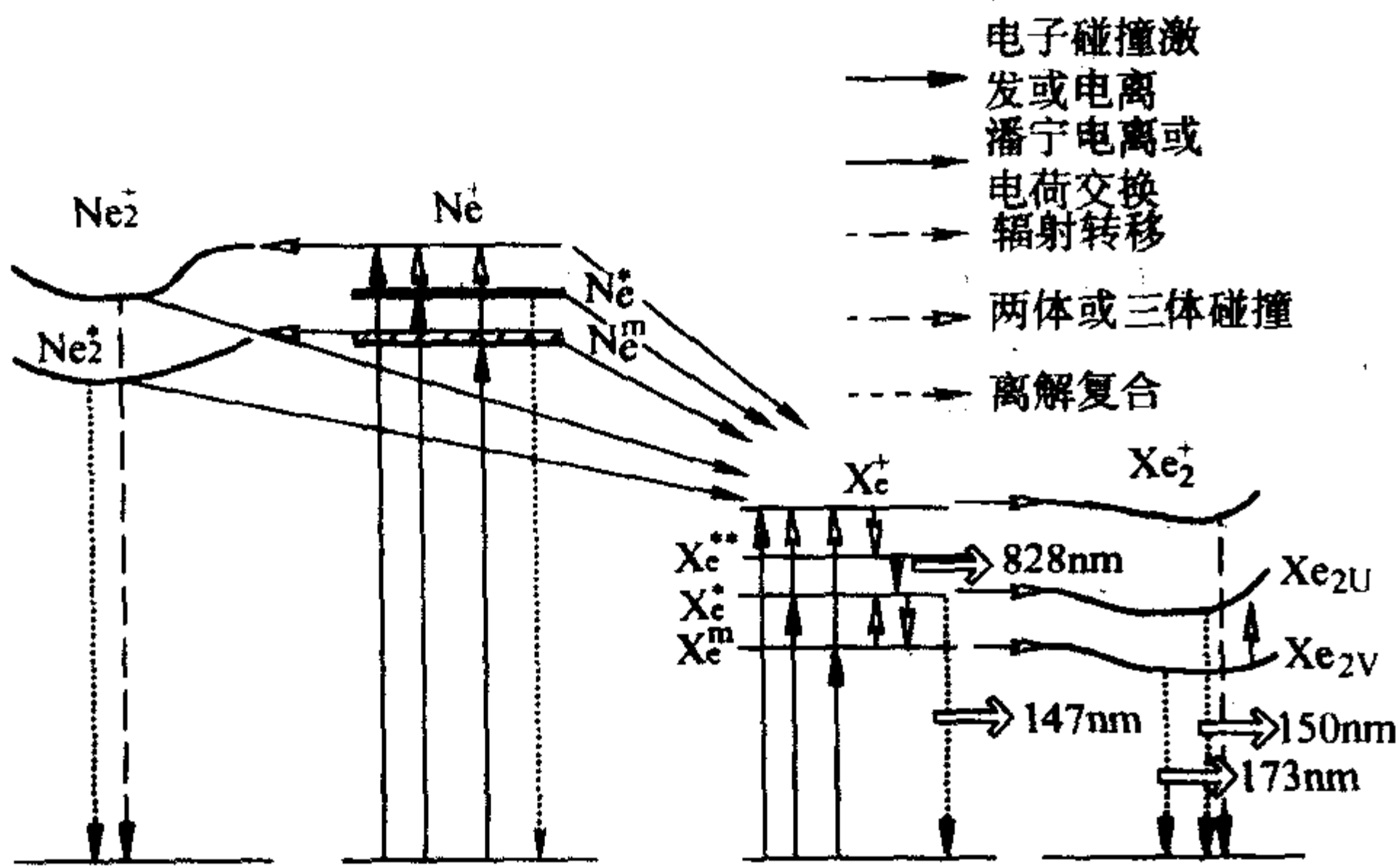


图 9.1-71 Ne-Xe 混合气体放电能级跃迁和 VUV 发射示意图

(2) 荧光粉发光过程

当 147 nm 的真空紫外线照射到荧光粉表面时，一部分被反射，一部分被吸收，另一部分则透射出荧光粉层。荧光粉的基质吸收了 VUV 的能量后，基质中的电子可以从原子的价带跃迁到导带，产生电子空穴对。价带中的空穴由于热运动而扩散到价带顶，然后被形成发光中心的一些杂质能级所俘获；获得光子能量跃迁到导带的电子，在导带中运动，并很快消耗能量而下降到导带底。然后或者直接与发光中心中的空穴复合而发出一定波长的光，或者先被导带下处于禁带中的陷阱所俘获，再通过热运动回到导带，然后与发光中心复合，因此发光时间会“晚”了一些，这就是荧光粉受激发光会产生余辉的原因。

8.4 真空紫外荧光粉和它们的特性

彩色 AC-PDP 中使用的荧光粉是用真空紫外线激发的光致荧光粉，通过它将混合气体放电产生的真空紫外线转换成可见光。为使彩色 AC-PDP 显示的图像色彩鲜艳、逼真，并使 AC-PDP 具有长寿命，对其使用的荧光粉的要求为：

- 1) 在真空紫外线的激发下，发光效率高；
- 2) 色彩饱和度高，色域大；
- 3) 余辉合适；
- 4) 热稳定性和辐照稳定性好；
- 5) 有良好的真空性能，即具有低的饱和蒸气压，并容易去气；
- 6) 涂覆性能好。

表 9.1-18 列出了彩色 AC-PDP 中常用的荧光粉的发光特性。

表 9.1-18 常用彩色 AC-PDP 荧光粉的发光特性

| 荧光粉                               | CIE 坐标 |       | 相对光效 | 余辉 /ms | 亮度 /cd·m <sup>-2</sup> |
|-----------------------------------|--------|-------|------|--------|------------------------|
|                                   | x      | y     |      |        |                        |
| 红粉                                |        |       |      |        |                        |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu | 0.648  | 0.347 | 0.67 | 1.3    | 62                     |
| (Y,Gd)BO <sub>3</sub> :Eu         | 0.641  | 0.356 | 1.2  | 4.3    |                        |
| YBO <sub>3</sub> :Eu              | 0.65   | 0.35  | 1.0  |        |                        |
| GdBO <sub>3</sub> :Eu             | 0.64   | 0.36  | 0.94 |        |                        |
| LuBO <sub>3</sub> :Eu             | 0.63   | 0.37  | 0.74 |        |                        |
| ScBO <sub>3</sub> :Eu             | 0.61   | 0.39  | 0.94 |        |                        |

续表 9.1-18

| 荧光粉                                      | CIE 坐标 |       | 相对光效 | 余辉 /ms | 亮度 /cd·m <sup>-2</sup> |
|--|--------|-------|------|--------|------------------------|
|  | x      | y     |      |        |                        |
| 绿粉                                       |        |       |      |        |                        |
| Y <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> :Eu      | 0.66   | 0.34  | 0.67 |        | 365                    |
| Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Mn     | 0.242  | 0.708 | 1.0  | 11.9   |                        |
| BaAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub> :Mn   | 0.182  | 0.732 | 1.1  | 7.1    |                        |
| SrAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub> :Mu   | 0.16   | 0.75  | 0.62 |        |                        |
| CaAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub> :Mu   | 0.15   | 0.75  | 0.34 |        |                        |
| BaMgAl <sub>14</sub> O <sub>23</sub> :Mu | 0.15   | 0.75  | 0.92 |        |                        |
| 蓝粉                                       |        |       |      |        |                        |
| BaMgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub> :Mu | 0.147  | 0.067 |      | <1     | 51                     |
| BaMgAl <sub>14</sub> O <sub>23</sub> :Mu | 0.142  | 0.087 | 1.6  | <1     |                        |
| Y <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> :Ce      | 0.16   | 0.09  | 1.1  |        |                        |
| CaWO <sub>4</sub> :Pb                    | 0.17   | 0.17  | 0.74 |        |                        |

图 9.1-72 ~ 图 9.1-74 示出了不同荧光粉在 100 ~ 300 nm 区域内的激励谱。

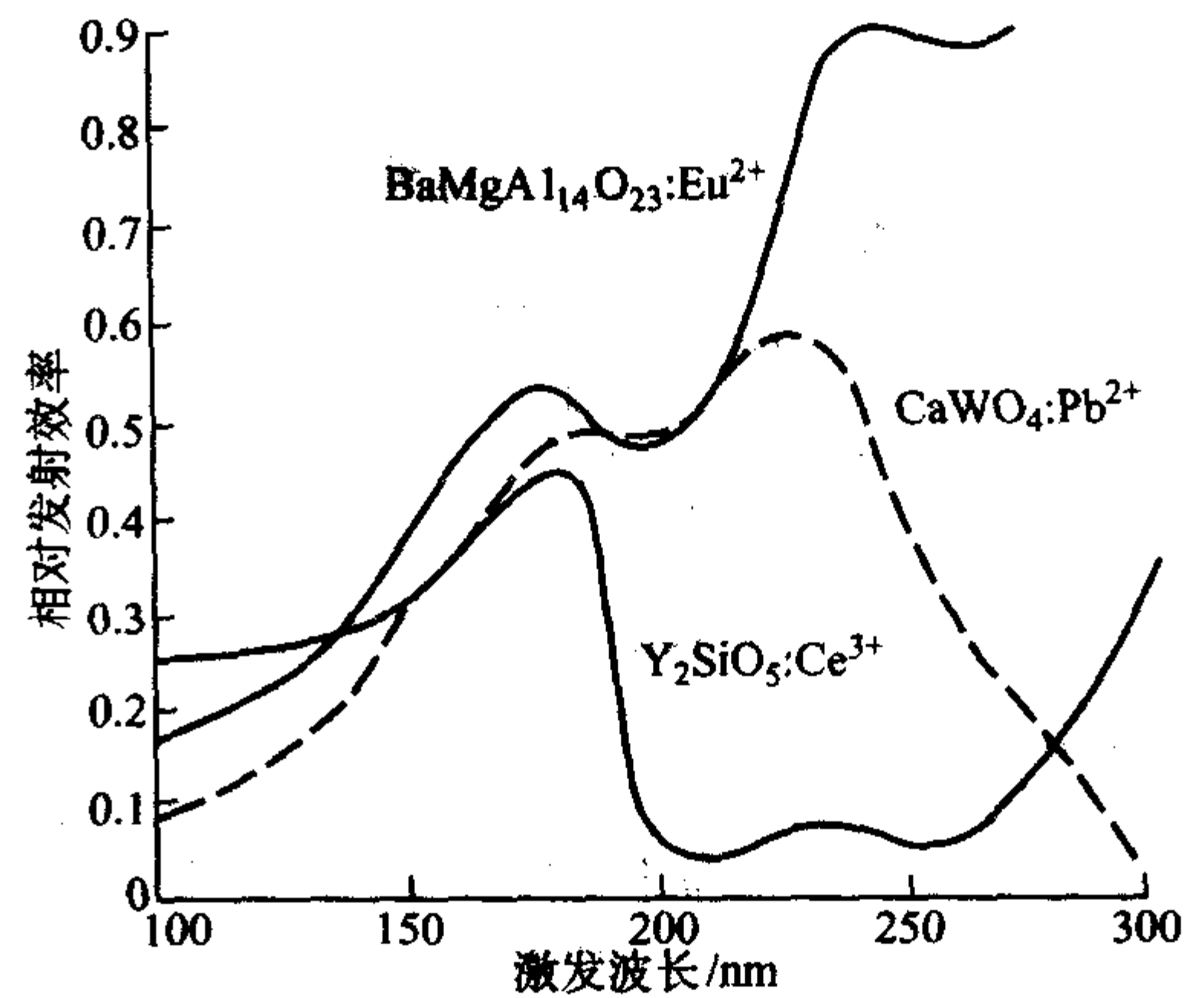


图 9.1-72 彩色 AC-PDP 用蓝粉的激励谱

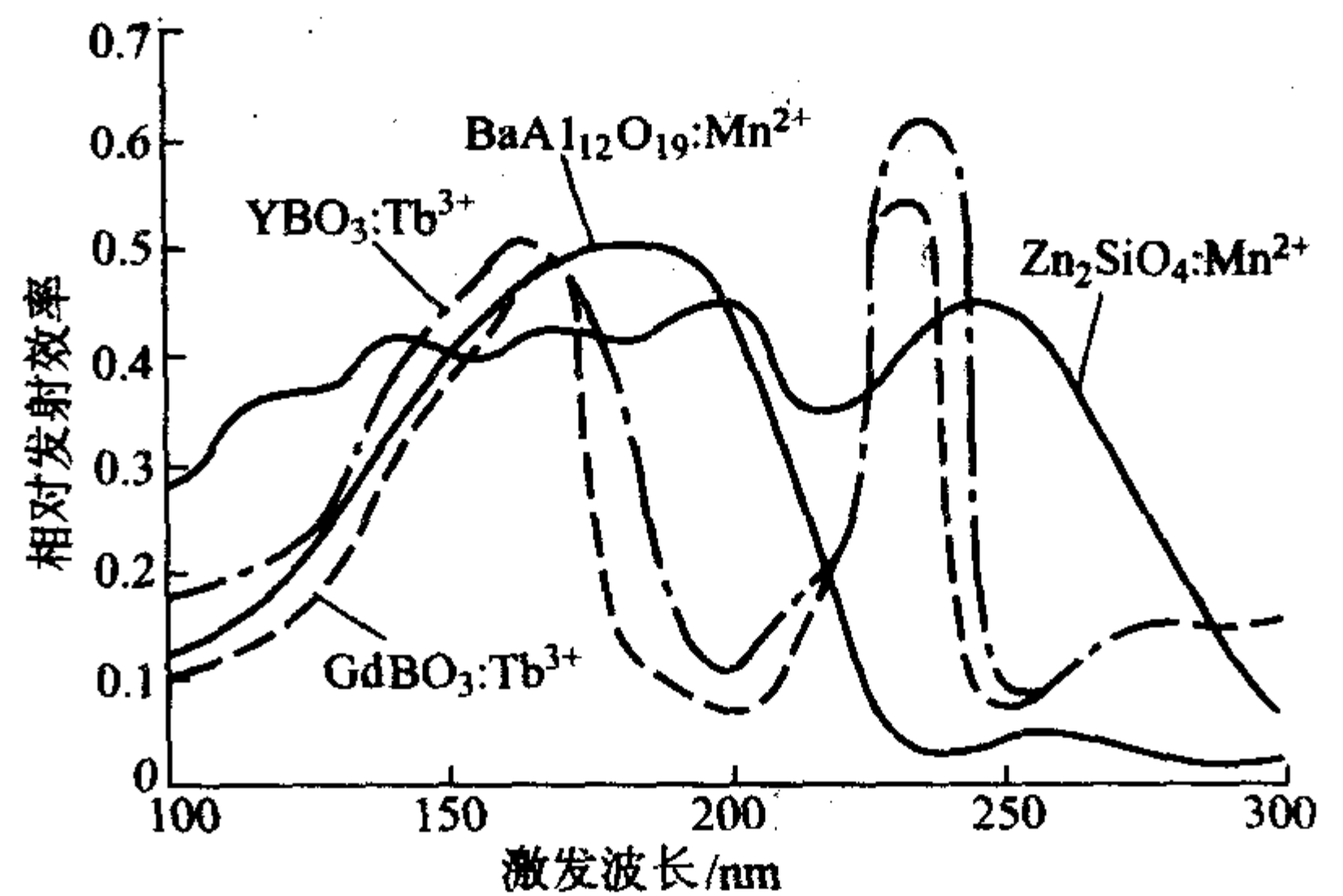


图 9.1-73 彩色 AC-PDP 用绿粉的激励谱

作为发蓝光的荧光粉 BaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub>:Eu<sup>2+</sup>，由图 9.1-72 可知，具有十分高效的激励特性，峰值处于 180 nm 和 250 nm。发光光谱的峰值在 455 nm，半宽为 55 nm，色度坐标与 NTSC 蓝相近。

绿粉多采用 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>，用于 CRT 时，Mn 的最佳含量为每 1 mol 荧光粉中含 Mn 0.03 mol；用于 VUV 激励时，则该值取 0.06。如将该值提高到 0.1，则荧光粉的余辉只为 0.03 mol Mn 时的 1/3，而发光效率保持不变。在 PDP 发展过



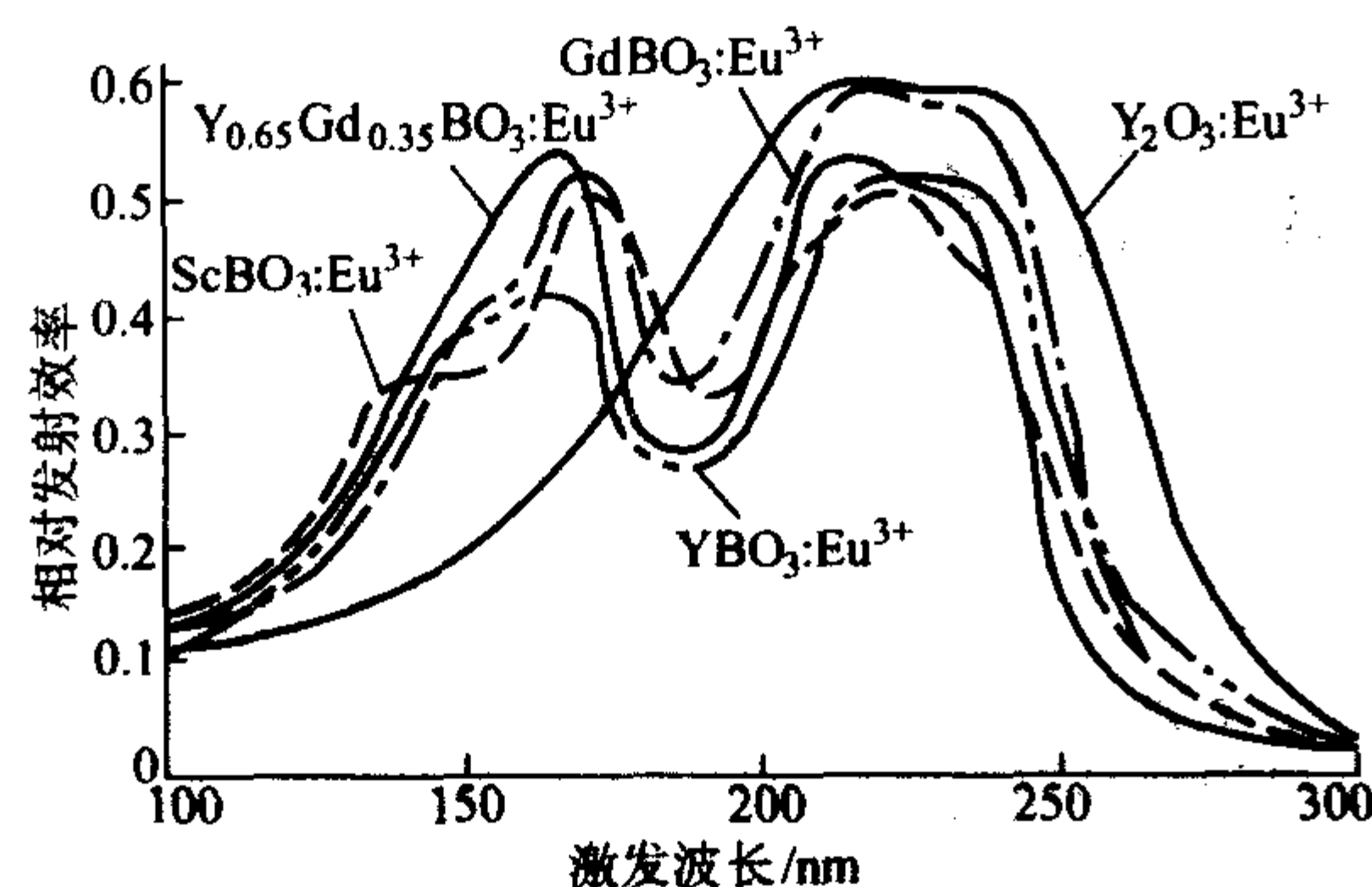


图 9.1-74 彩色 AC-PDP 用红粉的激励谱

程中, 还研制出一批  $Tb^{3+}$  激活的硼酸盐荧光粉, 如  $YBO_3:Tb^{3+}$ 、 $LuBO_3:Tb^{3+}$ 、 $GdBO_3:Tb^{3+}$ 、 $ScBO_3:Tb^{3+}$ 。这类荧光粉的发光效率很好, 但是色度不好, 因为在这类荧光粉的发射光谱中在 545 nm 处含有许多锐线, 不适于作为绿原色。

表 9.1-19 曾用于 PDP 的三色荧光粉的特性比较

| 序号 | 三基色荧光粉组合                    |                           |                                 | 相同放电电流下的色坐标 |      | 相对于 C 光源的亮度 |
|----|-----------------------------|---------------------------|---------------------------------|-------------|------|-------------|
| 1  | $CaWO_4:Pb^{2+}$            | $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$       | $Y_2O_3:Eu^{3+}$                | 0.34        | 0.44 | 58          |
| 2  | $Y_2SiO_5:Ce^{3+}$          | $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$       | $Y_2O_3:Eu^{3+}$                | 0.31        | 0.38 | 100         |
| 3  | $YP_{0.85}V_{0.15}O_4$      | $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$       | $YP_{0.65}V_{0.35}O_4:Eu^{3+}$  | 0.31        | 0.38 | 83          |
| 4  | $BaMgAl_{14}O_{23}:Eu^{2+}$ | $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$       | $YBO_3:Eu^{3+}$                 | 0.29        | 0.31 | 150         |
| 5  | $BaMgAl_{14}O_{23}:Eu^{2+}$ | $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$       | $Y_{0.65}Gd_{0.35}BO_3:Eu^{3+}$ | 0.31        | 0.31 | 182         |
| 6  | $BaMgAl_{14}O_{23}:Eu^{2+}$ | $BaAl_{12}O_{19}:Mn^{2+}$ | $Y_{0.65}Gd_{0.35}BO_3:Eu^{3+}$ | 0.30        | 0.31 | 172         |

表中从 1 到 6 相对亮度的进步, 一方面是由于荧光粉发光效率的提高, 另一方面是由于红粉和蓝粉单元的放电电流相对于绿粉单元的减少。

图 9.1-75 中示出了表 9.1-19 中 2、5、6 所列荧光粉组合色域的改进情况, 作为比较于同图中画出了 NTSC 的色域。图中的色坐标 ( $u$ 、 $v$ ) 是 CIE UCS1960 色坐标, 与 ( $x$ 、 $y$ ) 色坐标的关系为

$$u = \frac{4x}{-2x + 12y + 3}, \quad v = \frac{6y}{-2x + 12y + 3} \quad (9.1-15)$$

现代彩色 AC-PDP 通常选用红粉:  $(Y, Gd)BO_3:Eu^{3+}$ ; 绿粉:  $BaAl_{12}O_{19}:Mn^{2+}$  或  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ ; 蓝粉:  $BaMgAl_{14}O_{23}:Eu^{2+}$  或  $BaMgAl_{14}O_{23}:Eu^{2+}$ 。

在这些荧光粉中, 量子效率已经达到 0.8~0.9。但是能量效率不高, 其原因是激励的 147 nm 真空紫外线的光子能量比荧光粉发射的可见光光子能量高得太多。

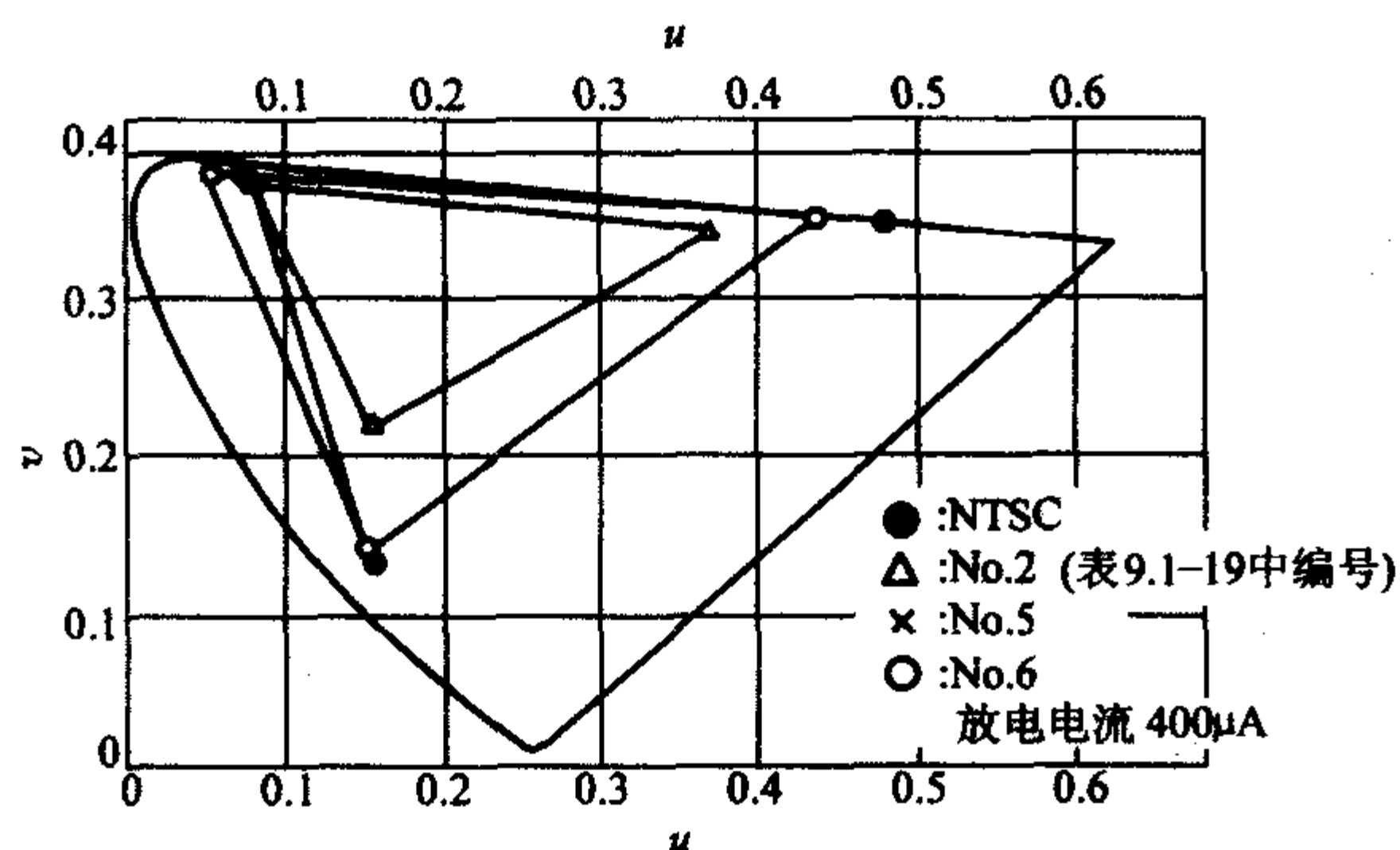


图 9.1-75 PDP 中各种三色荧光粉组合的色域

$BaAl_{12}O_{19}:Mn^{2+}$  荧光粉不只是发光效率高, 而且色纯度好, 峰值在 515 nm, 半宽为 30 nm。这些优秀特性是已实用的 PDP 用绿粉中未达到的, 如能使用, 可以将色域做得比 NTSC 的更宽。 $BaAl_{12}O_{19}:Mn^{2+}$  在 254 nm 和 365 nm Hg 谱线下不发光, 这会使涂覆过程的检控发生困难。其另一个优点是它的余辉比  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  (0.03 mol/mol) 更短。

在发红光荧光粉中, 用  $Eu^{3+}$  激活的 Sc、Y、Gd 或 Lu 的硼酸盐荧光粉的激励峰值在 160~170 nm, 它们的发光光谱由 591 nm、611 nm 和 628 nm 谱线组成, 在色调和色纯上是很好的红基色。 $Y_{0.65}Gd_{0.35}BO_3:Eu^{3+}$  荧光粉在发光效率和色度坐标上都是优秀的。

## 8.5 彩色 PDP 显示的特性

在表 9.1-19 中列出了彩色 PDP 发展过程中使用的 R、G、B 三种荧光粉各种组合; 在 R、G、B 各单元中放电电流相同的情况下的色度坐标以及相对于标准 C 光源 ( $x = 0.3101$ ,  $y = 0.3161$ , 色温为 6774 K 的日光白) 的相对亮度。

一些荧光粉在经过 PDP 制造的烘烤工艺后, 发光效率的变化见表 9.1-20。

表 9.1-20 在 PDP 烘烤工艺后 VUV 荧光粉发光效率的变化

| 荧光粉                             | 烘烤后发光效率变差 |
|---------------------------------|-----------|
| $Y_{0.65}Gd_{0.35}BO_3:Eu^{3+}$ | 0.91      |
| $BaAl_{12}O_{19}:Mn^{2+}$       | 0.99      |
| $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$             | 0.96      |
| $BaMgSi_{14}O_{23}:Eu^{2+}$     | 0.88      |

PDP 对荧光粉的余辉有较高的要求, 常用荧光粉的余辉见表 9.1-21。

表 9.1-21 VUV 荧光粉的亮度由初始值降到 1/e 时所需的时间

| 荧光粉                             | 1/e 的降落时间/ms |
|---------------------------------|--------------|
| $Y_2O_3:Eu^{3+}$                | 1.3          |
| $Zn_3(PO_4)_2:Mn^{2+}$          | 15.1         |
| $Y_{0.65}Gd_{0.35}BO_3:Eu^{3+}$ | 4.3          |
| $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$             | 11.9         |
| $BaAl_{12}O_{19}:Mn^{2+}$       | 7.1          |
| $BaMgAl_{14}O_{23}:Eu^{3+}$     | 短            |

编写: 应根裕 (清华大学)



## 第2章 液晶材料和液晶显示技术

1888年, F. Reinitzer在测定有机化合物熔点时, 发现某些有机化合物在融化后经历了一个不透明的浑浊液态阶段, 继续加热, 才成为透明的各向同性的液体, 这种浑浊的液体中间相具有和晶体相似的现象, 故称为液晶 (liquid crystal)。

在其后几十年间, 经过长期的发展, 充实和完善了液晶双折射理论、液晶相态理论、X射线衍射研究液晶结构分析 (主要是近晶相)、电导率、弹性常数、介电常数、有序参数等。20世纪70年代, Helfrich及Schadt发明了TN显示方法, 人们把TN电光效应和集成电路相结合, 将其做成液晶显示器件 (TN-LCD), 为液晶的应用开拓了广阔的前景。在几十年的发展期间, 尤其是近二十多年来, 液晶在以下几个方面取得了许多重大进展。

1) 液晶光学 (尤其是在非线性光学、电光效应等方面);

2) 分子物理系;

3) 液晶化学;

4) 生物液晶;

5) 高分子液晶。

20世纪70年代以来, 由于大规模集成电路和液晶材料的发展, 液晶在显示方面的应用得到了突破性的进展, 自TN-LCD形成大规模工业化生产以来, 随着显示技术的发展, TN-LCD技术已经发展成为STN-LCD及TFT-LCD技术, 其典型产品已由手表、计算器、仪器仪表显示屏发展为OA、FA、PC及TV显示屏。此外, 在80年代后期, FLC、PDLC等显示技术也取得了很大的进展, 并具有潜在的应用前景。

80年代中后期, 在分子液晶方面取得了许多研究成果, 使工程塑料的发展取得了很大的进展, 人造卫星外壳、光纤通信等高新技术领域都在使用分子液晶的工程塑料。

液晶及其应用是一门很有发展前途的科学, 是跨世纪的技术, 同时又是一门交叉学科, 它涉及到化学、物理、精密机械、计算机、电子线路、微电子等多门学科。目前国内外学术界及工业部门正投入大量人力、物力对有关液晶方面的基本理论和应用进行研究, 液晶显示已经成为显示领域的主流产品之一。

与其他显示器件相比, 液晶显示 (LCD) 具有体积小、重量轻、无辐射、不耀眼、抗干扰性好、抗震性能好、有效显示面积大等一系列突出的优点, 正在迅速登上世界范围主流显示器的地位。液晶显示技术主要分为TN-LCD、STN-LCD和TFT-LCD, 后者由于具有响应速度快、灰度级高、彩显能力强的特点, 成为LCD主要产品。LCD的出现, 使显示技术个人化成为可能, 且大大扩展了显示器件的应用范围, 它将计算机、办公自动化、电视、通信和仪器仪表的开发推向了一个崭新的阶段。

液晶显示器主要应用于台式PC监视器、便携PC、掌上PC、电子图书、移动通信、车载设备、数字信息家电、大屏幕超薄电视机、游戏机、投影机、商务通、PDA、电子记事本、电子字典、各种计算器、计时器等。在液晶显示中, 目前发展最快的是薄膜晶体管液晶显示器件 (TFT-LCD)。特别是进入90年代后, LCD技术开始进入高画质彩色图像显示的新阶段, TFT液晶显示获得了飞速发展。这种技术克服了STN在响应速度、灰度调制等方面的限制, 实现了视频图像显示。由于TFT-LCD功耗小, 显示尺寸可调, 显示质量可以与阴极射线管显示器 (CRT) 相媲美, 所以TFT-LCD不仅广泛应用于电视机、数码相机、摄录一体机的监视器、取景器, 还应用于汽车卫星导航 (GPS)、掌上PC、便携PC以及台式PC作显示器。TFT-LCD技术的进步, 极大地促进了计算机技术的发展。

本章将对液晶显示技术和液晶材料进行重点介绍。

### 1 液晶材料和其他辅助材料

#### 1.1 液晶的概念及分类

液晶是一类具有液体的流动性和晶体的各向异性的化合物, 常用的液晶为热致液晶且为棒状分子。图9.2-1表示晶体、液晶和液体的分子排列状况。



图9.2-1 晶体、液晶和液体分子排列示意图

晶体是三维有序, 具有各向异性; 液晶是二维或一维有序, 具有流动性和各向异性; 液体的分子处于无序状态, 不具有各向异性。

液晶分子 (见图9.2-2) 根据几何形状可分以下几类。

棒状分子: 目前实用化的液晶材料, 可能有近10万种, 是本章讨论的重点。

碟状分子: 目前有关此类化合物的研究文章较多, 主要应用于显示和存储技术等。

条状分子: 短而粗的分子。

上述三种形态可形成二聚物、高聚物即高分子液晶。

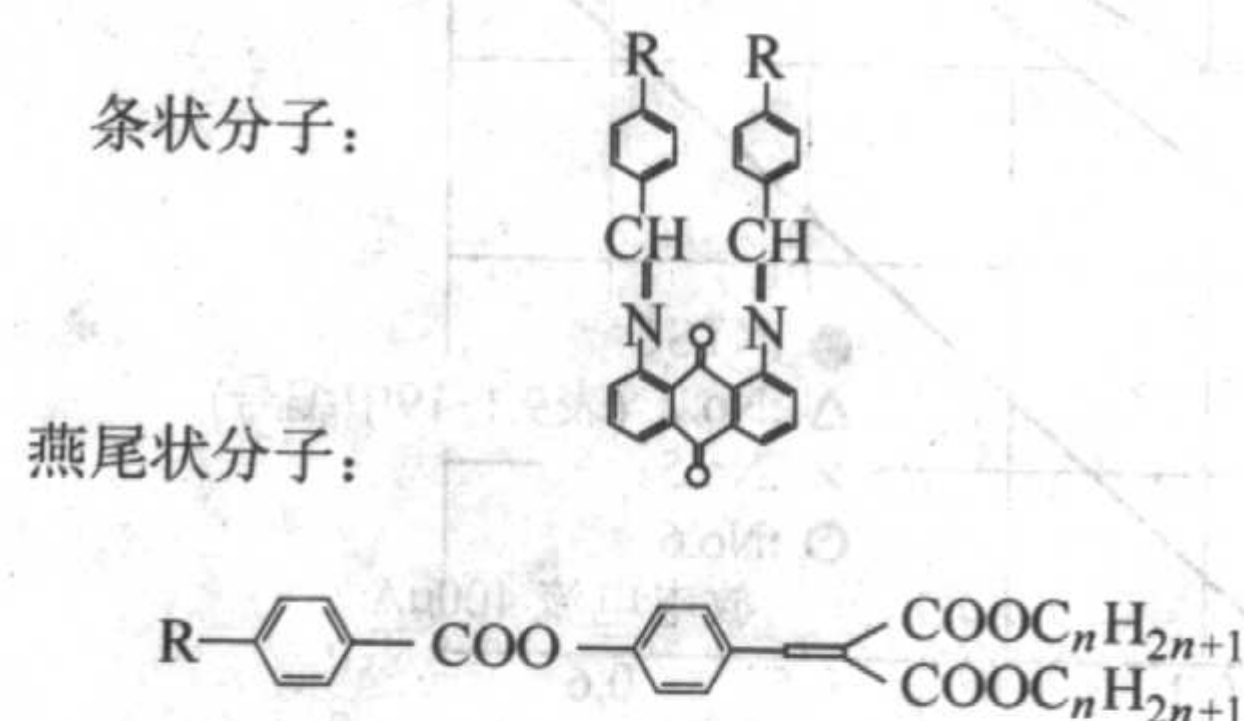


图9.2-2 非棒状液晶分子结构



根据液晶分子的大小可分为：小分子液晶和高分子液晶。

根据液晶态形成的方式可分为以下几种。

热致液晶：通过加热出现液晶态，通常的显示用液晶材料。

溶致液晶：有双亲化合物和溶剂形成，如肥皂水。

两性液晶：在一定条件下，可形成溶致和热致液晶，如某些长链脂肪酸的碱金属盐类。

1.2 液晶的相结构

液晶形成的相态主要有：向列相 (Nematic Phase)、近晶相 (Smectic Phase) 和手性相态 (Cholesteric Phase) 等，如图 9.2-3 所示。

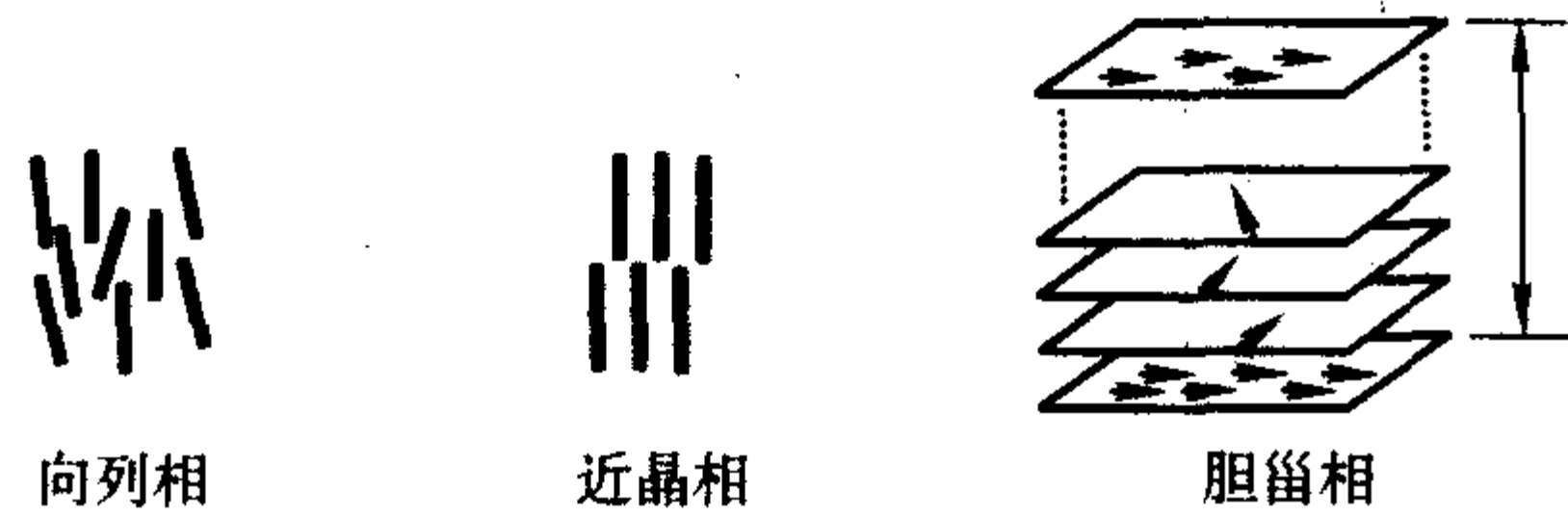
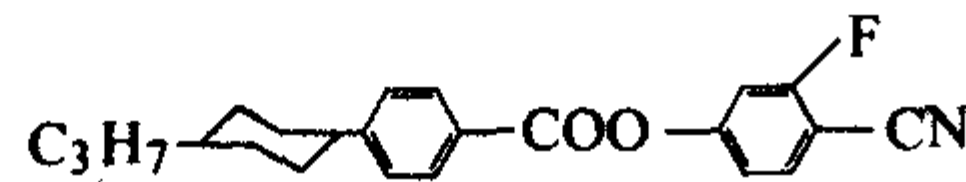


图 9.2-3 典型液晶相态分子排列示意图

1.3 液晶的热力学性质

晶体 (K 或 C)  $\xrightarrow{\text{熔点}}$  液晶 (LC)  $\xrightarrow{\text{清亮点}}$  液体 (I)

晶体 (K 或 C 表示) 加热到熔点进入液晶态，继续加热到清亮点 (c.p 表示) 成为各向同性的液体。如下列液晶相变温度的表示方法：m.p = 100℃；c.p = 202℃。



也可用其他表示方法，如 K100N202I 表示晶体 (K 或 C 表示) 加热 100℃ 进入向列相液晶态，继续加热到 202℃ 成为各向同性的液体 (I)。

1.4 液晶的化学结构与物理性质

液晶的性质取决于液晶分子的结构——结构决定性质。不同形状的分子都可以显示液晶相，但是，目前只有棒状分子形成的液晶相具有较大的应用价值，因而本节将重点讨论这种类型的液晶相。液晶相的形成是由棒状分子各向异性的形状以及由此产生的各向异性的力所引起的，通过改变分子末端和侧向吸引力的大小，能够改变液晶相的特征。总体来说，分子应该具有以下诸条件才能形成液晶相。

1) 分子形状是各向异性的，分子长径 (L/D) 比应大于 4。

表 9.2-1 极性基团位置变化与液晶介电、光学和粘度等特性的关系




| 分子结构  | $\epsilon_{\parallel}$ | $\epsilon_{\perp}$ | $\Delta\epsilon$ | $n_o$ | $n_e$ | $\Delta n$ | $\eta/\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ |
|---|------------------------|--------------------|------------------|-------|-------|------------|--|
|  | 2.6                    | 3.4                | -0.8             | 1.479 | 1.547 | 0.068      | 13                                     |
|  | 2.9                    | 3.8                | -0.9             | 1.470 | 1.531 | 0.061      | 14                                     |
|  | 3.5                    | 5.6                | -2.1             | 1.472 | 1.529 | 0.057      | 24                                     |



表 9.2-2 液晶的介电、光学和黏度特性 (host: ZLI-1132, 外推法)

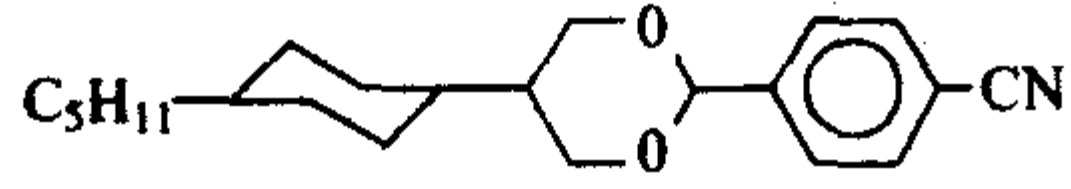
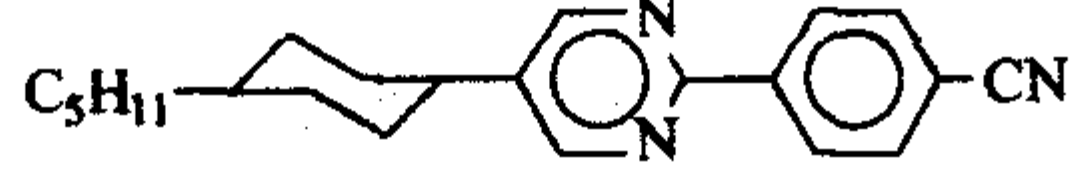
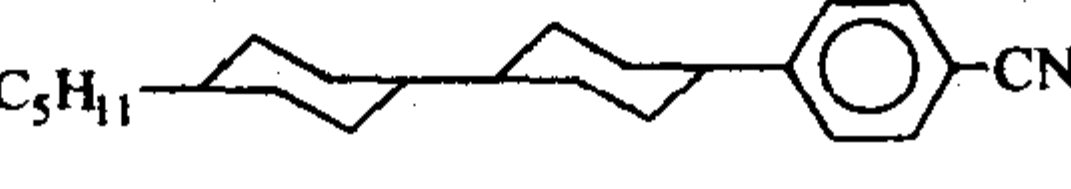
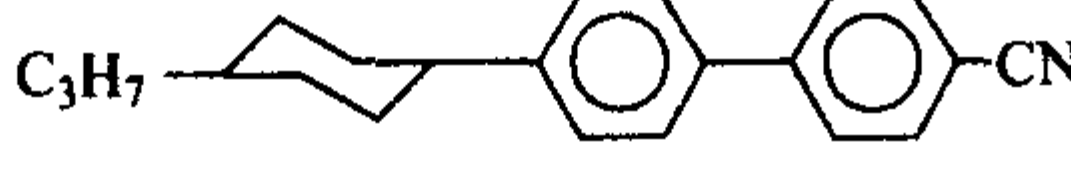
| (1) 改变末端极性基团 |                        |                    |                  |       |       |            |  |
|--------------|------------------------|--------------------|------------------|-------|-------|------------|--|
| 结构式          | $\epsilon_{\parallel}$ | $\epsilon_{\perp}$ | $\Delta\epsilon$ | $n_o$ | $n_e$ | $\Delta n$ | $\eta/\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ |
|              | 26.5                   | 8.8                | 17.7             | 1.491 | 1.583 | 0.092      | 28                                     |
|              | 17.7                   | 4.8                | 12.9             | 1.493 | 1.605 | 0.122      | 22                                     |
|              | 16.9                   | 6.0                | 10.9             | 1.467 | 1.507 | 0.040      | 8                                      |
|              | 15.8                   | 5.0                | 10.8             | 1.516 | 1.691 | 0.175      | 12                                     |
|              | 13.4                   | 5.8                | 7.6              | 1.483 | 1.541 | 0.058      | 7                                      |
|              | 12.4                   | 5.3                | 7.1              | 1.469 | 1.515 | 0.046      | 4                                      |
|              | 8.5                    | 5.3                | 3.2              | 1.499 | 1.523 | 0.024      | 3                                      |
|              | 2.6                    | 4.2                | -1.6             | 1.491 | 1.534 | 0.043      | 6                                      |
|              | 7.0                    | 4.7                | 2.3              | 1.494 | 1.565 | 0.071      | 8                                      |
| (2) 改变环体系    |                        |                    |                  |       |       |            |  |
| 结构式          | $\epsilon_{\parallel}$ | $\epsilon_{\perp}$ | $\Delta\epsilon$ | $n_o$ | $n_e$ | $\Delta n$ | $\eta/\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ |
|              | 42.0                   | 8.0                | 34.0             | 1.511 | 1.735 | 0.224      | 55                                     |
|              | 25.4                   | 8.0                | 17.4             | 1.474 | 1.615 | 0.141      | 47                                     |
|              | 22.0                   | 5.9                | 16.1             | 1.531 | 1.735 | 0.204      | 24                                     |
|              | 8.2                    | 3.7                | 4.5              | 1.474 | 1.535 | 0.061      | 60                                     |

表 9.2-3 液晶的介电、光学、黏度特性 (host: ZLI-1132, 外推法)

| (1) 改变连接基团 |                        |                    |                  |       |       |            |  |
|------------|------------------------|--------------------|------------------|-------|-------|------------|--|
| 分子结构       | $\epsilon_{\parallel}$ | $\epsilon_{\perp}$ | $\Delta\epsilon$ | $n_o$ | $n_e$ | $\Delta n$ | $\eta/\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ |
|            | 16.7                   | 4.4                | 12.3             | 1.498 | 1.615 | 0.117      | 20                                     |
|            | 15.9                   | 4.3                | 11.6             | 1.499 | 1.696 | 0.197      | 34                                     |
|            | 15.0                   | 5.7                | 9.3              | 1.480 | 1.609 | 0.129      | 44                                     |
|            | 15.2                   | 7.0                | 8.2              | 1.489 | 1.605 | 0.116      | 85                                     |



续表 9.2-3

| (2) 在分子之间引入附加的环体系   |                        |                    |                  |       |       |            |  |
|---|------------------------|--------------------|------------------|-------|-------|------------|--|
| 结构式   | $\epsilon_{\parallel}$ | $\epsilon_{\perp}$ | $\Delta\epsilon$ | $n_o$ | $n_e$ | $\Delta n$ | $\eta/\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ |
|  | 17.1                   | 3.8                | 13.3             | 1.463 | 1.677 | 0.214      | 130                                    |
|  | 26.1                   | 3.3                | 23.0             | 1.500 | 1.740 | 0.240      | 200                                    |
|  | 15.4                   | 2.2                | 13.2             | 1.483 | 1.695 | 0.212      | 94                                     |
|  | 13.3                   | 2.8                | 10.5             | 1.512 | 1.766 | 0.254      | 78                                     |

由表中的结果可以看出：

① 正如所预料的那样，对于不同的取代基，在3-和4-位上多个极性基团对 $\Delta\epsilon$ 的贡献大，氟化合物处于中间状态，而烷基和烷氧基对 $\Delta\epsilon$ 影响不大。

② 当环的类型改变而极性取代基不变时，环内附加的偶极矩增大了 $\Delta\epsilon$ 的值。显然，大极化度的分子（如氰基联苯）比低极化度的环己烷分子有较大的 $\Delta\epsilon$ 。

③ 改变二个环之间的连接基团，环和末端取代基不变，在这种情况下，由感应产生的物理参数的改变不明确。连接基团通常降低了以某种方式连接的其他基团的共轭长度，同时附加的重叠的电子体系可以由连接基团本身体现出来。

2) 光学各向异性 液晶的 $n_o$ 对应于寻常光，其电矢量振动方向垂直于液晶分子的光轴， $n_e$ 对应于非寻常光，其电矢量振动方向平行于液晶分子的光轴，如图9.2-5所示。双折射或光学各向异性与波长有关， $\Delta n = n_e - n_o = n_{\parallel} - n_{\perp}$ ，在高频的限制下， $\Delta n$ 与 $\Delta\epsilon$ 的关系为

$$\epsilon_{\parallel, \infty} = n_{\parallel}^2, \quad \epsilon_{\perp, \infty} = n_{\perp}^2 \quad (9.2-4)$$

折射率平方之差为

$$\Delta\epsilon_{\infty} = n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2 \quad (9.2-5)$$

$\Delta\epsilon_{\infty}$ 是在非常高频下的介电各向异性，并不包括永久偶极矩，它只与1 kHz下的 $\Delta\epsilon$ 有间接关系。所有已知非手性向列相液晶极化率椭圆是正的，即 $n_e > n_o$ ， $\Delta n$ 的范围在0.05~0.45之间。

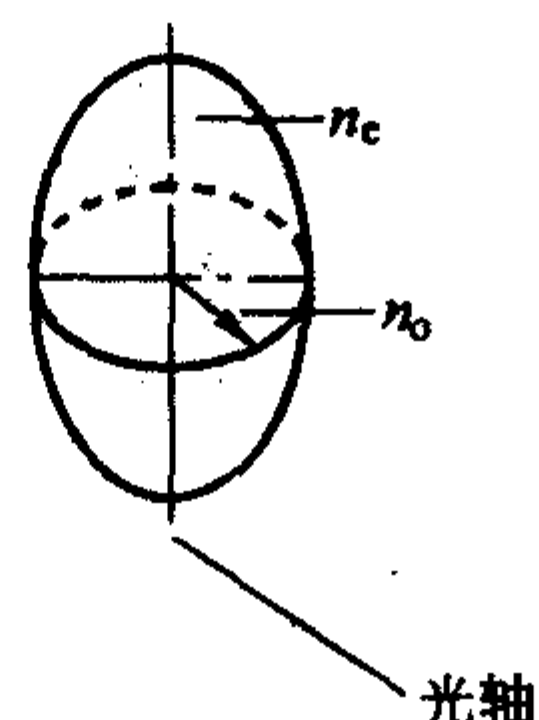


图 9.2-5 正的单轴液晶极化率椭圆略图

光学极化度主要是由于在分子中存在没有参与成键的离域电子和 $\pi$ 电子引起的，这就是由苯环组成的液晶分子比对应的由环己烷环组成的液晶分子具有较高的 $\Delta n$ 的原因。同理，不同的末端极性基团引起了可极化分子极化度的变化，例如氟或烷基取代基对双折射的贡献比氰基小得多。增大 $n_{\parallel}$ 即 $\Delta n$ 的非常有效的方法是采用三重键。其他可以采用

来影响 $\Delta n$ 的方法包含脂基和烷氧基团。在二个苯环之间引入烷基可以降低 $\Delta n$ ，因为在指向矢方向上极化率降低。

$n_o$ 是由垂直于指向矢的极化率确定的，目前在液晶材料合成中所用的各种组分并不明显地影响 $n_{\perp}$ ，对于大多数液晶材料来说， $n_o$ 大约在1.5左右。对于一些二苯基二乙炔化合物来说， $\Delta n$ 可高达0.45，而一些环己烷类液晶的 $\Delta n$ 只有0.06。

3) 黏度 黏度是流体内部阻碍其相对流动的一种特性。假设在流动的流体中，平行于流动方向将流体分成不同流动速度的各层，则在任何相邻两层的接触面上就有与面平行而与流动方向相反的阻力，称为黏滞力或内摩擦力。

液晶的黏滞行为对体系的动力学行为有重要的影响。实际上，低温下黏度的增大是限制液晶应用的主要原因，从降低黏度的角度看，充分认识和改进分子设计是非常重要的。

黏度可分为动力学黏度（Dynamic Viscosity，用 $\eta$ 来表示）和运动黏度（Kinematic Viscosity，用 $\nu$ 来表示）。二者之间的关系为： $\nu = \eta/\rho$ （ $\rho$ 为流体的密度），由于通常所用的大多数液晶材料的密度在0.98~1.02 g/cm<sup>3</sup>之间，所以两种黏度数值之间的差别并不大。动力学黏度的单位为Pa·s或P，运动黏度的单位为m<sup>2</sup>/s。

在讨论液晶分子的指向矢在电场或磁场中重新取向时，旋转黏滞系数（ $r_1$ ）是一个非常重要的参数。在LCD中，响应时间（switching time） $\tau$ 是与 $r_1 d^2$ 成正比的（ $d$ 是液晶盒的厚度）。向列相液晶旋转黏度的大小在0.02 Pa·s~0.5 Pa·s之间。

在实际应用中，可以根据大量的经验规律来估计液晶材料的大致黏度，这些规律总结如下：

- ① 环数较多、链较长的分子其黏度较大。
- ②  $\Delta\epsilon$ 大的液晶材料其黏度也较大，原因是分子间存在较强的极性相互作用。
- ③ 具有侧向取代基的液晶比末端具有相同取代基的液晶黏度高。

图9.2-6列出了一些液晶材料的体积黏度系数 $\eta$ 和旋转黏度系数 $r_1$ ，测量是在固定的归一化温度 $T_{\text{red}} = 0.95$ 下进行的。

4) 弹性常数 当体系的平衡构型受到扰乱时，液晶的弹性常数是使体系恢复到平衡构型的恢复力矩（rescoring torque）。正如Frank指出的那样，任意的变型状态都可以设想成是三个基本动作的综合作用，展曲（splay）、扭曲（twist）以及弯曲（bend），分别表示为 $K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_3$ 。液晶的平衡态及所有可能的构型模式如图9.2-7所示。



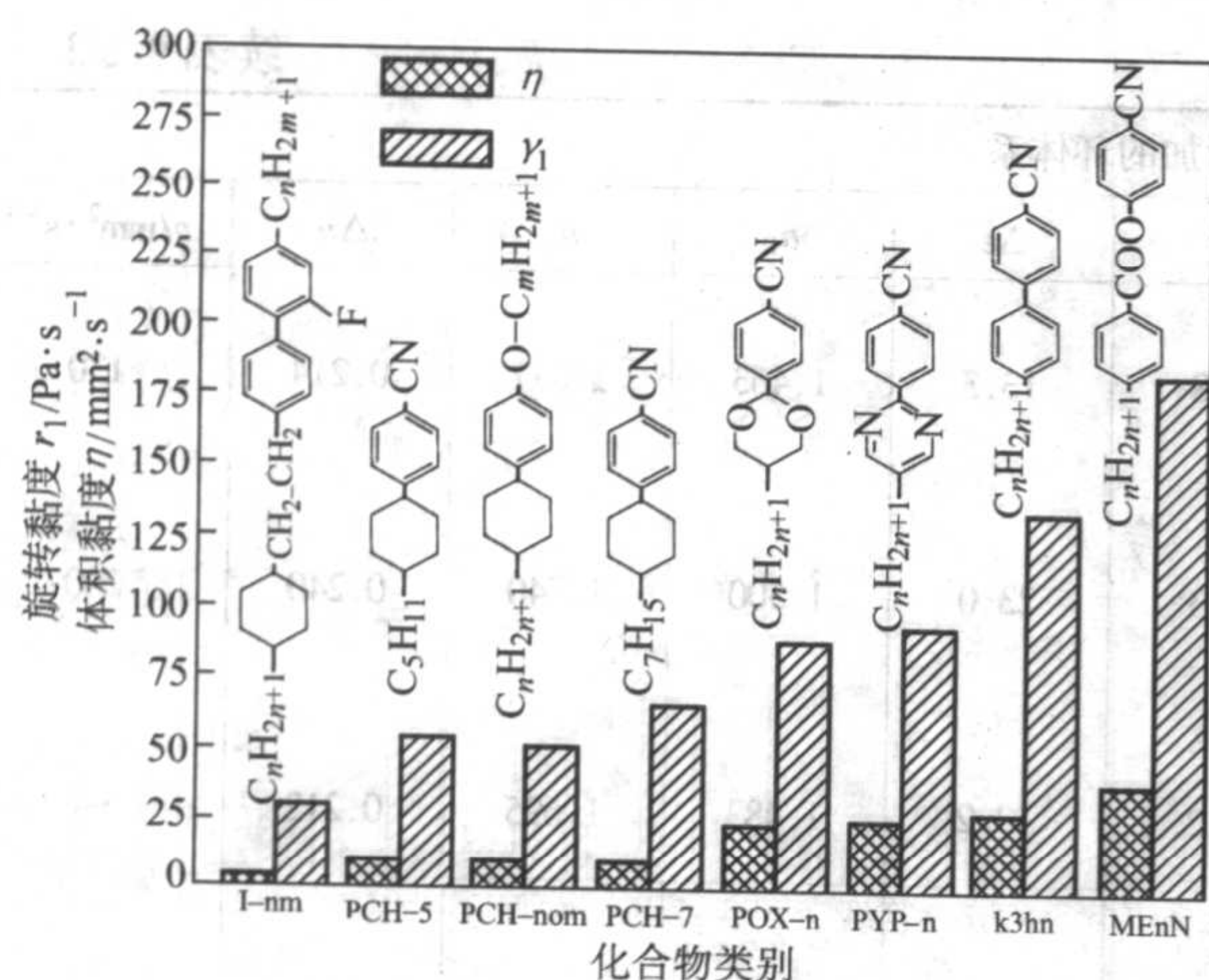
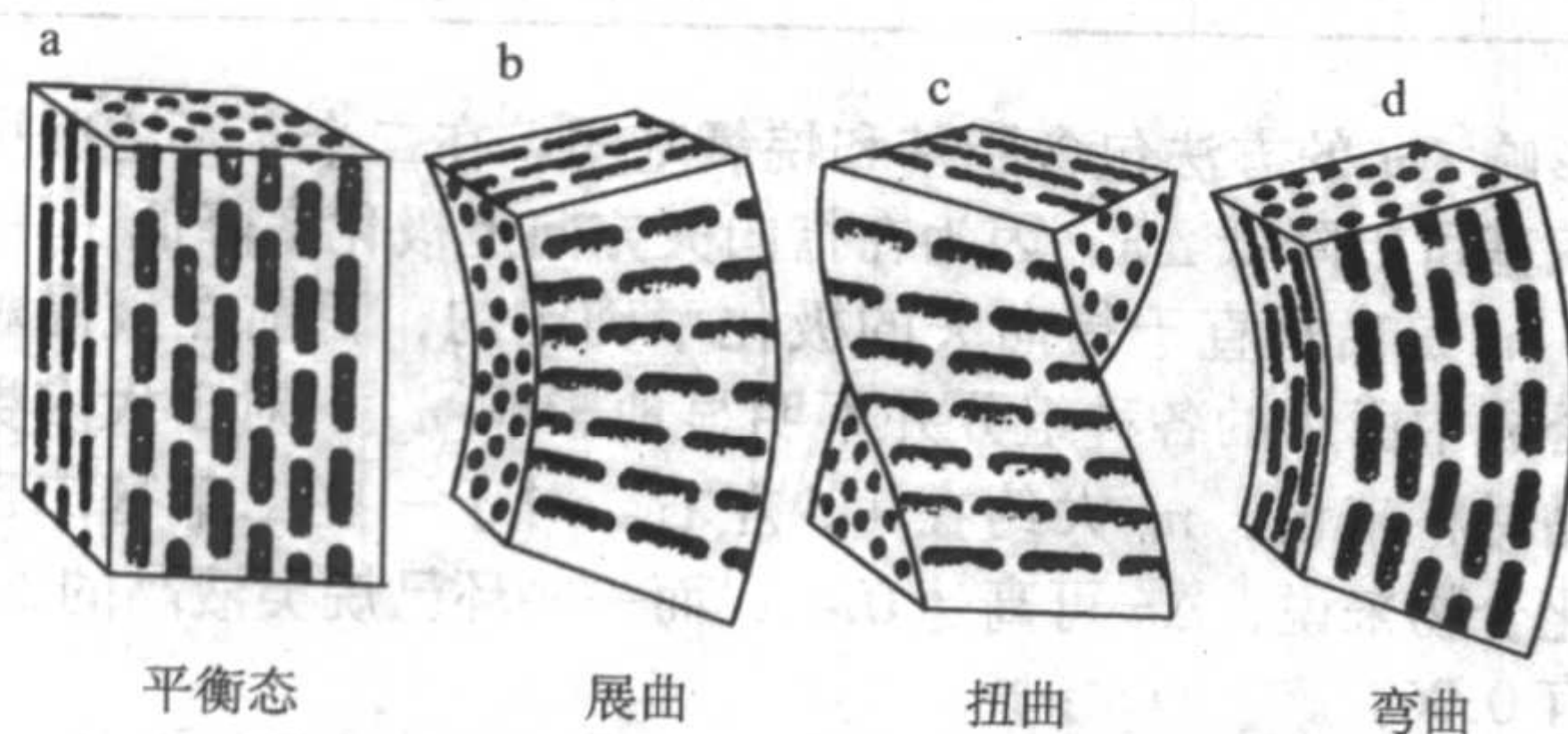
图 9.2-6 一些液晶的体积黏度系数  $\eta$  和旋转黏度系数  $r_1$ 

图 9.2-7 液晶的平衡态及所有可能的构型模式示意图

上述的描述并不能用来预测特定分子的弹性常数，人们主要还是依赖于所得的经验数据。图 9.2-8 给出了 PCH-5 的弹性常数，可以看出温度对弹性常数有很大的影响。

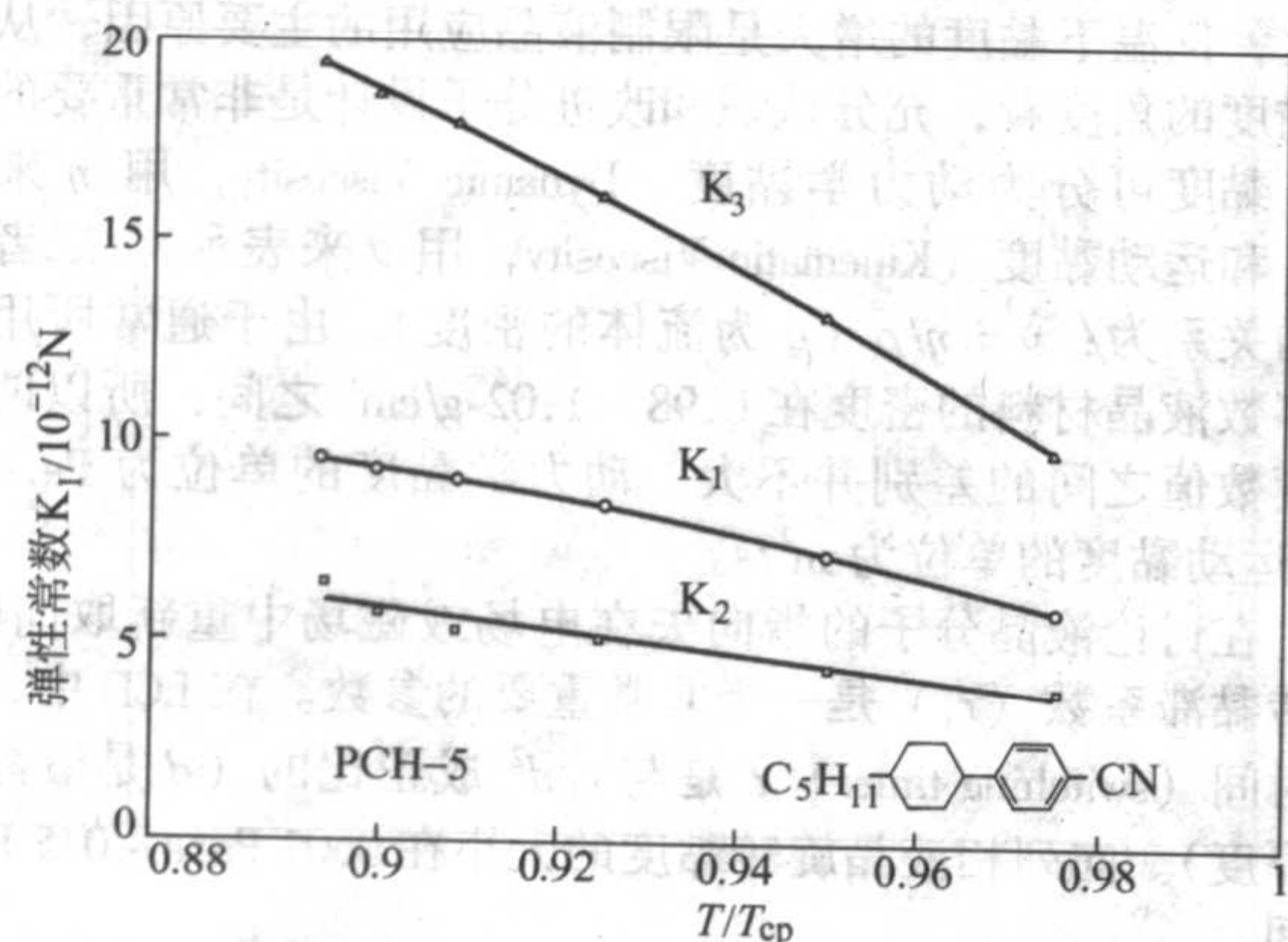
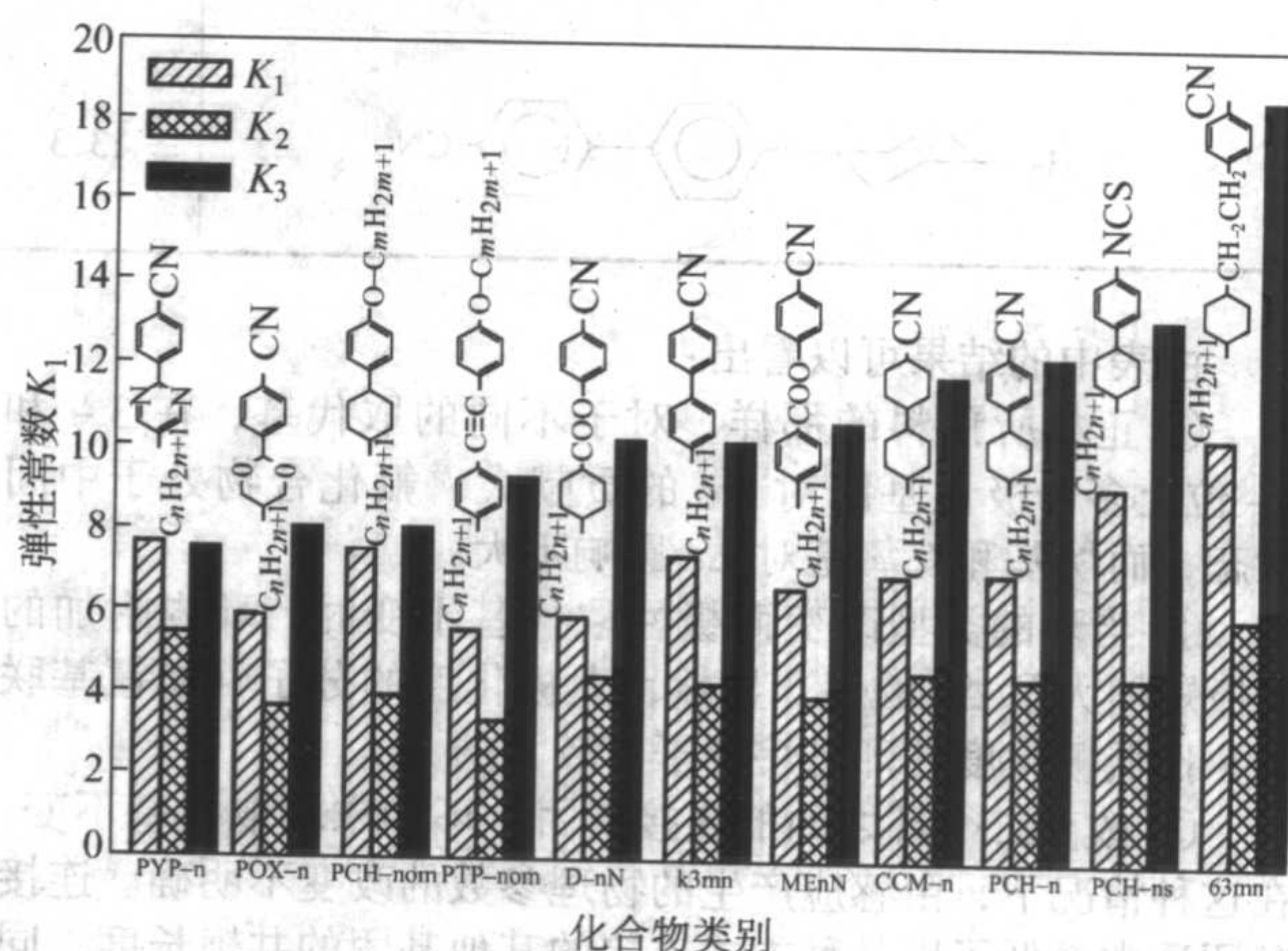


图 9.2-8 PCH-5 的弹性常数与归一化温度的关系

在固定的归一化温度下 ( $T_{red} = 0.95$ )，大多数液晶材料的弹性常数范围在  $(3 \sim 25) \times 10^{-12} \text{ N}$ 。但是，弹性常数的

比例只在  $0.7 \sim 1.8$  ( $K_{33}/K_{11}$ )、 $1.3 \sim 3.2$  ( $K_{33}/K_{22}$ ) 的范围内变化 (见图 9.2-9)，图中的数据是按  $K_3$  增大的顺序排列的，测量是在固定的归一化温度下 ( $T_{red} = 0.95$ ) 通过估算同系列混合物进行的。

5) 电阻率 由于液晶分子具有非离子型结构，因而电导率总是很小的 ( $\sigma < 10^{-11} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ) 在向列相液晶中， $\sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp} > 1$ ，这说明在向列相液晶中，离子沿分子轴的运动比垂直于分子轴的运动要容易得多。在近晶相液晶中， $\sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp} < 1$ ，因而可以通过测量  $\Delta\sigma$  的变化来判断相态的变化。在清亮点时， $\Delta\sigma = 0$ ，即导电各向异性消失。电阻率  $\rho$  是液晶材料的一个重要的参数，在 TFT-LCD 用液晶材料中，对电阻率有十分高的要求，因而，测量电阻率是重要的。

图 9.2-9 一些重要液晶化合物的弹性常数  $K_1$ 、 $K_2$  和  $K_3$ 

#### 1.4.2 液晶的化学结构与性质的关系

##### (1) 末端基团的作用


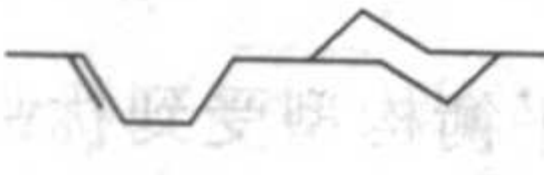


1) 正烷基链 (n-Alkyl Chains) 几乎所有的液晶分子中至少含有一个烷基末端基团。

烷基链的长度主要相变温度但规律性不强。同时也影响到向列相的弹性常数，在液晶显示中，弹性常数  $K_{33}/K_{11}$  的比率对 TN-LCD 的阈值锐度有很大的影响，理想的  $K_{33}/K_{11}$  一般小于 1，因而化合物应具有长的烷基链。相反，在 STN-LCD 中，要求  $K_{33}/K_{11}$  具有较大的值，烷基链要短一些。

在烷基链较长的分子中，主要形成近晶相，在形成近晶相的同系列化合物中，近晶相的形成在很大程度上还取决于其他末端基团和介晶基团，向列相到近晶相的相转变 (N-S) 温度通常没有奇偶效应。

2) 烯链 (alkenyl) 人们已经合成了几类在末端烷基中引入双键的液晶，与正烷基链的衍生物相比，某些情况下，N-I 的相变温度有明显的增大，在另一些情况下使 N-I 的相变温度降低，同时也降低了  $K_{33}/K_{11}$  的值 (表 9.2-4)。

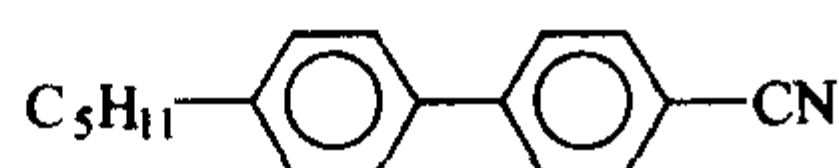
表 9.2-4 链烯基对液晶性能的影响

| 结构式  | C-N/°C | N-I/°C | $K_{33}/K_{11}$ |
|--|--------|--------|-----------------|
|  <chem>CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)Oc1ccc(cc1)OC(C)C</chem> | 41     | 71.3   | 0.93            |
|  <chem>CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)Oc1ccc(cc1)OCC</chem>    | 46     | 97.1   | 1.38            |
|  <chem>CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)Oc1ccc(cc1)OCC</chem>    | 33     | 58.3   | 0.88            |
|  <chem>CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)Oc1ccc(cc1)OCC</chem>    | 57     | 92     | 1.23            |

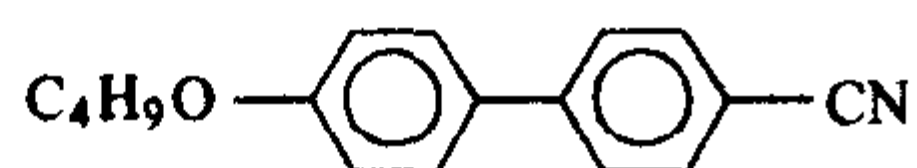


双键的位置对  $K_{33}/K_{11}$  的值影响很大, 当双键在奇数位置时,  $K_{33}/K_{11}$  较大, 当双键在偶数位置时,  $K_{33}/K_{11}$  较小。

3) 烷氧基团 (alkoxy group) 在芳环体系中, 烷氧基团与烷基相比总是使液晶的热稳定性增大, 这是由于在体系中增大了共轭程度和硬度。同时烷氧基团化合物的熔点和粘度也是增大的, 例如:



C-N 24°C; N-I 35°C;  $\eta$  25 mm<sup>2</sup>/s



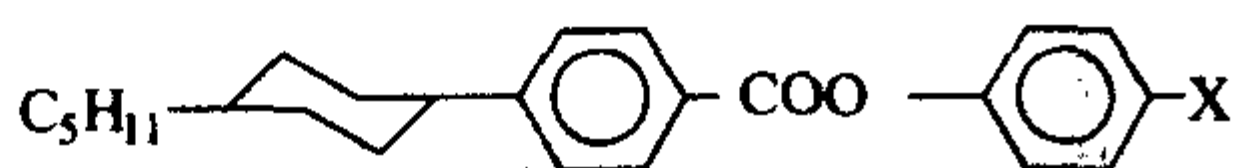
C-N 78°C; N-I 75.5°C;  $\eta$  73 mm<sup>2</sup>/s

在大多数情况下, 氧原子是连在芳环体系上, 在少数情况下, 氧原子连在正烷基链中间, 此时液晶的热稳定性较低。

4) 其他末端基团 任何增加分子的长度而不增加分子宽度的末端基团都会提高液晶的热稳定性, 在多种液晶中, 保留烷基链作为一个末端基团, 而另一个末端基团则是变化的, 对于芳环体系来说, 下面的顺序表明了末端基团对向列相稳定性的有效顺序。由下列同系物的数据 (表 9.2-5) 可以看出, 这只是一个大概的顺序。

表 9.2-5 末端基团对液晶性能的影响

Ph > NHCOCH<sub>3</sub> > CN > OMe > NO<sub>2</sub> > Cl > Br > NMe<sub>2</sub> > Me > F > H

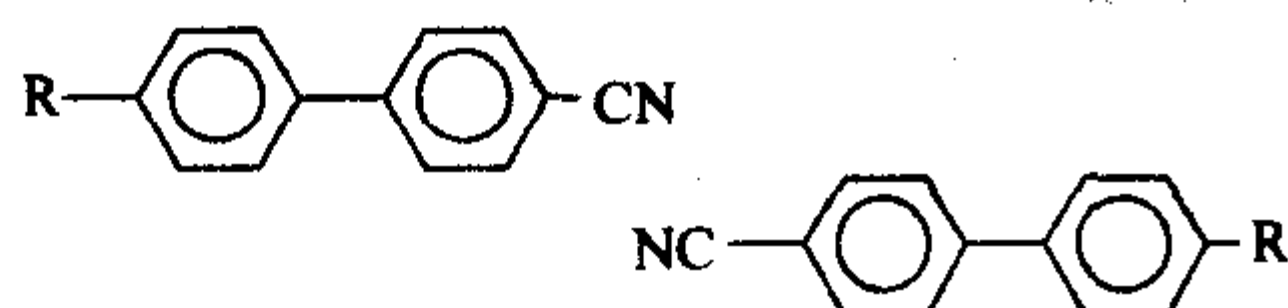


| X                             | C-N/°C | S <sub>A</sub> -N/°C | N-I/°C |
|-------------------------------|--------|----------------------|--------|
| H                             | 87.5   | —                    | 114    |
| F                             | 92     | —                    | 156    |
| Cl                            | 104    | —                    | 191    |
| Br                            | 115.5  | —                    | 193    |
| I                             | 126.5  | 126                  | 186    |
| COCH <sub>3</sub>             | 127    | —                    | 209    |
| CN                            | 111    | —                    | 226    |
| NH <sub>2</sub>               | 160    | —                    | 200.5  |
| NMe <sub>2</sub>              | 162    | —                    | 212    |
| NO <sub>2</sub>               | 99.2   | —                    | 201    |
| NCS                           | 118    | 129                  | 235    |
| OCH <sub>3</sub>              | 122    | —                    | 212    |
| CH <sub>3</sub>               | 106    | —                    | 176    |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 155    | 142                  | 266    |
| OCOCH <sub>3</sub>            | 116    | 105                  | 234    |

末端基团对液晶相稳定性的影响的大致规律为

Ph > Br > Cl > F > NMe<sub>2</sub> > Me > H > OMe > CN

在极性基团 (如氰基) 的情况下, 分子对是较宽的, 并且是瞬时的, 在 4'-烷基-4-氰基联苯中, 瞬时二聚体或偶合体的长度是分子长度的 1.4 倍, 并且偶合体是反平行的, 反平行的程度是由分子结构决定的, 并不能精确地预测。



反平行分子对的存在明显地降低了向列相的介电各向异性。

表 9.2-6 列出了各种不同末端基团和侧向基团对液晶性能的影响

表 9.2-6 末端基团对液晶性能的影响

| (1) 二环体系         |                  |   |
|------------------|------------------|---|
|                  |                  |   |
| X                | $\Delta\epsilon$ | $\eta/\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{①}$ |
| CH <sub>3</sub>  | +0.3             | 7   |
| F                | +3               | 3   |
| OCF <sub>3</sub> | +7               | 4   |
| CF <sub>3</sub>  | +11              | 9   |
| NCS              | +11              | 12  |
| CN               | +13              | 22  |
| OCH <sub>3</sub> | -0.5             | 8   |
| (2) 三环体系         |                  |   |
|                  |                  |   |
| X                | $\Delta\epsilon$ | $\eta/\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$          |
| CH <sub>3</sub>  | 0                | 14  |
| F                | +6               | 18  |
| OCF <sub>3</sub> | +8               | 14  |
| CF <sub>3</sub>  | +12              | 23  |
| CN               | +12              | 75  |
| OCH <sub>3</sub> | -1               | 44  |

① 20°C下, 在向列相主体溶液中, 用外推法得到的数据。

由表 9.2-6 可见, 当介电常数增大时, 黏度也随着增大, 只有 OCF<sub>3</sub> 和 CF<sub>3</sub> 比预料值要低, 通常核心基团大, 在向列相时其黏度也大。

#### (2) 侧向基团的作用

在大多数情况下, 任何一种侧向取代基都将使分子变宽, 从而降低了侧向吸引力, 进而降低了向列相和近晶相的热稳定性。取代基的性质、极性和大小影响液晶的性质, 而且取代基团的位置也明显地影响液晶的性质。

1) 简单侧向取代基 在对称体系中, 侧向基团主要影响分子的宽度。简单侧向取代基对同系列化合物的影响如表 9.2-7 所示。

表 9.2-7 简单侧向取代基团对液晶性能的影响

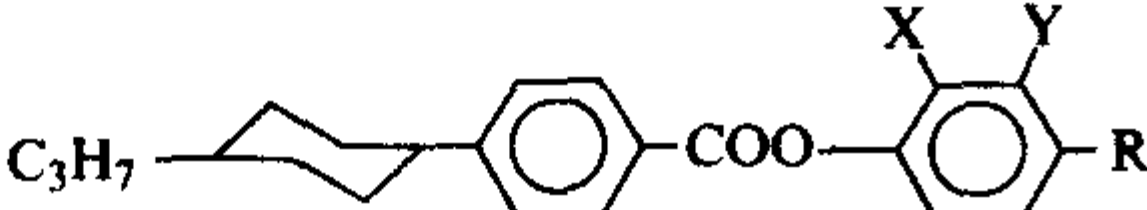
| X               | C-N/°C | S-N/°C | N-I/°C |
|-----------------|--------|--------|--------|
| H               | 50.0   | 196.0  | —      |
| F               | 61.0   | 79.2   | 142.8  |
| Cl              | 46.1   | —      | 96.1   |
| Me              | 55.5   | —      | 86.5   |
| CN              | 62.8   | 43.1   | 79.5   |
| NO <sub>2</sub> | 51.2   | —      | 57.0   |



侧向氟取代基对相转变温度的降低影响最小,并且与分子的长度有关,N-I相转变温度降低通常在15~30℃之间。

2) 酯类体系的侧向取代基 在下列化合物(见表9.2-8)中,当X和Y是氟基时,材料产生负的介电各向异性(在要求 $\Delta\epsilon/\epsilon_{\perp}$ 要小的TN、ECB和STN显示中很有用)。大多数极性基团(如氟基)的体积都是相对大的,当用作侧向取代基时,大大地降低了液晶相存在的温度范围。

表 9.2-8 酯类侧向取代基团对液晶性能的影响

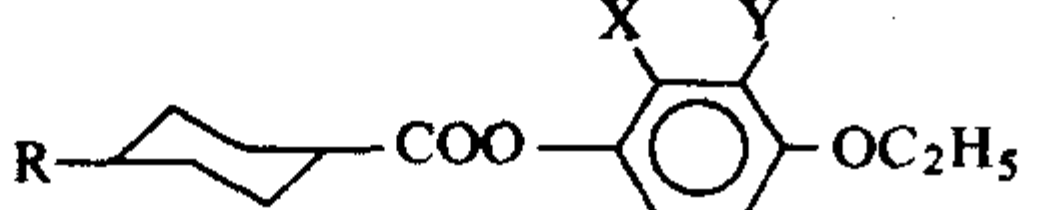


|                           | X  | Y  | C-N | S-N  | N-I/℃   | $\Delta\epsilon$ | $\eta/\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ |
|---------------------------|----|----|-----|------|---------|------------------|--------------------------------------|
| $\text{C}_5\text{H}_{11}$ | H  | H  | 87  | (80) | 176     | 0.6              | 41                                   |
| $\text{C}_5\text{H}_{11}$ | CN | H  | 57  | —    | 111     | -4               | 200                                  |
| $\text{C}_5\text{H}_{11}$ | CN | CN | 106 | —    | (101.6) | —                | —                                    |
| $\text{OC}_4\text{H}_9$   | CN | CN | 138 | —    | 148     | -20              | —                                    |

一个氟基对向列相温度范围的降低约为65℃,此外在分子同一侧再增加一个氟基时,对温度降低起的作用要小得多,因为它并没有进一步太多地增大分子的宽度,反而使熔点增大。在侧向含有二个氟基的化合物中,发现了具有大负介电各向异性的化合物。但是,这些化合物,其黏度特别大,而且稳定性也极差,因而在液晶混合物中的应用受到很大的限制。

用氟作为侧向取代基可以解决用氟基作侧向取代基所引起的一些问题,在下列化合物中(见表9.2-9),列出了一个或二个氟侧向取代基对 $\Delta\epsilon$ 和 $\eta$ 的影响,分子中含有一个氟侧向取代基时,N-I相变温度降低了27℃,当存在二个氟侧向取代基时,相变温度的降低要小得多。其黏度与母体的黏度相差不大, $\Delta\epsilon$ 明显是负的,但不如氟基为侧向取代基时负得多。

表 9.2-9 酯类侧向取代基团对液晶性能的影响



| X | Y | C-N/℃ | N-I/℃ | $\Delta\epsilon$ | $\eta_{20}/\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ |
|---|---|-------|-------|------------------|---|
| H | H | 57    | 86    | -1.2             | 19  |
| H | F | 49    | 59    | -1.9             | 21  |
| F | F | 51    | 63    | -4.6             | 18  |

### (3) 连接基团

环体系之间连接基团的主要作用是增长分子的长度以及增大分子的长/宽比,它也影响分子的极化度和柔韧性,连接基团保持了分子的线性,连接基团所含的原子数一般为2个或2的倍数。

连接基团是碳碳双键和含氮双键的液晶化合物,化学、光化学稳定性均差,没有实用价值。

实用性强的液晶材料的连接基团(见表9.2-10)及性能特点:

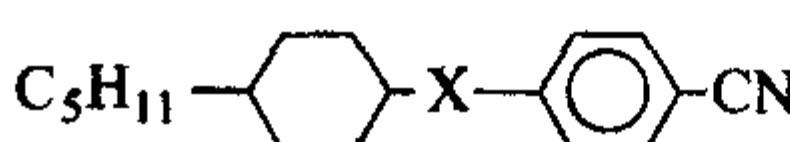
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$  柔软,降低黏度,易破坏共轭效应或使分子刚性降低。

$\text{C}\equiv\text{C}$  形成共轭效应,如二苯乙炔类,液晶分子极化度极大, $\Delta n$ 值大。

$\text{COO}$  与苯环形成共轭效应,具有高的热稳定性,但可能增大黏度和 $\Delta n$ 。

$\text{CH}_2\text{O}$  破坏液晶分子刚性,一般黏度较大。

表 9.2-10 连接基团对液晶性能的影响



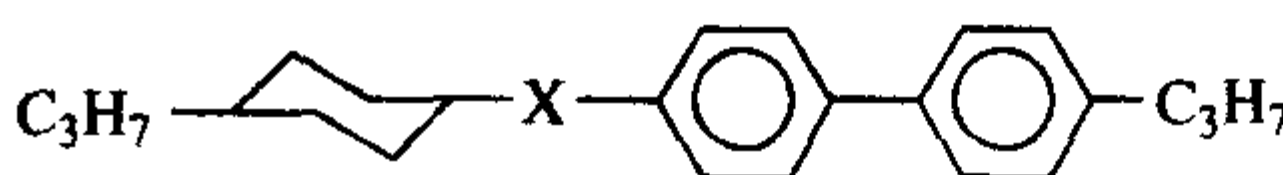
A = 苯基      A = 环己基

| X                          | C-I/℃ | N-I/℃ | C-N/I/℃ | N-I/℃ |
|----------------------------|-------|-------|---------|-------|
| $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ | 62    | [-24] | 30      | 52    |
| $-\text{CH}_2\text{O}-$    | 49    | [-20] | 74      | (49)  |
| $-\text{COO}-$             | 64    | (55)  | 48      | 79    |

注: [ ] 外推值, ( ) 单变值。

连接基团影响向列相的黏度,通常极性大的连接基团其黏度也大,如表9.2-11所示。

表 9.2-11 连接基团对液晶性能的影响 (二)



| X  | $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ | $-\text{CH}_2\text{O}-$ | $-\text{COO}-$ | $-\text{OOC}-$ |
|--|----------------------------|-------------------------|----------------|----------------|
| N-I/℃  | 131                        | 140                     | 190            | 158            |
| $\eta(20^\circ\text{C})/\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ | 17                         | 48                      | 44.2           | 103            |
| $\Delta n$   | 0.101                      | 0.105                   | 0.112          | 0.116          |

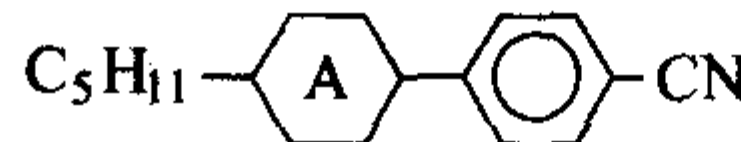
在每一种情况下,最低黏度都来自含有一 $\text{CH}_2\text{CH}_2$ —连接基团的化合物, $-\text{COO}-$ 和 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 的黏度大小具有相同的数量级,而 $-\text{OOC}-$ 的黏度特别大。


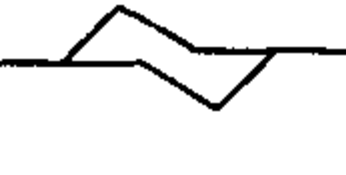

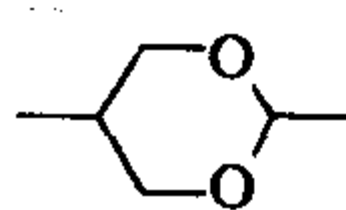
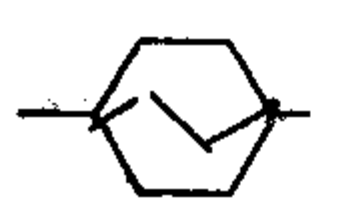
### (4) 环体系

为了保持单体液晶的线性结构,主要使用1,4取代的六元环作为环体系。同时在环己烷中,只有反式1,4取代构型才能形成液晶相。环体系不但影响液晶的稳定性,而且也影响介电各向异性、双折射、弹性常数和黏度等(表9.2-12)。

1) 极性末端基团 环体系对液晶性质有明显的影响,下面将各种环体系直接连接到4-氟基苯基基团上并比较一些重要的物理性质。

表 9.2-12 环体系对液晶性能的影响



| 编号 | A   | C-N/℃ | N-I/℃ | $\Delta n$ | $\Delta\epsilon$ | $K_{33}/K_{11}$ |
|----|---|-------|-------|------------|------------------|-----------------|
| a  |  | 22.5  | 35    | 0.18       | 11.5             | 1.3             |
| b  |  | 31    | 55    | 0.1        | 9.7              | 1.6             |
| c  |  | 71    | 52    | 0.18       | 19.7             | 1.2             |
| d  |  | 56    | 52    | 0.09       | 13.3             | 1.4             |
| e  |  | 62    | 100   | —          | —                | —               |

化合物e的N-I相变温度较高,而a的N-I相变温度较低,但它的熔点也较低。对于多路驱动的扭曲向列显示来说,希望 $K_{33}/K_{11}$ 较低,c的 $K_{33}/K_{11}$ 最低,

而b则最高。b提供了低的 $\Delta n$ ,良好的向列相温度范围和适中的正的介电各向异性。在嘧啶环化合物(c)中,







1.5.2 混合液晶的调制

显示用液晶材料需具有良好的综合性能，方能满足某种显示方式的要求，但每一种单体液晶材料绝不能满足其性能要求，因而需调制混合液晶，得到综合性能良好的混合液晶材料。

一般用途的混合液晶由 10~20 种液晶单体组成。在调制混合液晶时应同时调节许多物性参数，调节一个参数而不影响另一个参数的值是不可能的，在许多情况下，某些参数随浓度呈线性变化，而另一些参数则不然。

1) 相转变温度 二元体系的熔点低于组成它的任一种纯组分的熔点，混合液晶的清亮点满足下列关系式

$$T_c = \sum X_i T_{ci} \quad (9.2-8)$$

当极性相同的化合物相混合时，式 (9.2-8) 成立，当极性化合物和非极性化合物相混合时，常常发生大的负偏差。

2) 介电常数 介电常数的大小直接确定了液晶分子和所加电场相互作用的程度，因此，对阈值电压有重要影响。具有强极性末端基团的液晶材料通常具有较大的  $\Delta\epsilon$ ，因而具有低的阈值电压。但是要考虑缔合分子对的问题，当这些缔合分子对被减少或消除时（例如加入非极性分子）能够增大介电各向异性。在某些情况下，加入 50% 的非极性液晶时，并不明显地降低  $\Delta\epsilon$ 。将  $\Delta\epsilon$  低和  $\Delta\epsilon$  高的液晶相混合，在所形成的混合物中出现近晶相，这种现象的发生是很难预料的。虽然在液晶混合物的工作温度范围内出现近晶相是不受欢迎的，但是，在较低温度下存在近晶相对弹性常数将产生有利的影响。

在大多数液晶显示中， $\Delta\epsilon/\epsilon_\perp$  是非常重要的，通常希望  $\Delta\epsilon/\epsilon_\perp$  小一些，这样液晶材料应具有大的  $\Delta\epsilon$ （为了降低阈值电压）和大的  $\epsilon_\perp$ ，这样的条件是很难满足的，因为通常是通过加入负介电各向异性的材料来增大液晶混合物的  $\epsilon_\perp$ ，对于给定的阈值电压，在较大程度上改变  $\Delta\epsilon/\epsilon_\perp$  是很困难的。

3) 弹性常数 对于扭曲向列显示来说， $K_{33}/K_{11}$  要小，然而，目前要精确地预测液晶化合物的弹性常数是不可能的，在液晶混合物中，弹性常数  $K_{11}$ 、 $K_{22}$  的变化几乎是线性的，而  $K_{33}$  是负偏差。因而  $K_{33}/K_{11}$  发生的偏差比预料的要低。接近近晶相时， $K_{33}/K_{11}$  的比趋于降低。因此，极性和非极性混合物（显示低温近晶相）对弹性常数可能有益。

联苯和苯基嘧啶类化合物有小的  $K_{33}$  值，因此， $K_{33}/K_{11}$  也小，长烷基链同系物也有较低的  $K_{33}$  值。

对于 STN 显示来说， $K_{33}/K_{11}$  要大一些，因此，应选择非芳环体系和短烷基链的液晶化合物。

4) 双折射 对于简单的扭曲向列显示 (TN) 来说，通常根据  $d\Delta n = 1$  来选择  $\Delta n$ 。对于其他类型的 TN 显示来说，根据  $d\Delta n = 0.5$  来选择  $\Delta n$ ，要求使用  $\Delta n$  较小的液晶材料。对 STN 显示来说， $d\Delta n$  值是非常重要的，它影响到显示器

件的光学性质，因而对  $\Delta n$  的选择是非常严格的。

双折射在很大程度上是受液晶分子中芳香成分和  $\pi$  键末端基团支配的，因此，其性质实际上是与分子的介电各向异性有关，具有大介电各向异性的分子常常也有大的  $\Delta n$ ，但是也有例外的情况。在同系列化合物组成的混合物中， $\Delta n$  常常与组分的浓度呈线性关系。

5) 黏度 黏度与显示器件的响应速度有关 ( $T_d = \eta/k\pi^2 d^2$ ，其中  $\eta$  为液晶材料的旋转黏度， $d$  为液晶盒的厚度， $k$  为液晶的平均弹性常数)。黏度与温度的关系很大，温度变化 20℃，黏度变化 3~5 倍。向列相液晶的黏度可由式 (9.2-9) 估算

$$\log \eta_i = \sum C_i \log \eta_i \quad (9.2-9)$$

调制液晶混合物时，需要考虑许多因素，总体来说，以具有低熔点和适当向列相温度范围的液晶材料作为混合物的基础，有些材料可能是极性的，另一些材料是非极性的，可以改变  $\Delta\epsilon$ ，以避免近晶相的形成。选择组分时也应考虑到  $\Delta n$  的要求。如果需要低阈值电压的混合液晶，则需加入非常大的  $\Delta\epsilon$  的材料， $\Delta\epsilon/\epsilon_\perp$  的调节是非常困难的。加入具有高亮点 (N-I) 的液晶来增大混合液晶向列相的介晶相温度范围。所以，混合液晶是多组分的，每个组分对混合液晶的最终性质都有贡献。

由上所述，没有一种单体液晶化合物的性能能够满足液晶显示的要求，必须合成性能各异的液晶材料，这些材料都有其各自的特性，在调制混合液晶时，选择适当的单体液晶、并按一定的比例进行混合，得到满足不同显示方式要求的混合液晶。所选用的单体液晶能够改善混合液晶的某些性能、而同时又对混合液晶的其他一些性能产生不利的影响，如苯基环己烷类液晶  $\Delta n$  较小。黏度低，可以改善混合液晶体系的低温性能，但不能得到适当的  $\Delta n$ 。嘧啶、联苯以及炔类液晶的  $\Delta n$ 、 $\Delta\epsilon$  较大，有利于降低阈值电压，但它们的黏度较大、响应速度较慢、对光的稳定性也较差以及低温性能不好。但是，适当地添加这些液晶可以调节混合液晶体系的  $\Delta n$ 。所以，调制混合液晶是一个很复杂的工作，不可能得到性能十全十美的混合液晶，只能找到一个最佳的折衷方案，兼顾各方面的要求，基本满足液晶显示的需要。

1.6 显示用液晶材料

混合液晶的分类主要分为三类：TN-LCD 液晶材料、STN-LCD 液晶材料和 AM-LCD 液晶材料。本节将全面介绍目前实用化的单体液晶材料和各种结构新颖、性能优良且具有发展前途的单体液晶材料。

1.6.1 TN 液晶材料

(1) 分类

TN-LCD 液晶材料主要分为：普通 TN、低阈值 TN、宽温 TN、1stTN、HTN 等，见表 9.2-16。

表 9.2-16 TN-LCD 液晶材料的分类

| TN 类别  |    | 混合液晶参数                      |   | 混合液晶牌号                            | 应用实例 |
|--------|----|-----------------------------|---|-----------------------------------|------|
| 普通 TN  |    | S→N<br>$\Delta n$<br>$\eta$ | $\leq -20^\circ\text{C}$ ; C.P $\geq 60^\circ\text{C}$ ;<br>0.12~0.16; $V_{10}$ 1.2~4.0 V<br>< 100 mm <sup>2</sup> /s | TEB30A-40A<br>MLC6405             | 计算器等 |
| 低阈值 TN |    | S→N<br>$\Delta n$<br>$\eta$ | $\leq -20^\circ\text{C}$ ; C.P $\geq 60^\circ\text{C}$<br>0.12~0.16; $V_{10}$ 0.7~1.2 V<br>< 100 mm <sup>2</sup> /s   | TEB300-330<br>TEB1220<br>SLC76 系列 | 电话机  |
| 宽温     | TN | S→N<br>$\Delta n$<br>$\eta$ | $\leq -40^\circ\text{C}$ ; C.P $\geq 90^\circ\text{C}$ ;<br>0.12~0.16; $V_{10}$ 1.2~4.0 V<br>< 40 mm <sup>2</sup> /s  | TEB7210/7220<br>SLC78 系列          | 加油机  |



续表 9.2-16

| TN 类别 |       | 混合液晶参数  | 混合液晶牌号  | 应用实例 |
|-------|-------|---|---------|------|
| 宽温    | 1stTN | S→N    ≤ -40℃; C.P    ≥90℃;<br>Δn    0.07~0.10; V <sub>10</sub> 1.2~4.0 V<br>η    < 25 mm <sup>2</sup> /s   | TEB8110 | 车载系统 |
|       | HTN   | S→N    ≤ -20℃; C.P    ≥60℃;<br>Δn    0.09~0.10; V <sub>10</sub> 0.75~2.0 V<br>η    < 100 mm <sup>2</sup> /s | TEB4200 | 家用电器 |

(2) TN 混合液晶的参数要求

| LCD          | LC   |
|--------------|--|
| 1) 快速响应      | 1) 黏度低   |
| 2) 适当的工作温度范围 | 2) 向列相温度范围适当: 很低的 S-N 相变温度   |
| 3) 低工作电压     | 3) 高极性   |
| 4) 多路驱动      | 4) 提高电光曲线陡度, K <sub>3</sub> /K <sub>1</sub> 小, Δε/ε <sub>⊥</sub> 大 |
| 5) 高稳定性      | 5) 高光、热、化学和抗紫外稳定性  |

(3) TN 单体液晶材料

1) 联苯类 (表 9.2-17)

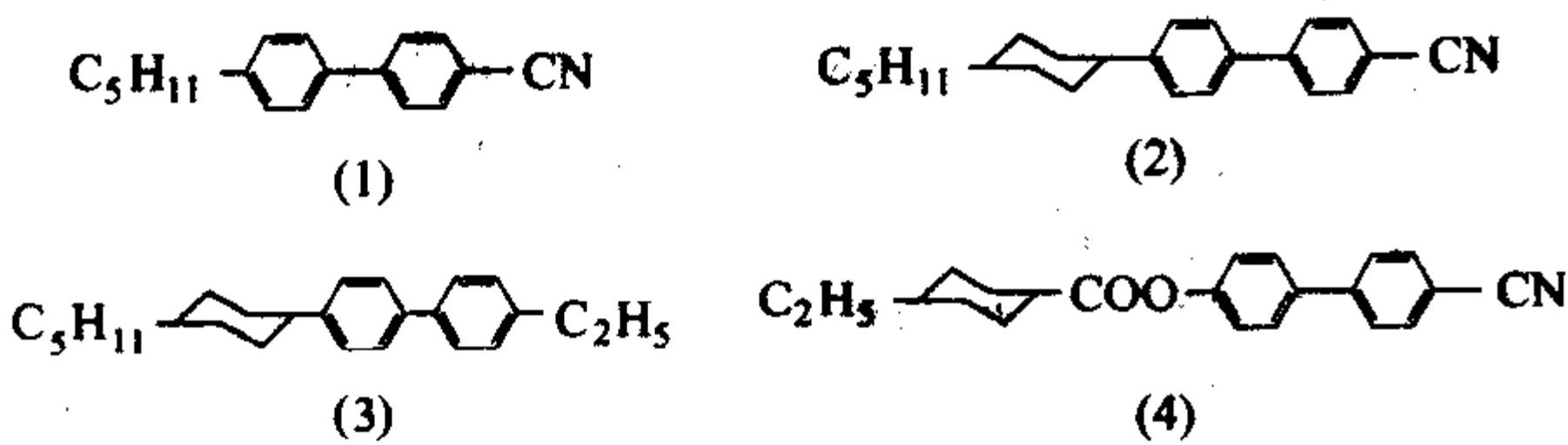


表 9.2-17 联苯类液晶材料的性质

| 结构式 | 相变温度/℃             | Δε   | Δn    | η  |
|-----|--------------------|------|-------|----|
| (1) | C24N35.3I          | 16.7 | 0.209 | 82 |
| (2) | C96N222I           | 12   | 0.19  | 90 |
| (3) | C34.0S146.0N164.0I | 0.4  | 0.18  | 20 |
| (4) | C86N232I           | —    | —     | —  |

表 9.2-17 中化合物性质具有下列特点:

- ① 化合物 1 为普通 TN 液晶材料的主体, Δε 和 Δn 均较高, 但黏度大。
- ② 化合物 2 和 4 普通 TN 液晶材料的主体, 清亮点高, 作为普通 TN 液晶材料的添加剂, 提高混合液晶的清亮点, 增加工作温度范围, 黏度较高。
- ③ 化合物 3 应用于普通 TN 和宽温 TN, 黏度较低。

2) 酯类 (表 9.2-18)

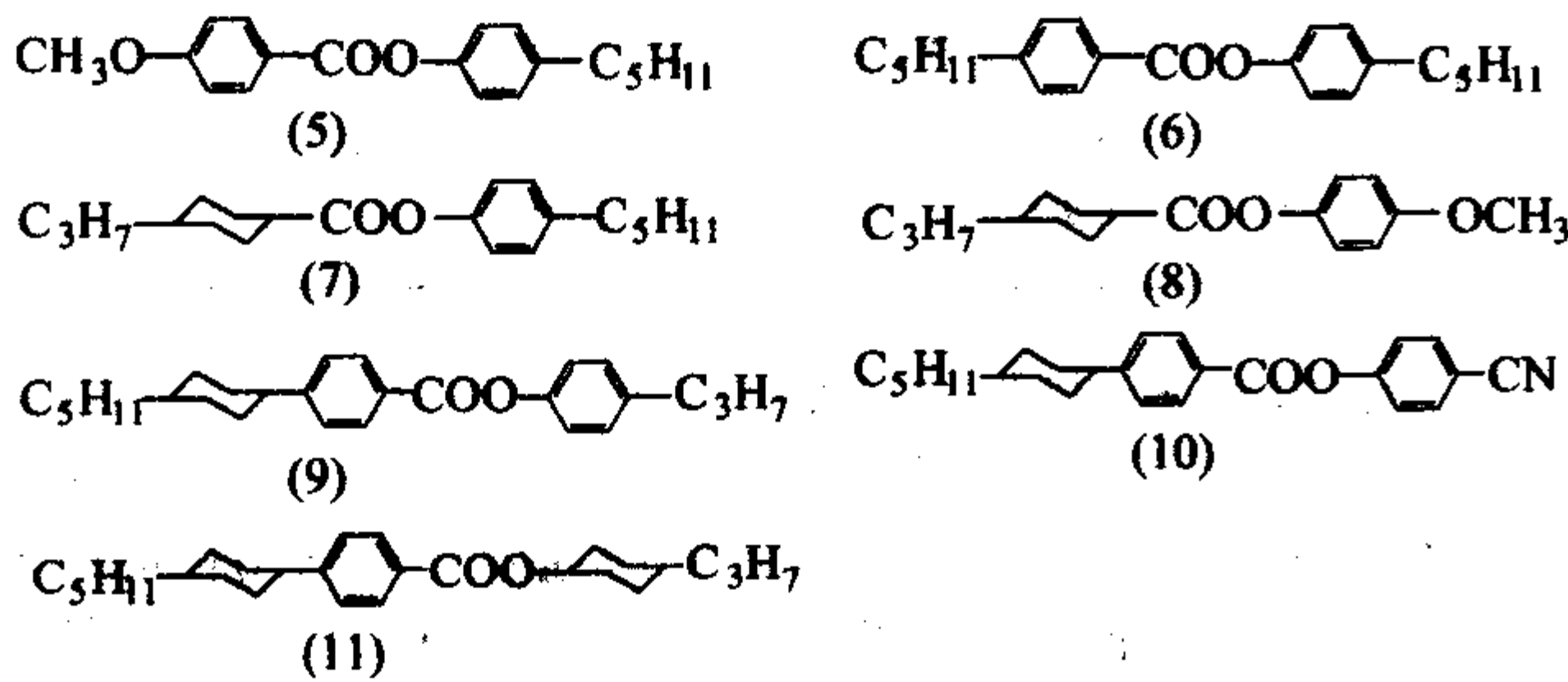


表 9.2-18 酯类液晶材料的性质

| 结构式  | 相变温度/℃            | Δε   | Δn      | η    |
|------|-------------------|------|---------|------|
| (5)  | C29.5N43.5I       | 0.1  | 0.14    | —    |
| (6)  | C21I              | —    | —       | —    |
| (7)  | C36.0N48.0I       | -0.6 | 0.059 1 | 13   |
| (8)  | C55.5N62.5I       | -1.8 | 0.09    | 12   |
| (9)  | C66.0S119.0N174.0 | 0.4  | 0.14    | 68   |
| (10) | C111.5N226.0I     | 28   | 0.16    | 220  |
| (11) | C67.0S43.0N155.0I | -1   | 0.08    | 119  |
| (12) | C42.0B126.7N193I  | -1   | 0.11    | 40cp |

上表中化合物性质具有下列特点:

- ① 化合物 5~8 二环体系酯类单体液晶, 清亮点低, 黏度低, 为溶剂类化合物, 用于提高混合液晶的低温稳定性。
- ② 化合物 9~12 为三环体系酯类单体液晶, 清亮点高, 用于提高混合液晶的工作温度范围。
- 3) 二氧六环类 (表 9.2-19)

表 9.2-19 二氧六环类液晶材料的性质

CCCCC1COC(c2ccc(cc2)C#N)OC1

(13)

| 结构式  | 相变温度/℃        | Δε | Δn   | η  |
|------|---------------|----|------|----|
| (13) | C56.0N (49.0) | 32 | 0.14 | 47 |

上表中化合物性质具有下列特点: 相对于联苯类液晶材料, 极性更高, Δn 较小, 稳定性较好, 用于降低混合液晶的阈值电压。

4) 苯基环己烷类 (表 9.2-20)

表 9.2-20 苯基环己烷类液晶材料的性质

CCCCC1C=CC2=CC=CC=C2C1CC3=CC=CC=C3CC

(16)

CCCCC1C=CC2=CC=CC=C2C1CC3=CC=CC=C3COC

(17)

CCCCC1C=CC2=CC=CC=C2C1CC3=CC=CC=C3F

(18)

CCCCC1C=CC2=CC=CC=C2C1CC3=CC=CC=C3C#N

(19)

| 结构式 | 相变温度/℃         | Δε   | Δn    | η |
|-----|----------------|------|-------|---|
| 16  | C-1.0N (-70.0) | 0.5  | 0.08  | 4 |
| 17  | C41.0N (31.0)  | -1.3 | 0.09  | 8 |
| 18  | C36N (-25) I   | 3    | 0.05  | 3 |
| 19  | C30N55I        | 9.9  | 0.124 | — |

上表中化合物性质具有下列特点:



① 化合物 16~18, 具有极低的黏度, 作为溶剂类使用, 由于宽温 TN、STN 和 TFT 混合液晶。

② 化合物 19 相对于联苯类, 极性低、 $\Delta\epsilon$  小、 $\Delta n$  低和黏度小, 用于宽温 TN 等。

5) 嘧啶类 (表 9.2-21)

表 9.2-21 嘧啶类液晶材料的性质

| <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <chem>CCCCCc1ccnnc1-c2ccc(C#N)cc2</chem><br/>(14) </div> <div style="text-align: center;"> <chem>CCCCCc1ccnnc1-c2ccc(cc2)-c3ccc(CCC)cc3</chem><br/>(15) </div> </div> |               |                  |            |        |
|--|---------------|------------------|------------|--------|
| 结构式  | 相变温度/℃        | $\Delta\epsilon$ | $\Delta n$ | $\eta$ |
| 14   | C70.5N (52) I | 21               | —          | —      |
| 15   | C128N194I     | —                | —          | —      |

上表中化合物性质具有下列特点:

① 化合物 14 具有较高的极性,  $\Delta n$  较大, 特别是嘧啶类化合物具有较大的  $\epsilon_{\perp}$ , 有利于提高混合液晶的电光曲线的陡度。

② 化合物 15 具有较大的  $\Delta n$ , 低的黏度和高的清亮点, 应用于宽温 TN。

6) 高极性液晶 高极性单体液晶除上述联苯氰类、嘧啶氰类和苯基环己烷氰类外, 还有表 9.2-22 中的类别。

表 9.2-22 高极性液晶材料的性质

| <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <chem>CCCCCc1ccc(cc1)C(=O)Oc2ccc(C#N)cc2</chem><br/>(20) </div> <div style="text-align: center;"> <chem>CCCCCc1ccc(cc1)C(=O)Oc2ccc(C#N)c(F)c2</chem><br/>(21) </div> </div> |               |                  |            |        |
|--|---------------|------------------|------------|--------|
| <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <chem>CCCCCc1ccc(cc1)C(=O)Oc2c(F)c(C#N)c(F)c2</chem><br/>(22) </div> </div>   |               |                  |            |        |
| 结构式  | 相变温度/℃        | $\Delta\epsilon$ | $\Delta n$ | $\eta$ |
| 20   | C64.4N (55.4) | 26.5             | 0.177 2    | —      |
| 21   | C25N27.8I     | 48.9             | 0.142      | —      |
| 22   | C45I          | —                | —          | —      |

表 9.2-22 中化合物性质具有下列特点:

① 上述化合物具有极高的极性, 用于降低混合液晶的阈值电压, 广泛应用于低阈值 TN、宽温 TN 和 STN。

② 化合物 21~22, 侧向含氟的影响, 增加了  $\epsilon_{\perp}$ , 在混合液晶中, 有利于提高混合液晶的陡度。

③ 化合物 21  $K_3/K_1 = 1.708$ , 应用于 STN 混合液晶, 可提高混合液晶的陡度。

7) 低  $\Delta n$  液晶 (表 9.2-23)

表 9.2-23 低  $\Delta n$  液晶材料的性质

| <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <chem>CCCCCc1ccc(cc1)C(=O)Oc2ccc(C#N)cc2</chem><br/>(23) </div> <div style="text-align: center;"> <chem>CCCCCc1ccc(cc1)C(=O)Oc2ccc(C#N)cc2</chem><br/>(24) </div> </div> |                       |                  |            |        |
|---|-----------------------|------------------|------------|--------|
| <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <chem>CCCCCc1ccc(cc1)C(=O)Oc2ccc(C#N)cc2</chem><br/>(25) </div> <div style="text-align: center;"> <chem>CCCCCc1ccc(cc1)C(=O)Oc2ccc(C#N)cc2</chem><br/>(26) </div> </div> |                       |                  |            |        |
| 结构式   | 相变温度/℃                | $\Delta\epsilon$ | $\Delta n$ | $\eta$ |
| 23  | C22S98I               | -0.5             | 0.049      | —      |
| 24  | C10N17I               | -0.3             | 0.03       | 14     |
| 25  | C58.0S44.0S48.0N80.0I | 4.5              | 0.06       | 63     |
| 26  | C58.0S155.0N189.0I    | -1.8             | 0.06       | 31     |

上表中化合物性质具有下列特点:

① 化合物 23~26 具有极小的  $\Delta n$  和较低的黏度, 用于降低混合液晶的  $\Delta n$ , 主要应用于 HTN 和 1st TN。

② 化合物 25 含有氰基, 极性稍高。

③ 化合物 26 为三环体系, 清亮点较高。

8) 高清亮点液晶。

高清亮点液晶材料具有代表性的化合物为表 9.2-24 中所列的三类。

表 9.2-24 低  $\Delta n$  液晶材料的性质

| <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <chem>CCCCCc1ccc(cc1)C(=O)Oc2ccc(C#N)cc2</chem><br/>(27) </div> <div style="text-align: center;"> <chem>CCCCCc1ccc(cc1)C(=O)Oc2ccc(C#N)cc2</chem><br/>(28) </div> </div> |                  |                  |            |        |
|---|------------------|------------------|------------|--------|
| <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <chem>CCCCCc1ccc(cc1)C(=O)Oc2ccc(C#N)cc2</chem><br/>(29) </div> </div>   |                  |                  |            |        |
| 结构式   | 相变温度/℃           | $\Delta\epsilon$ | $\Delta n$ | $\eta$ |
| 27  | C208N318I        | —                | —          | —      |
| 28  | C58S232S251N311I | —                | —          | —      |
| 29  | C68S154N283I     | —                | —          | —      |

表 9.2-24 中化合物性质具有下列特点: 化合物 27~29 具有极高的清亮点, 用于提高混合液晶的清亮点, 增加工作温度范围, 应用于宽温 TN、1st TN 和 STN 等。

9) 其他类别 单体液晶的类别主要有: 含氟联苯类、三联苯类、乙烷类、乙烷苯氰类等。

#### 1.6.2 STN 液晶材料

(1) STN 混合液晶的参数要求和分类 (表 9.2-25)

| LCD      | LC   |
|----------|--|
| 快速响应     | 极低的黏度  |
| 宽的工作温度范围 | 向列相温度范围宽: 很低的 S-N 相变温度                                     |
| 低工作电压    | 高极性  |
| 多路驱动     | 提高电光曲线陡度, $K_3/K_1$ 大, $\Delta\epsilon/\epsilon_{\perp}$ 大 |
| 高稳定性     | 高光、热、化学和抗紫外稳定性   |

表 9.2-25 STN-LCD 液晶材料的分类

| TN 类别             | 混合液晶参数  | 混合液晶牌号             | 应用实例           |
|-------------------|---|--------------------|----------------|
| 普通 STN<br>(低占空比)  | $S \rightarrow N \leq -40^\circ\text{C}$ ; C.P $\geq 80^\circ\text{C}$<br>$\Delta n$ 0.12~0.16; $V_{10}$ 0.9~2.5 V<br>$\eta < 50 \text{ mm}^2/\text{s}$ ; $\gamma < 1.15$ | MLC15700<br>/15800 | 家用电器、<br>仪器仪表等 |
| 中高档 STN<br>(高占空比) | $S \rightarrow N \leq -40^\circ\text{C}$ ; C.P $\geq 90^\circ\text{C}$<br>$\Delta n$ 0.12~0.17; $V_{10}$ 1.0~2.5 V<br>$\eta < 40 \text{ mm}^2/\text{s}$ ; $\gamma < 1.07$ | MLC14000<br>/14100 | 手机、<br>PDA     |

(2) STN 液晶材料的发展方向

1) 响应时间改善 降低混合液晶的黏度, 特别是改善低温条件的旋转黏度, 可以改善响应速度, 现采用在混合液晶中加入具有较低旋转黏度的单体液晶, 如  $\Delta n$  较小的环己烷烯烃、 $\Delta n$  较大的炔类等单体液晶。



2) 降低工作电压及改进温度依赖性 通过在混合液晶加入氟苯酚酯类、氟苯类等单体液晶,降低混合液晶的阈值电压,即降低器件的工作电压;增加混合液晶的弹性常数 ( $K_{33}/K_{11}$ ),提高电光曲线的陡度,增加驱动路数;改善混合液晶阈值电压和器件的工作电压的温度依赖性。

3) 电光曲线陡度的改善 通过在混合液晶加入环己烷苯类三环链烯单体液晶,增加混合液晶的清亮点,提高工作温度范围;提高电光曲线的陡度,增加驱动路数。

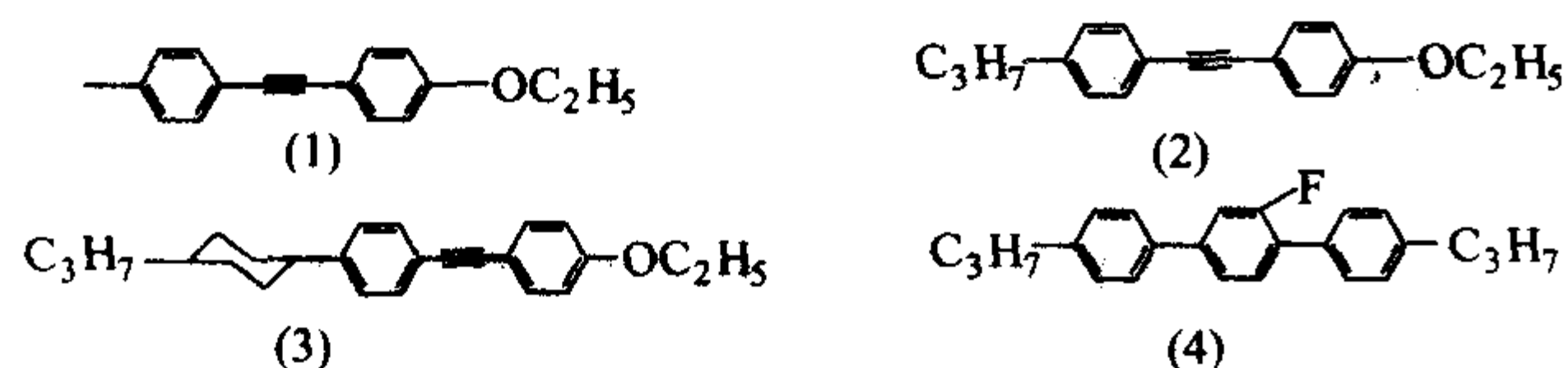
### (3) STN 液晶材料

STN 混合液晶所用的单体液晶材料除上述 TN 单体液晶材料外,还包含下列单体液晶材料。

#### 1) 高 $\Delta n$ 液晶

高  $\Delta n$  液晶主要有二类: 炔类和三联苯类 (表 9.2-26)。

表 9.2-26 高  $\Delta n$  液晶的性质



| 结构式 | 相变温度/℃  | $\Delta\epsilon$ | $\Delta n$ | $\gamma$ |
|-----|---------|------------------|------------|----------|
| 1   | —       | 1                | 0.34       | 63       |
| 2   | C89N98I | 1                | 0.29       | 58       |
| 3   | —       | 1                | 0.25       | 225      |
| 4   | —       | —                | 0.25       | 80       |

上表中化合物性质具有下列特点:

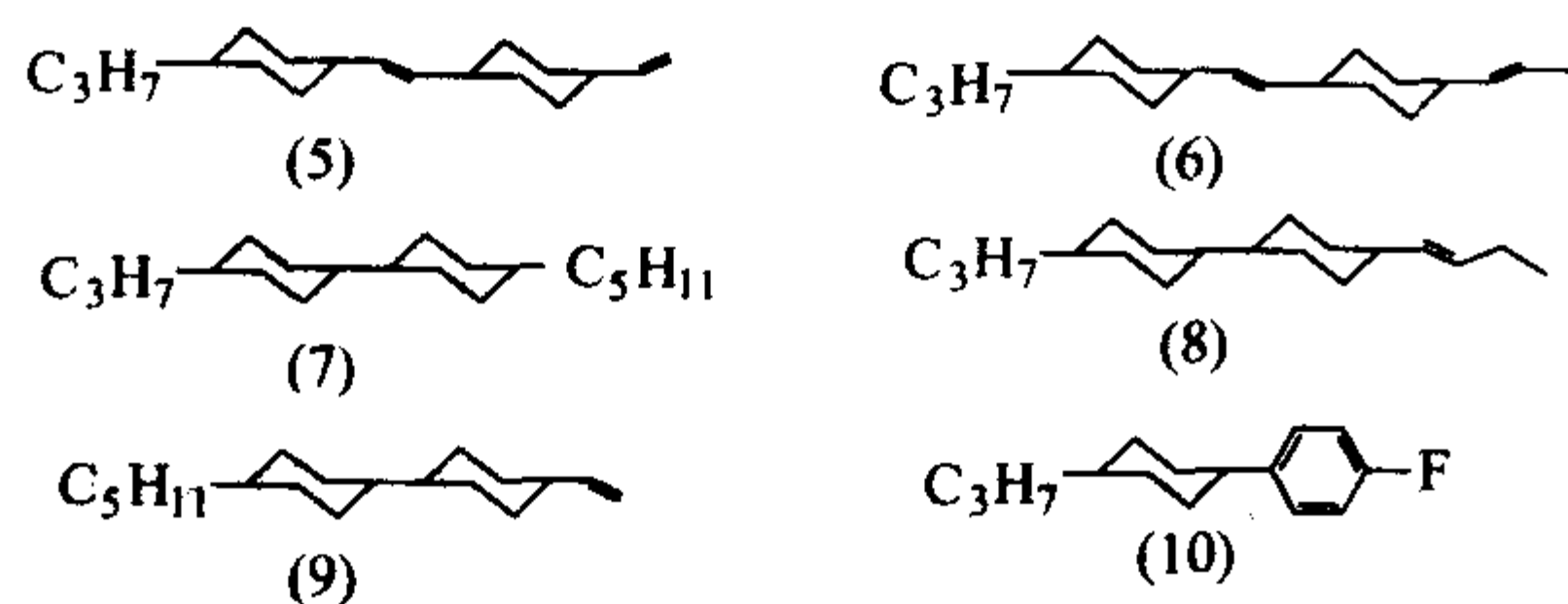
① 二环炔类液晶具有极高的  $\Delta n$ , 低的旋转黏度, 广泛应用于 STN 混合液晶。

② 三环炔类液晶具有相对高的黏度, 高的清亮点, 但黏度较高, 目前广泛应用于 STN 混合液晶。

③ 三联苯类液晶化合物 4 清亮点低于三环炔化合物 3, 但黏度较低, 且二者均具有较高的  $\Delta n$ 。主要应用于宽温 TN。

#### 2) 链烯炔类 (表 9.2-27, 表 9.2-28)

表 9.2-27 低  $\Delta n$  链烯炔类液晶的性质



| 结构式 | 相变温度/℃        | $\Delta\epsilon$ | $\Delta n$  | $\gamma$ |
|-----|---------------|------------------|-------------|----------|
| 5   | S29I          | —                | $\leq 0.05$ | 24       |
| 6   | S92I          | —                | $\leq 0.05$ | 39       |
| 7   | S58I          | —                | $\leq 0.05$ | 27       |
| 8   | S71I          | —                | $\leq 0.05$ | 28       |
| 9   | C-9S52 N63.1I | 0.3              | 0.054       | —        |
| 10  | C31N (-54) I  | —                | 0.04        | 44       |

表 9.2-27 中化合物性质具有下列特点:

① 上述化合物均具有极低的旋转黏度, 极低的  $\Delta n$ , 作为溶剂使用, 改善混合液晶的低温稳定性。

② 化合物 5~9 均具有较大的  $K_3/K_1$ , 可提高混合液晶的陡度。

③ 化合物 10 清亮点极低, 使用范围有限。

④ 由于上述化合物具有极低的旋转黏度和极低的  $\Delta n$ , 主要应用于 TFT 液晶。

表 9.2-28 苯炔类链烯炔类液晶的性质



| 结构式 | 相变温度/℃      | $\Delta\epsilon$ | $\Delta n$ | $K_{33}/K_{11}$ |
|-----|-------------|------------------|------------|-----------------|
| 11  | C66.3N73I   | —                | —          | 2.4~2.5         |
| 12  | C49.5N52.5I | —                | —          |                 |

表 (9.2-28) 中化合物性质具有下列特点: 具有较高的  $K_3/K_1$ , 提高混合液晶的陡度, 广泛应用于中高档 STN 和彩色 STN。

而化合物  $R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$  ( $R$  = 链烯基,  $X, Y$  = H、F、甲基) 性质具有下列特点:

① 具有较高的  $K_{33}/K_{11}$ , 提高混合液晶的陡度, 广泛应用于中高档 STN。

② 具有较高的清亮点, 较低的熔点, 改善混合液晶的低温稳定性和工作温度范围。

③ 较低的旋转黏度, 用于改善混合液晶的粘度, 实现快速响应。

### 1.6.3 TFT 液晶材料

AM-LCD 主要分为下列三种类型及应用范围。

① 扭曲向列相型 (TN TFT-LCD): 台式 PC 监视器、便携 PC、掌上 PC、移动通信、车载设备、摄像机和数码相机监视器、PDA 等, 为 TFT-LCD 的主要产品。

② 共面转换技术型 (IPS TFT-LCD): 视角好, 达到  $170^\circ$ , 特别是生产工艺简单, 成品率高, 驱动电压低。可应用于各种设备, 特别是投影机、电视机等各种终端显示器。

③ 垂直排列型 (VA TFT-LCD): 视角极好, 达到  $170^\circ$ , 特别是生产工艺简单, 成品率高, 但液晶材料价格很高 (10~12USD/g)。应用于各种设备, 特别是电视机等各种终端显示器。

(1) TFT-LCD 用液晶材料的性能要求

液晶材料主要指标:

1) TFT-LCD 用混合液晶由 10~20 种单体液晶材料组成。

2) 混合液晶具有良好的光、热、化学稳定性, 高的电荷保持率和高电阻率;

单体液晶: 纯度  $\geq 99.5\%$

混合液晶: 电荷保持率  $\geq 98\%$

电阻率: TN  $\geq 1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ ; IPS  $\geq 5 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ ; VA  $\geq 1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ ;

3) 显示方式对液晶材料参数要求 (见表 9.2-29)。

(2) TFT-LCD 用液晶材料

1) 普通 TFT-LCD 液晶材料 (见表 9.2-30~表 9.2-33)



表 9.2-29 TFT 显示方式对液晶材料参数要求

| 显示技术                                | 应用                     | 材料的性能要求  | 特点                  |
|-------------------------------------|------------------------|--|---------------------|
| 标准 AM - LCD<br>(V10 = 5 V/4 V)      | PC、笔记本电脑               | $\Delta n$ 0.085 ~ 0.1<br>$\Delta \epsilon$ 4 ~ 6 V<br>C.P $\geq 80^{\circ}\text{C}$   |                     |
| 低 V10 AM - LCD<br>(V10 = 3.3/2.5 V) | 笔记本电脑、手机、PDA、数码相机、摄像机等 | $\Delta n$ 0.085 ~ 0.1<br>$\Delta \epsilon$ 10 ~ 12 V<br>C.P $\geq 70^{\circ}\text{C}$ | 低功耗, 对液晶材料的杂质敏感     |
| IPS                                 | PC、TV                  | $\Delta n$ 0.075<br>$\Delta \epsilon$ 12 ~ 16 V<br>C.P $\geq 70^{\circ}\text{C}$       | 宽视角, 高画质; 可使用氰基类化合物 |
| VA                                  | PC、TV                  | $\Delta n$ 0.08<br>$\Delta \epsilon$ - 4.5 V<br>C.P $\geq 70^{\circ}\text{C}$          | 宽视角, 高画质, 高对比度和快速响应 |

表 9.2-30 二氟苯类和氟苯类液晶的性质

CCCCCc1ccc(Cl)cc1  
(1)

CCCCCc1ccc(X)c(F)c1  
(2) X=H (3) X=F

CCCCCc1ccc(F)c(F)c1  
(4)

CCCCCc1ccc(F)c(F)c1  
(5)

CCCCCc1ccc(F)c(F)c1  
(6)

CCCCCc1ccc(F)c(F)c1  
(7)

| 结构式 | 介晶相温度/ $^{\circ}\text{C}$ | $\Delta \epsilon$ | $\Delta n$ | $\gamma$ |
|-----|---------------------------|-------------------|------------|----------|
| 1   | C32I                      | 4.2               | 0.108      | 62       |
| 2   | C34I                      | 4.0               | 0.075      | 27       |
| 3   | C - 6I                    | —                 | —          | —        |
| 4   | C55N105.4I                | 6.3               | 0.144      | 210      |
| 5   | C90N158.3I                | 3.0               | 0.079      | 156      |
| 6   | C46N124.3I                | 6.4               | 0.079      | 160      |
| 7   | C25SB53N119.1I            | 5.1               | 0.082      | 229      |
| 8   | C39N104.3I                | 5.5               | 0.067      | 247      |

表 9.2-30 中化合物性质具有下列特点:

- ① 化合物 1 ~ 3 旋转黏度低, 在混合液晶中作为溶剂类单体液晶使用。
- ② 化合物 4 ~ 6 清亮点高, 但极性适中。
- ③ 化合物 4  $\Delta n$  高。

表 9.2-31 多氟烷基苯类液晶的性质

CCCCCc1ccc(C(F)(F)F)cc1  
(8)

CCCCCc1ccc(X)cc1  
(9) X=CF<sub>3</sub> (10) X=C<sub>2</sub>F<sub>5</sub> (11) X=C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>

| 结构式 | 介晶相温度/ $^{\circ}\text{C}$ | $\Delta \epsilon$ | $\Delta n$ |
|-----|---------------------------|-------------------|------------|
| 8   | C23 [- 71] I              | 9.2               | 0.086      |
| 13  | C43S109N123I              | 9.1               | 0.103      |
| 14  | C89N (88.6) I             | 6.3               | 0.083      |
| 15  | C127N (126) I             | 7.5               | 0.084      |

表 9.2-31 中化合物性质具有下列特点: 具有较高的极性,  $\Delta n$  较小, 应用于降低混合液晶的阈值电压。

表 9.2-32 多氟烷氧基苯类液晶的性质

CCCCCc1ccc(OC(F)(F)F)cc1  
(12)

CCCCCc1ccc(X)cc1  
(13) X=OCHF<sub>2</sub> (14) X=OCF<sub>3</sub> (15) X=OC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>

| 结构式 | 介晶相温度/ $^{\circ}\text{C}$ | $\Delta \epsilon$ | $\Delta n$ |
|-----|---------------------------|-------------------|------------|
| 8   | C-3N [-68] I              | 7.1               | 0.083      |
| 13  | C52S69N173.6I             | 5.2               | 0.086      |
| 14  | C39S70N154.7I             | 6.9               | 0.087      |
| 15  | C119S152 N168.6I          | 6.5               | 0.088      |

表 9.2-22 中化合物性质具有表 9.2-33 中所列的特点: 具有较高的极性, 但化合物容易出现 S 相。广泛应用于 TN-TFT 混合液晶中。

表 9.2-33 链烯基类液晶的性质

CCCCCc1ccc(OC(F)(F)F)cc1  
(16)

CCCCCc1ccc(CCCCC)cc1  
(17)

CCCCCc1ccc(OC2H5)cc1  
(18)

CCCCCc1ccc(CCCCC)cc1  
(19)

CCCCCc1ccc(X)cc1  
(20) X=CH<sub>3</sub> Y=H (21) X, Y=F (22) X=CH<sub>3</sub> Y=H (23) X, Y=F

| 结构式 | 介晶相温度/ $^{\circ}\text{C}$ | $\Delta \epsilon$ | $\Delta n$ |
|-----|---------------------------|-------------------|------------|
| 16  | C42N (37.5) I             | - 0.1             | 0.098      |
| 17  | C22S98I                   | - 0.5             | 0.049      |
| 18  | C49N49.6I                 | - 0.4             | 0.048      |
| 19  | C-9S52 N63.1I             | 0.3               | 0.054      |
| 20  | C64.6N160I                | —                 | —          |
| 21  | C45.6N108I                | —                 | —          |
| 22  | C54S104N176.6I            | - 1.0             | 0.097      |
| 23  | C41N125.7I                | —                 | —          |

表 9.2-33 中化合物性质具有下述特点:

- ① 化合物 16 ~ 19  $\Delta n$  较小, 旋转黏度极小, 溶剂类液晶



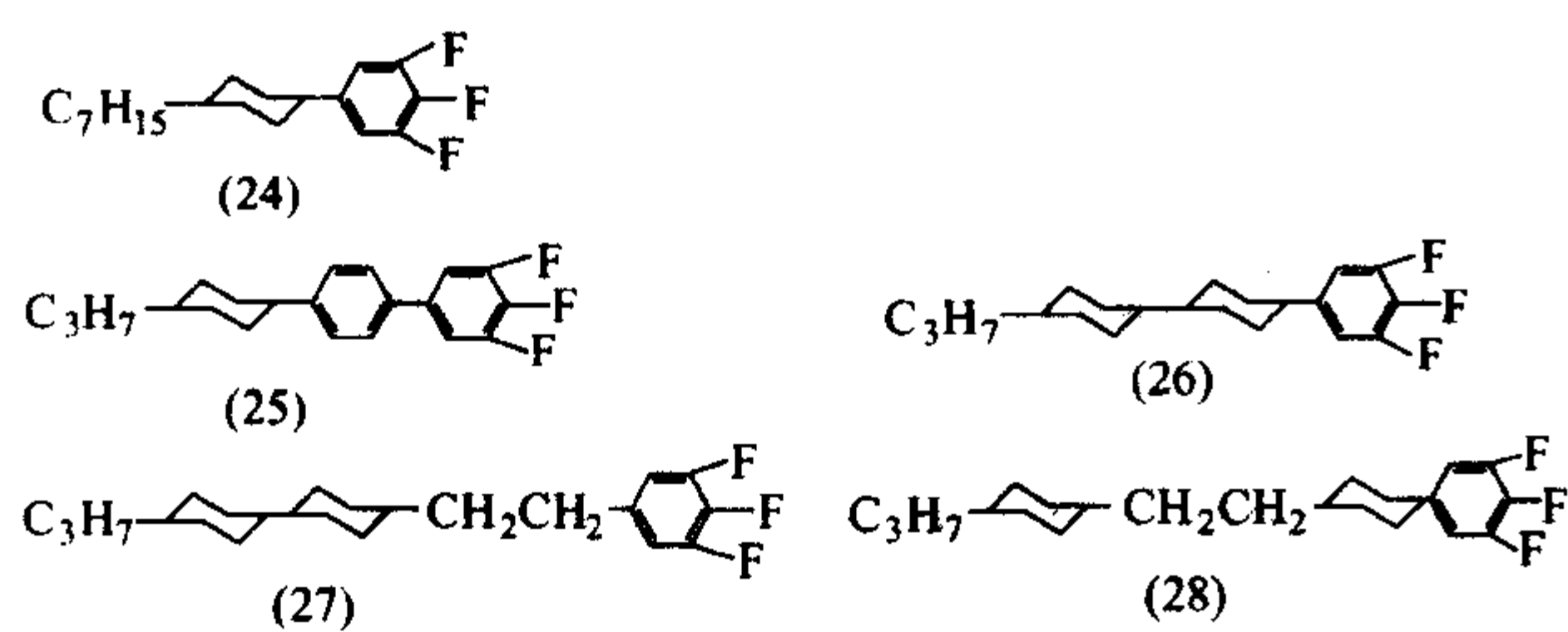
材料。

② 化合物 20~23  $K_{33}/K_{11}$  大, 低温稳定性好。

(2) 高极性多氟单体液晶材料

由于 IPS TFT 液晶材料要求阈值电压低, 因此混合液晶必须具有高极性。表 9.2-34 中化合物因其极性高、 $\Delta\epsilon$  大, 广泛应用于 IPS TFT-LCD 中。其性能要求见表 9.2-34~表 9.2-41。

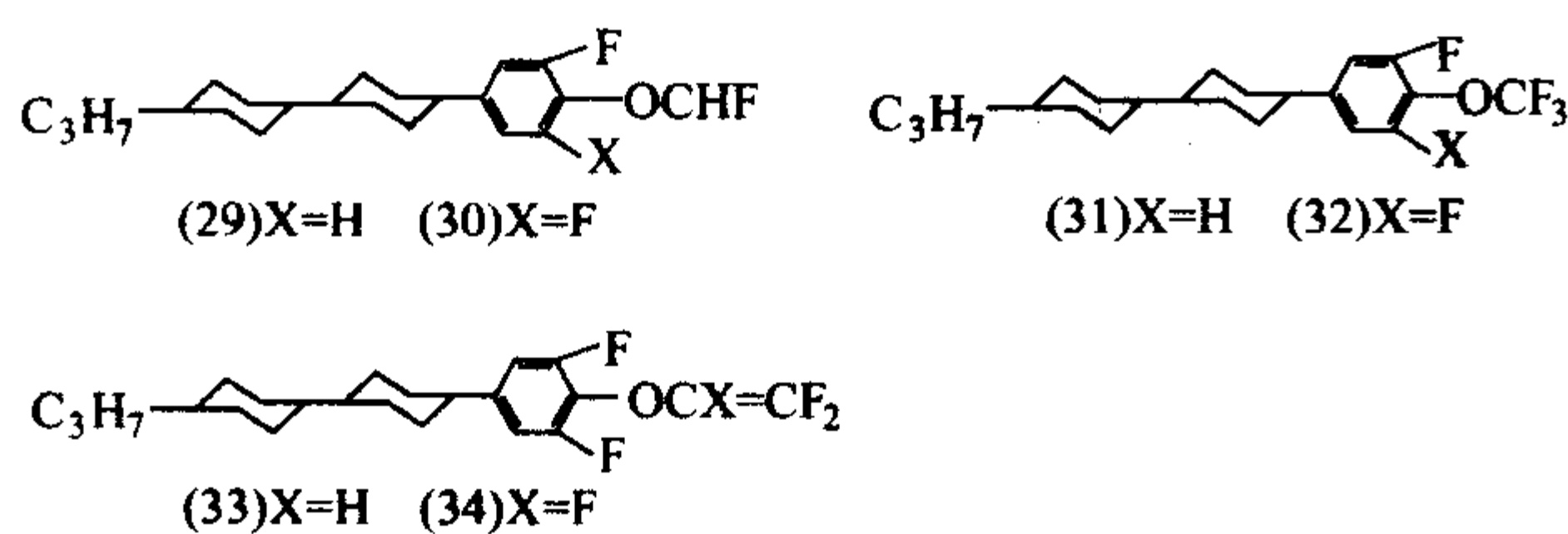
表 9.2-34 三氟苯类液晶的性质



| 结构式 | 介晶相温度/℃       | $\Delta\epsilon$ | $\Delta n$ | $\gamma$ |
|-----|---------------|------------------|------------|----------|
| 24  | C25.6I        | 6.8              | 0.034      | 49       |
| 25  | C41N (33.2) I | 12.8             | 0.137      | 151      |
| 26  | C65N94I       | 8.3              | 0.073      | 171      |
| 27  | C41.8N98.3I   | 5.3              | 0.078      | 26.8cp   |
| 28  | C36N105I      | 4.6              | 0.078      | 24.8cp   |

表 9.2-34 中化合物性质具有表 9.2-35 中所列的特点: 高极性, 低旋转黏度, 但清亮点低相对较低。

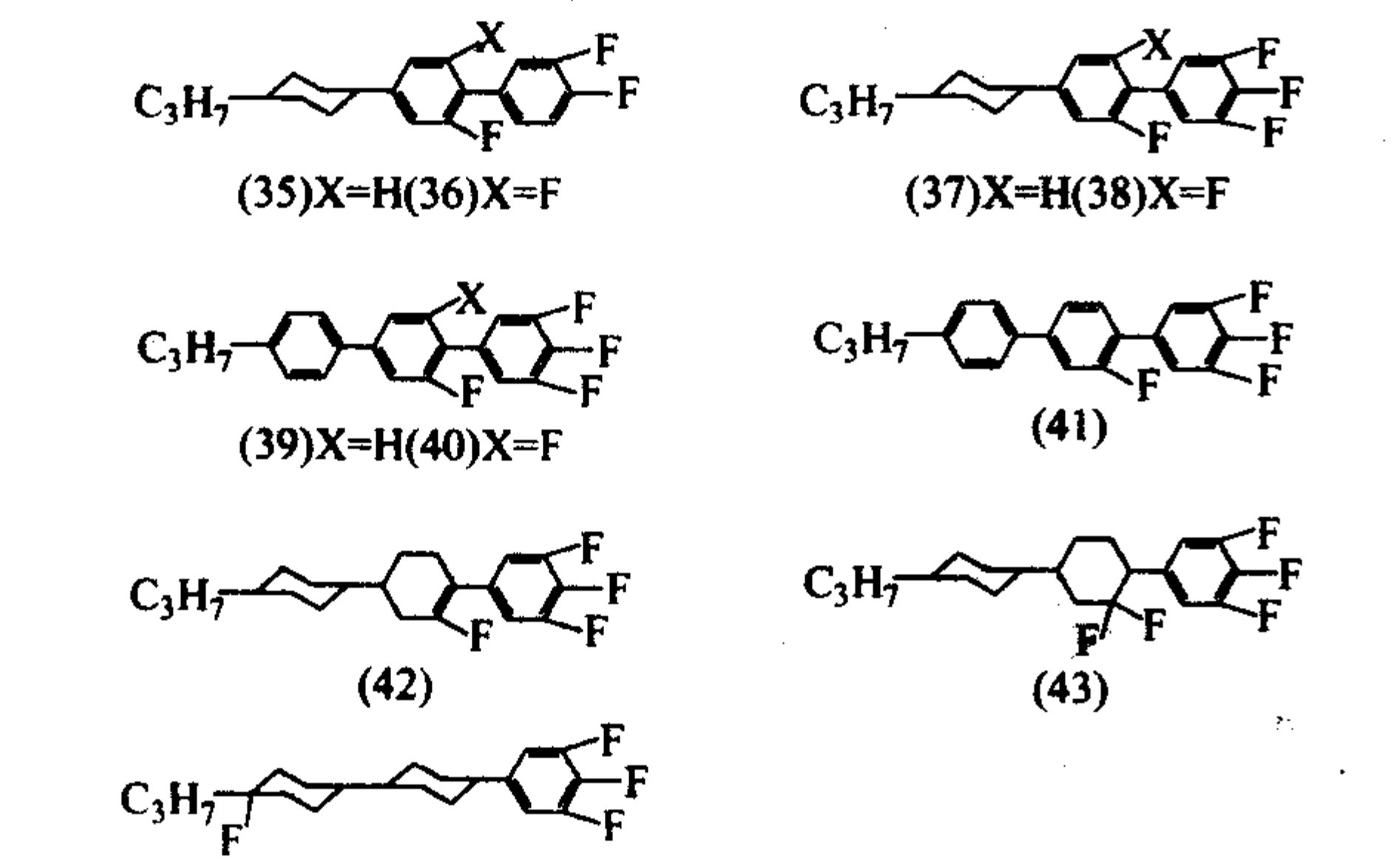
表 9.2-35 多氟苯类液晶的性质



| 结构式 | 介晶相温度/℃    | $\Delta\epsilon$ | $\Delta n$ | $\gamma$ |
|-----|------------|------------------|------------|----------|
| 29  | C33N144.6I | 7.4              | 0.087      | 242      |
| 30  | C62N127.5I | 8.8              | 0.083      | 313      |
| 31  | C46N130I   | 9.0              | 0.089      | 200      |
| 32  | C66N118I   | 10.5             | 0.083      | 279      |
| 33  | C49N136I   | 9.8              | 0.099      | 132      |
| 34  | C64N81I    | 10.7             | 0.088      | 158      |

表 9.2-35 中化合物性质具有下列述特点: 高极性, 三环化合物 33~34 旋转黏度极低。

表 9.2-36 多氟苯类液晶的性质

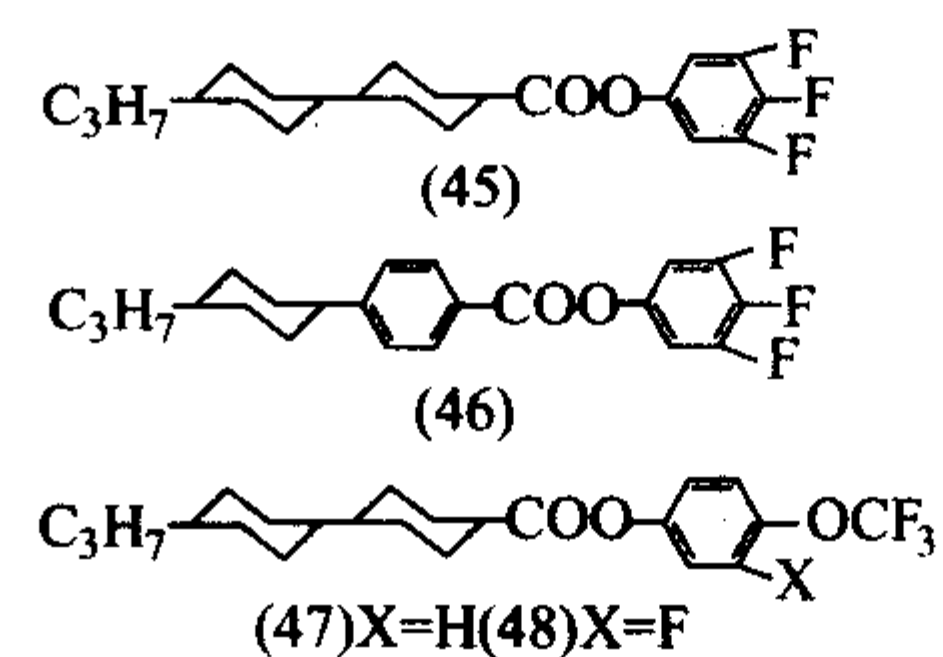


续表 9.2-36

| 结构式 | 介晶相温度/℃     | $\Delta\epsilon$ | $\Delta n$ | $\gamma$ |
|-----|-------------|------------------|------------|----------|
| 35  | C40N51I     | —                | —          | —        |
| 36  | —           | —                | —          | —        |
| 37  | C64I        | —                | —          | —        |
| 38  | —           | —                | —          | —        |
| 39  | C64I        | 7.4              | 0.087      | 242      |
| 40  | C123I       | 8.8              | 0.083      | 313      |
| 41  | C54N (36) I | 9.0              | 0.089      | 200      |
| 42  | C46N69.6I   | 10.5             | 0.083      | 279      |
| 43  | C65I        | 9.8              | 0.099      | 132      |
| 44  | C73N115I    | 10.7             | 0.088      | 158      |

表 9.2-36 中化合物性质具有下列述特点: 高极性, 旋转黏度较高。

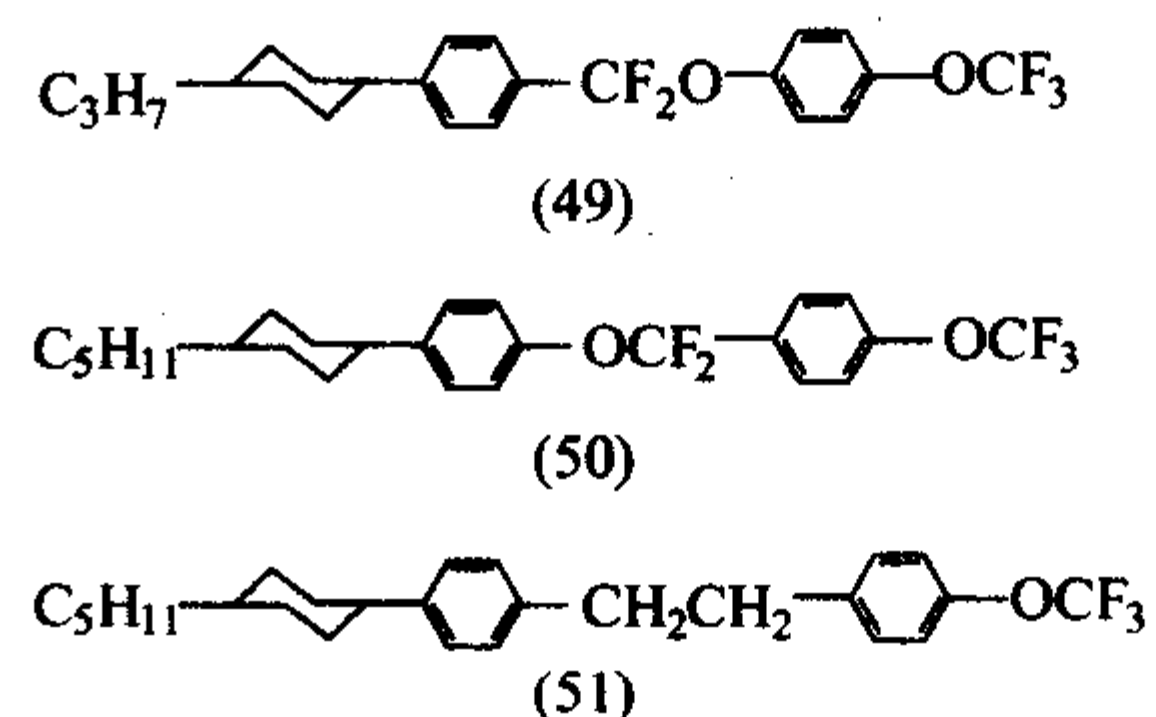
表 9.2-37 三氟苯类液晶的性质



| 结构式 | 介晶相温度/℃        | $\Delta\epsilon$ | $\Delta n$ | $\gamma$ |
|-----|----------------|------------------|------------|----------|
| 45  | C56N117.2I     | 11.1             | 0.067      | 175      |
| 46  | C101N (90) I   | 21.4             | 0.129      | 216      |
| 47  | C52S126N187.4I | 6.2              | 0.078      | 199      |
| 48  | C50N159.3I     | 8.9              | 0.071      | 235      |

表 9.2-37 中化合物性质具有下列述特点: 目前已应用于 TFT 液晶材料中极性最高的单体液晶, 但旋转黏度较高。

表 9.2-38 二氟甲氧基连接基团类液晶的性质

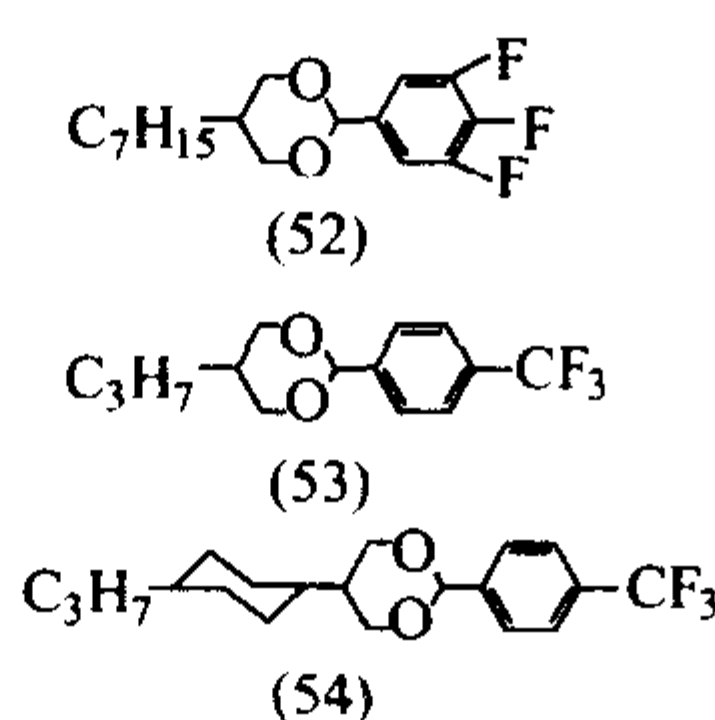


| 结构式 | 介晶相温度/℃      | $\Delta\epsilon$ | $\Delta n$ | $\gamma$ |
|-----|--------------|------------------|------------|----------|
| 49  | C57S70N83I   | 9.1              | 0.115      | 93       |
| 50  | C43S116I     | 4.4              | 0.105      |          |
| 51  | C47S68N73.7I | 6.5              | 0.120      | 204      |

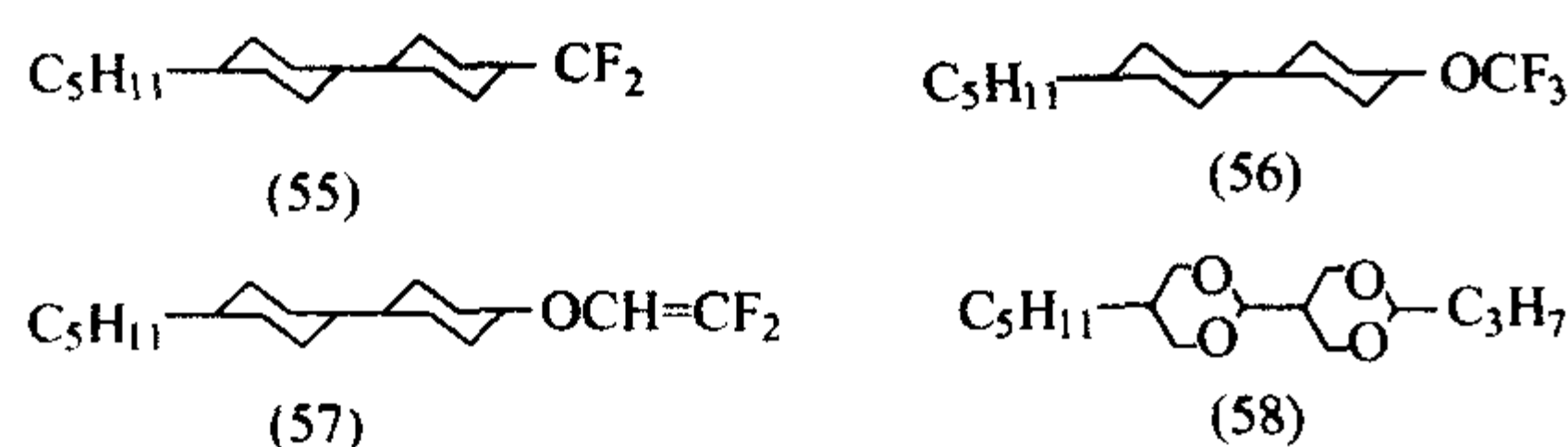
表 9.2-38 中化合物性质具有下列述特点: 化合物 49 极性高, 但相对于三环化合物而言, 旋转黏度极低, 目前主要应用于快速响应的 TFT 液晶中。



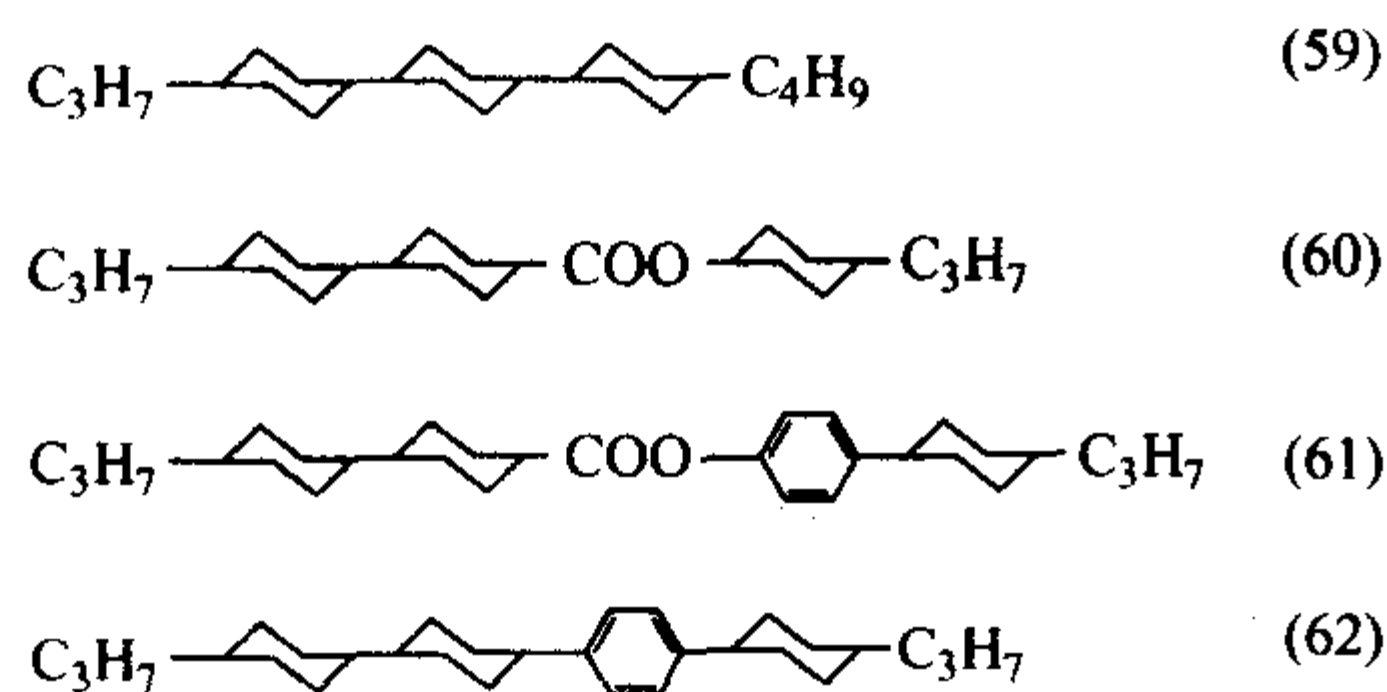
表 9.2-39 二氧六环类液晶的性质



| 结构式 | 介晶相温度/℃       | $\Delta\epsilon$ | $\Delta n$ | $\gamma$ |
|-----|---------------|------------------|------------|----------|
| 52  | C20I          | 15.2             | 0.080      | —        |
| 53  | C57I          | 16.1             | 0.093      | —        |
| 54  | C74N (51.2) I | 17.0             | 0.068      | 217      |

表 9.2-40 其他低  $\Delta n$  液晶的性质

| 结构式 | 介晶相温度/℃     | $\Delta\epsilon$ | $\Delta n$ | $\gamma$ |
|-----|-------------|------------------|------------|----------|
| 55  | C35N (33) I | 5.3              | 0.051      | 99       |
| 56  | C33N (18) I | 6.9              | 0.059      | 89       |
| 57  | C34N (31) I | 5.6              | 0.065      | 65       |
| 58  | C82S125I    | 8.3              | 0.048      | 98       |

表 9.2-41 其他低  $\Delta n$  高亮液晶的性质

| 结构式 | 介晶相温度/℃       | $\Delta\epsilon$ | $\Delta n$ | $\gamma$ |
|-----|---------------|------------------|------------|----------|
| 59  | C21S265I      | -0.1             | 0.057      | 99       |
| 60  | C59S154N109I  | -1.3             | 0.041      | 89       |
| 61  | C110S212N325I | -0.6             | 0.072      | 65       |
| 62  | C36S313N322I  | -0.3             | 0.077      | 98       |

表 9.2-41 中化合物性质具有下述特点：低  $\Delta n$ ，低旋转黏度，但和其他单体液晶的互溶性较差。

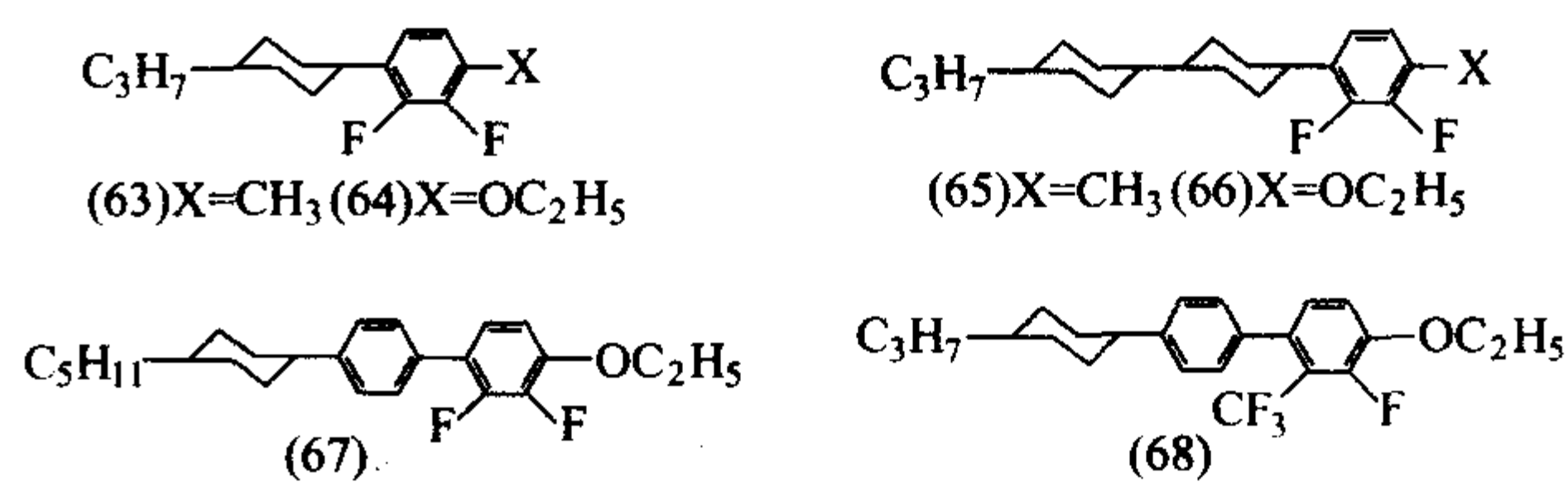
### (3) 负性多氟单体液晶材料

实用的负性单体液晶材料较少，主要类别及其性能见表 9.2-42 和表 9.2-43。

## 1.7 液晶显示用其他原材料

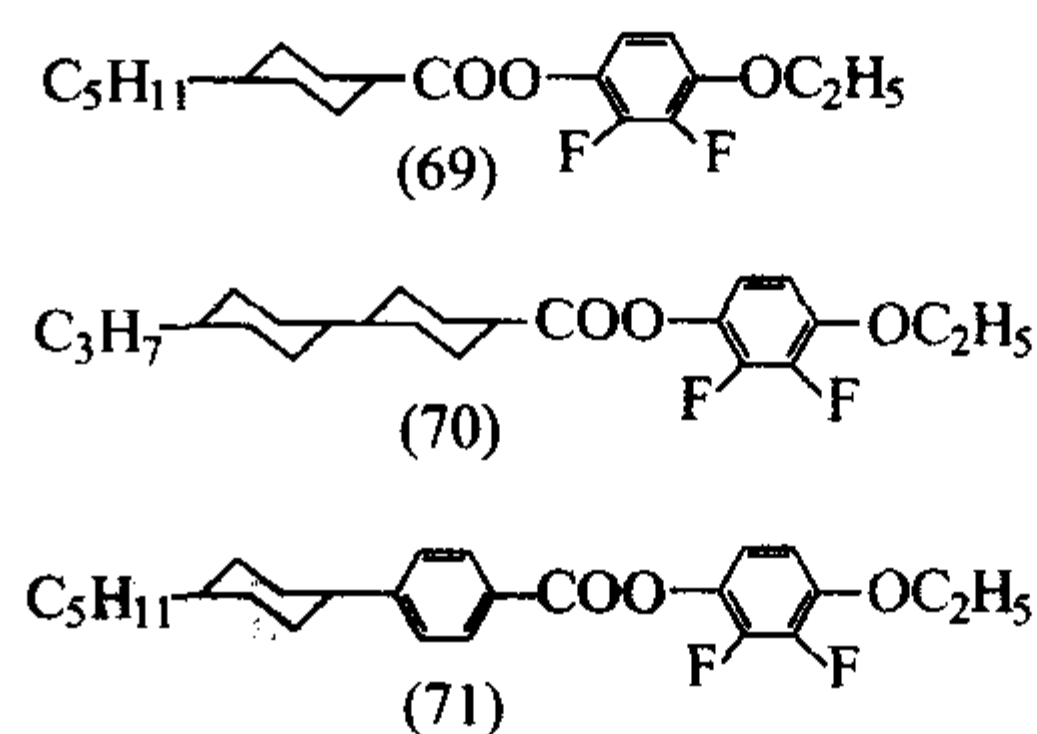
虽然液晶显示的方式不同，但液晶显示器件的制造工艺有一定的共同性，在液晶显示器件制造过程中，除液晶材料

表 9.2-42 负性多氟液晶的性质



| 结构式 | 介晶相温度/℃           | $\Delta\epsilon$ | $\Delta n$ | $\gamma$ |
|-----|-------------------|------------------|------------|----------|
| 63  | C14I              | -1.8             | 0.086      | 62       |
| 64  | C49N (12.9) I     | -6.2             | 0.099      | 110      |
| 65  | C67N145I          | -2.7             | 0.095      | 218      |
| 66  | C79S (78) N184.5I | -5.9             | 0.096      | 413      |
| 67  | C74S86N170.7I     | -5.3             | 0.146      | 344      |
| 68  | C80I              | -7.3             | 0.133      | 637      |

表 9.2-43 负性酯类多氟液晶的性质



| 结构式 | 介晶相温度/℃     | $\Delta\epsilon$ | $\Delta n$ | $\eta$ |
|-----|-------------|------------------|------------|--------|
| 69  | C51N63I     | -4.6             | 0.09       | 18cp   |
| 70  | C87S98N222I | -4.1             | 0.11       | 37cp   |
| 71  | C117N179I   | —                | —          | —      |

外，其他主要的原材料还有基片玻璃、ITO 玻璃及偏振片等，所用的辅助材料有取向剂、封接胶和支撑材料等。

### 1.7.1 玻璃基片

除了有源矩阵 (Active Matrix-AM) 液晶显示外，其他液晶显示都采用钠玻璃以降低生产成本。在 AM-LCD 中不能使用钠玻璃，其原因主要有二条：其一是在薄膜晶体管 (Thin Film of Transistor-TFT) 芯片制造过程中要经过相对高的温度处理；其二是由于钠玻璃中有较多的碱金属离子，它们会破坏 TFT 的性能。因此，在 AM-LCD 中，一般使用铝硅 (Aluminosilicate) 玻璃。表 9.2-44 为钠玻璃和铝硅玻璃性能特性。

为了保证玻璃的质量，要仔细地检查玻璃表面的平整度 (flatness) 和缺陷 (defect)，因为它们将影响到液晶盒的间隙 (cell gap)，对普通 TN 显示来说，一般盒厚在 6~8  $\mu\text{m}$  之间，如果要求盒厚精度为 0.2  $\mu\text{m}$ ，则玻璃的短程平整度应小于 0.2  $\mu\text{m}$ ，长范围内的平整度可以低一些，因为它可以由玻璃的弹性得到某些补偿。在 STN 显示中，由于要求严格控制盒厚 (一般为  $\pm 0.05 \sim \pm 0.1 \mu\text{m}$ )，对平整度的要求更为严格，一般的普通玻璃就不能满足要求了，必须使用表面抛光的玻璃，以改进表面的平整度。

玻璃表面的缺陷如空隙 (void)、擦伤 (scratch)、条纹 (streak) 以及附着的其他微粒等都可以引起电极的缺陷，从而不能得到均匀的盒厚。在 AM-LCD 中，这些表面缺陷很容易使像数产生缺陷，因而在 AM-LCD 及 STN-LCD 等显示中，均要使用表面抛光的玻璃。



表 9.2-44 钠玻璃和铝硅玻璃性能比较

| 性能                             | 钠玻璃 |     | 铝硅玻璃 |     |
|--------------------------------|-----|-----|------|-----|
|                                | (A) | (B) | (C)  | (D) |
| 热性能                            |     |     |      |     |
| 转变点/℃                          | 511 | 593 | 630  | 616 |
| 膨胀系数/ $10^{-7} \text{K}^{-1}$  | 85  | 46  | 47   | 47  |
| 成分                             |     |     |      |     |
| SiO <sub>2</sub>               | 73  | 49  | 50   | 53  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2   | 10  | 14   | 11  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | —   | 15  | 14   | 11  |
| RO                             | 12  | 25  | 25   | 24  |
| R <sub>2</sub> O               | 13  | 0.1 | 0.1  | 0.1 |

此外，在玻璃表面要有一层钝化层（passivation）以防止碱金属离子渗透到液晶材料中，尤其在 TFT-LCD 中，这些离子很容易损坏液晶材料、排列层及 TFT 本身的特性，普通钝化层是 SiO<sub>2</sub> 膜，其厚度大约为 1~2 μm。

表 9.2-45 TFT-LCD 用玻璃基片的性能

| 牌号           | 特 征<br>转变点/℃ | 温度/℃ |     | 热胀系数<br>/ $10^{-7} \text{K}^{-1}$<br>(温度范围) | 密度<br>/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ |
|--------------|--------------|------|-----|---|---|
|              |              | 转变点  | 退火点 |   |   |
| Corning 7059 | 593          | 639  | 844 | 46<br>(0~300℃)                              | 2.76                                    |
| HOYA NA 45   | 610          | 658  | 859 | 46<br>(100~300℃)                            | 2.70                                    |
| NEG OA2      | 635          | 685  | 895 | 47<br>(30~380℃)                             | 2.76                                    |
| ASAHI AN     | 616          | 661  | 862 | 48<br>(50~350℃)                             | 2.72                                    |

表 9.2-45 列出了 TFT-LCD 用玻璃基片的性能，TFT-LCD 要求基片具有如下性能：钠含量低、表面无缺陷、耐化学药品侵蚀、热收缩小、热胀系数与硅片相匹配等。为此，常在玻璃基片表面涂敷一层 SiO<sub>2</sub> 阻挡层或采用硼硅玻璃，用研磨（抛光）方法除去表面划痕或在玻璃制作过程中采用特殊的工艺以保证不损伤玻璃表面，采用热处理方法消除玻璃的热收缩，调整玻璃的成分来提高玻璃的耐化学药品侵蚀性能以及使玻璃的热胀系数与硅片的热胀系数相匹配以减少热收缩。目前国外已经批量生产 TFT-LCD 用基片玻璃，今后研究的重点是降低生产成本，使基片尺寸大型化、薄板化，提高耐热、耐化学药品侵蚀性以及开发 p-si TFT 用的基片玻璃。表 9.2-46 为 7059 基片玻璃的特性。

表 9.2-46 7059 基片玻璃特性参数

|   |                         |
|---|-------------------------|
| 外形尺寸/mm                                   | 300 (±0.2) × 400 (±0.2) |
| 板厚/mm                                     | 1.1 ± 0.1               |
| 面内板厚差/ $\mu\text{m} \cdot \text{mm}^{-1}$ | < 100/300               |
| 翘度/ $\text{mm} \cdot \text{mm}^{-1}$      | 0.45/300                |
| 倒角/mm                                     | 0.1 ~ 0.4               |
| 切角/mm                                     | 1.5 ± 0.1               |

续表 9.2-46

|                       |                         |
|-----------------------|-------------------------|
| 外形尺寸/mm               | 300 (±0.2) × 400 (±0.2) |
| 气泡、夹杂物/ $\mu\text{m}$ | 100 以下                  |
| 线条/ $\mu\text{m}$     | 0.1 以下                  |
| 表面缺陷/ $\mu\text{m}$   | 10 000 Lux 下观察不到        |

1.7.2 彩色滤色膜

对于全色显示的电视以及多色或全色显示的计算机终端等彩色液晶显示来说，彩色滤色层是很重要的材料。彩色滤色层有红（R）、绿（G）、蓝（B）三种，以适当的方式排列后，在白色背光源下产生各种所需的颜色。为了避免视差问题（parallax problem），这种彩色滤色层往往做在液晶盒内，同时彩色滤色层对装配过程、盒结构以及显示质量必须有足够的适应性。彩色滤色层的性能应满足下列基本要求：

- 1) 彩色可重复性；
- 2) 化学和温度的耐久性；
- 3) 平整度好，不影响盒的间隙（cell gap）；
- 4) 点的尺寸要精确；
- 5) 成本不能太高。

彩色可重复性对应于彩色滤色层对光吸收的光谱曲线，当光谱曲线较陡时得到高纯度的颜色，但显示亮度降低。因而光纯度与亮度之间存在着一对矛盾，目前可以通过背光源增大 R、G、B 的峰值来解决这一问题。

在液晶盒制作过程的清洗和刻蚀工艺中，彩色滤色层不能耐化学药品侵蚀，同时彩色滤光层的硬度也不是足够的高，不能支撑料（spacer）以得到均匀的盒厚。因此，在彩色滤色层表面镀上一层钝化层以使其达到高化学耐久性，同时也使表面平滑、变硬，以便得到足够均匀的表面。

在高温下，普通彩色滤色层中的彩色像元（elements）是很容易退色的，因此在液晶盒的制备过程中温度必须低于 250℃。

在彩色滤色层的制备过程中，关键技术是彩色技术和彩色像素模式（pattern）的形成，普通的彩色像素大小为 0.1~0.15 mm，需要使彩色点尽可能地小型化，为此需采用微细光刻技术。图 9.2-10 是用染色法制造彩色滤色层的工艺过程示意图。首先把能吸附染料的基本材料镀在玻璃基片上，然后在其上面涂上光刻胶，经过曝光、去膜形成要染红色的开口面积（其他部分仍覆盖着光刻胶），将其浸在红色染料溶液中，当去掉光刻胶后，重复上述过程形成绿色和蓝色。最后将已染色的基础材料表面镀上钝化层，它将液晶与彩色滤色层分开，使彩色滤色层表面平滑以便在上面制造电极。

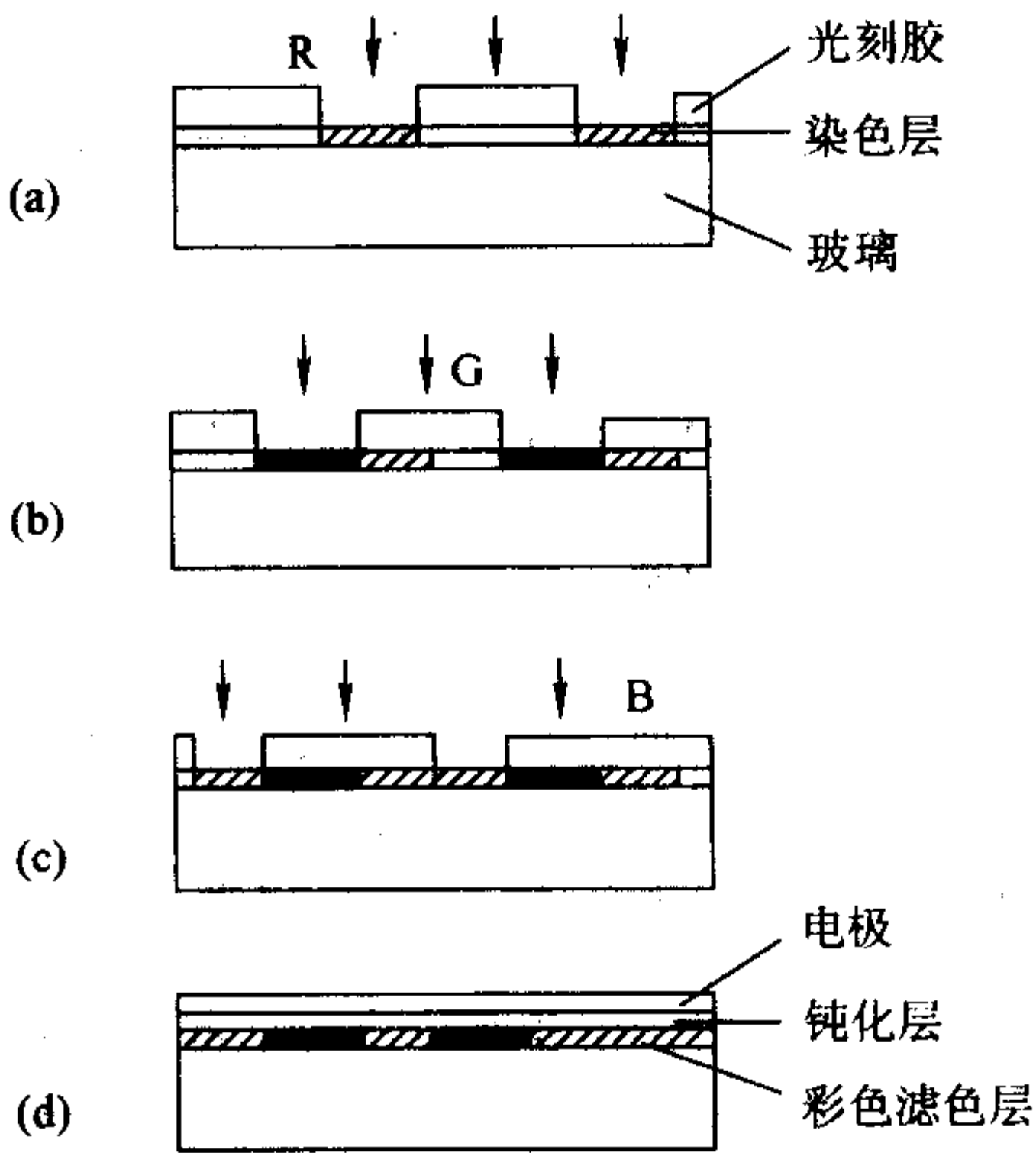


图 9.2-10 染色法制备彩色滤色层工艺过程示意图



作为基础材料的吸附层可以采用天然蛋白质,例如明胶或动物胶,或人工合成的材料,如PVA或聚酰亚胺等。彩色滤光层的厚度一般为 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ ,由光的透射率特性来确定。染色法以染料为着色剂,它的光谱特性好,可选择的染料种类很多,染料可以配成溶液,分散性最好,透明度高,解像力最佳。然而,染料的热稳定性较差,当温度升至 $200^\circ\text{C}$ 时,绝大多数染料要分解或升华。由于在滤色层表面还需要镀钝化层和ITO电极,温度将升至 $200^\circ\text{C}$ 以上,在这样的温度下,大多数染料要分解,因此染色法的应用受到了很大的限制。

另一种制备彩色滤色层的方法是分散法,它又可以分为染料分散法和颜料分散法,依着色剂是染料或颜料而定,它们的工艺过程是相同的。由于颜料的耐热性和耐光性都比染料好,所以更受到人们的重视,目前这种方法已经成为制备彩色滤色层的主要方法。颜料分散法制备彩色滤色层的工艺过程如图9.2-11所示。将颜料分散在光刻胶中,用适量的溶剂稀释以减小光刻胶的黏度,这样制得的涂料浆即可以涂布在玻璃基片上,经光刻工艺(曝光、显影等工序)加工成三色图形。全部过程按红、绿、蓝次序重复三次。最后在彩色滤色层上涂上一层保护膜。

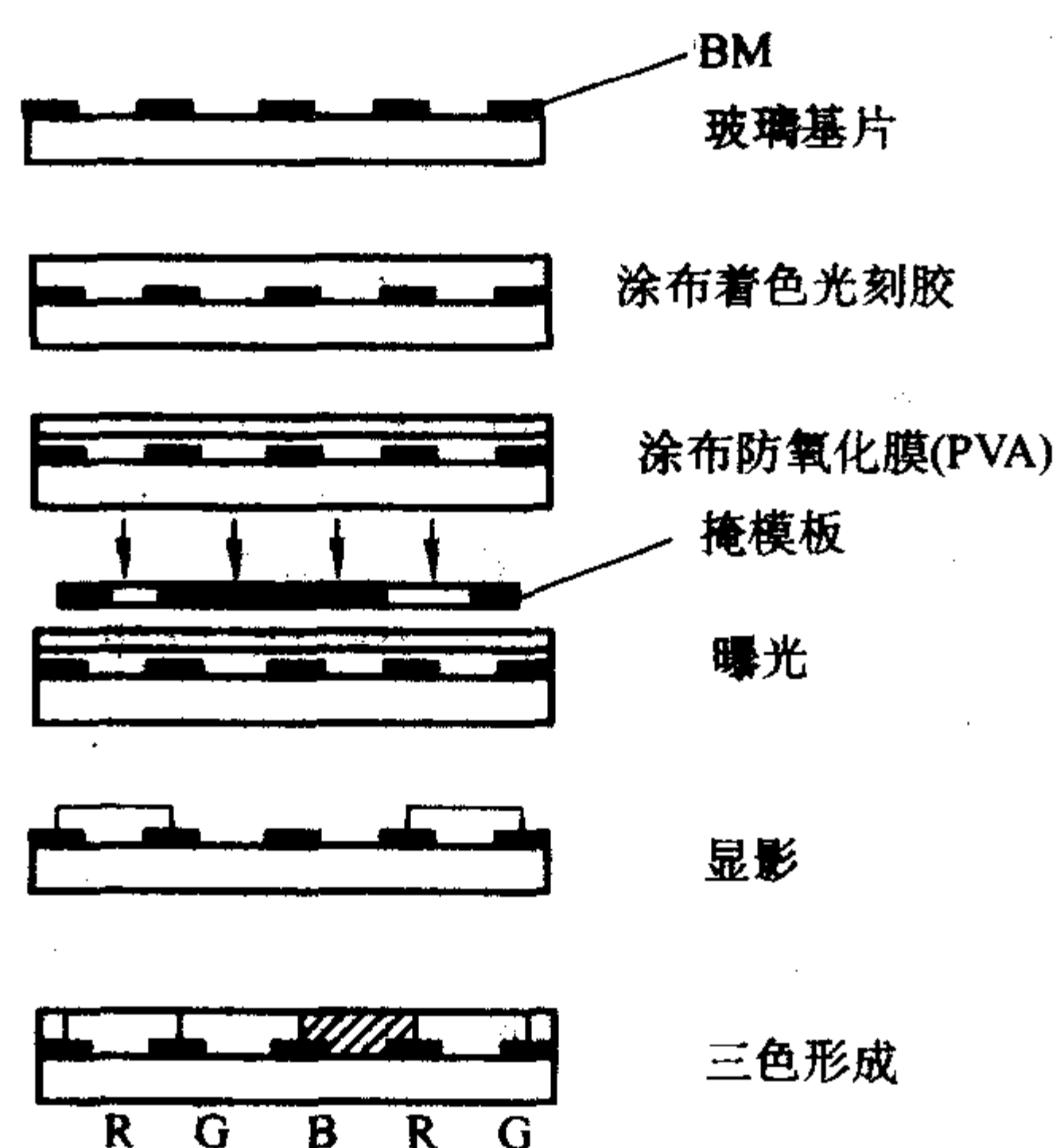


图 9.2-11 颜料分散法彩色滤色层工艺过程示意图

颜料分散法制备彩色滤色层时应注意解决下面三个问题：①选择高感光刻胶。颜料以极细的状态分散(小于 $0.1\ \mu\text{m}$ )。在光刻胶中,由于颜料自身对紫外光(波长为 $300\sim 400\ \text{nm}$ )有一定吸收,从而光刻胶接收的紫外光减弱。只有提高光刻胶的紫外感光度,在光刻时才能产生较好的效果。选择水溶性的高感光刻胶是比较理想的,PVA—茚啉类光刻胶即属于这种类型。②颜料分散问题。颜料颗粒是一种聚集体,它是由被称为一次粒子的多晶体团聚而成的二次粒子。这种二次粒子的粒径比较大,对光有较强的散射作用。在制备光刻胶时,必须将颜料聚集体微细化。在颜料和光刻胶混合研磨时,要加入适当的分散剂以促进颜料颗粒的分散并阻止重新凝聚。③颜料的选择问题。作为滤色层用的颜料,首先要满足耐热性、耐光性和易于分散等要求,其次,红、绿、蓝三种颜料的光谱特性要合适,它们的透射波长区域互不重叠。

除了染色法和颜料分散法以外,还可用印刷法和电沉积法等方法制备彩色滤色层。用RGB彩色油墨印刷是一种比较经济的方法,它可以不用光刻技术,但需要有非常精密的印刷技术。电沉积法采用电化学反应在ITO层上产生彩色材料,该法可用来控制彩色滤色层的厚度,彩色光刻胶本身含有彩色材料,比其他材料有稍高的热稳定性。以上介绍的这些方法各有特点,又有某些相似之处,可根据以上几种方法

的特点和不同显示要求选择不同的方法来制备彩色滤色层。

钝化层的材料通常是聚酰亚胺,其固化温度相对要低一些,对于电极制造和支撑料来说,要求得到平整的表面,因而钝化层是非常重要的。在各种类型的LCD中,彩色STN-LCD对表面的平整性要求最高,AM-LCD的要求相对低一些,二极管(diode)AM-LCD的要求在二者之间。

### 1.7.3 透明电极

在玻璃基片清洗完以后,将在玻璃上制备透明导电电极。对于彩色液晶显示来说,应事先制备好彩色滤色层,再沉积透明导电层,然后用光刻法形成电极图形,在选择透明电极材料时,应考虑到电阻率、光透过率以及刻蚀过程。以前人们使用 $\text{SnO}_2$ 作为透明电极的材料,由于 $\text{SnO}_2$ 电阻率高,需要复杂的刻蚀过程,目前已被ITO膜所取代。

通常用电子束蒸发或在氧气气氛中溅射得到ITO膜,膜厚在 $100\sim 300\ \text{nm}$ 之间,由所需的电阻所确定。在溅射时,采用ITO合金靶,在 $\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ 合金中, $\text{SnO}_2$ 的浓度大约为 $5\%\sim 10\%$ 时,有利于得到最佳的ITO膜性能。在沉积过程中,氧气在氩气气氛中的浓度大约为 $1\%$ ,在这种条件下,退火后得到的比电阻率大约为 $2.0\times 10^{-4}\ \Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ ,膜厚在 $100\ \text{nm}$ 时,方框电阻大约为 $200\ \Omega/\square$ 。

电阻率和透光率是由膜厚确定的,膜越厚,方框电阻越低。由于存在着光的干涉,所以透光率与膜厚并不呈线性关系,最大透光率可达 $90\%$ 以上,此时膜厚大约为 $150\ \text{nm}$ 。在 $750\ \text{nm}$ 膜厚时,透光率最小,大约为 $80\%$ 。ITO膜和电阻以及透光率之间的关系如图9.2-12所示。

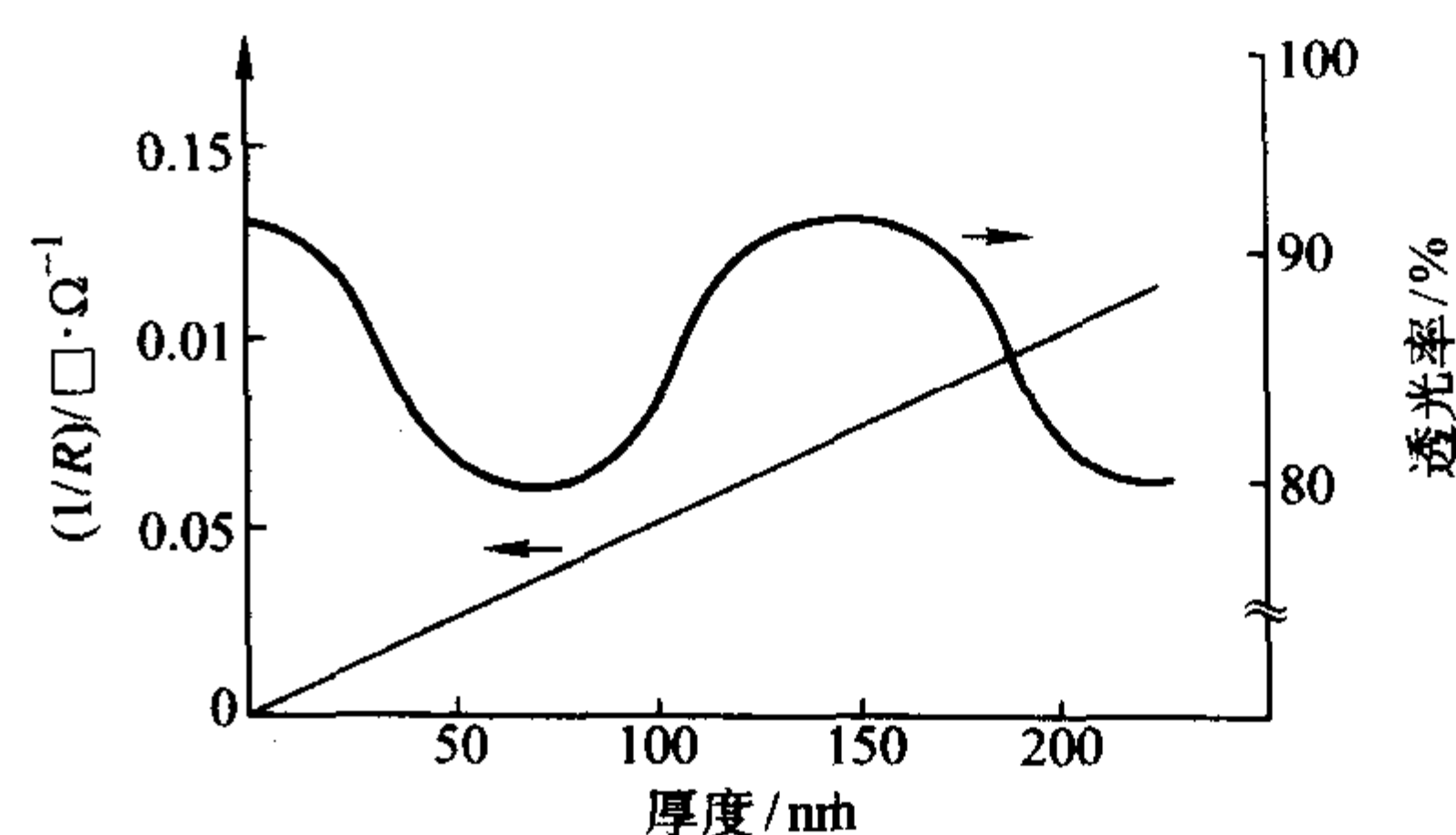


图 9.2-12 ITO膜的电阻率、透光率与膜厚之间的关系

由于ITO膜具有相对高的电阻率,可用于非AM-LCD中,这种膜的制备是相对容易的。普通的AM-LCD并不需要电阻率很低的ITO膜,因为ITO膜只用在像素电极上,不需要金属化处理。然而,在简单矩阵LCD中有条状的X和Y电极,需要低电阻率的ITO膜以避免沿电极的信号延迟,这种信号延迟取决于分辨率和像素尺寸。因此,随着线数的增多,ITO层的电阻率就成为一个十分重要的问题,例如典型的简单矩阵STN-LCD中,在 $10\ \text{in}$ 屏上有 $480\times 640$ 个像素,电阻应小于 $20\ \Omega/\square$ ,否则由于信号延迟可以明显地观察到交叉效应。在彩色液晶显示中,有 $640\times 3$ 个水平像素,电阻率应是简单矩阵的 $1/3$ 。近年来,采用在ITO膜中渗氢的方法降低电阻率以满足需要。

刻蚀过程中使用的是盐酸和硝酸混合溶液,如 $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:0.1:1$ 的溶液,在 $40^\circ\text{C}$ 下,其刻蚀速率为 $150\ \text{nm}/\text{min}$ 。

在电极制成后,利用电子束蒸发或PECVD技术在电极表面镀上一层薄的( $150\sim 300\ \text{nm}$ 厚的 $\text{SiO}$ 或 $\text{SiN}$ 膜)绝缘层,在驱动电容性的液晶材料时,应没有能破坏液晶材料性能的直流成分存在。同时,这种膜能够防止由于在玻璃的一个或二个表面上沾有的导电粒子而引起的短路(在装配过程中由周围环境引起的)。



## 1.7.4 取向材料

在玻璃基片上制成透明电极以后,需要在上面涂敷一层薄的取向材料,经过定向摩擦后,可以使液晶分子按一定的方式排列,在普通的 TN、STN-LCD 中,需要对上、下玻璃表面都进行排列处理。

液晶分子相对于玻璃基片的排列方式有三种,即平行、垂直和倾斜排列,如图 9.2-13 所示。普通 TN-LCD 需要倾斜的排列方式,它是由液晶分子的扭曲角决定的,如果 TN 液晶盒没有一定的预倾角的话,将会提高工作电压,而且电压提高的程度是不确定的,在液晶显示盒中会引起可以见到的畴 (viewable domain),因此在 TN 盒中,需要一定的预倾角使液晶分子按事先规定的方向排列。

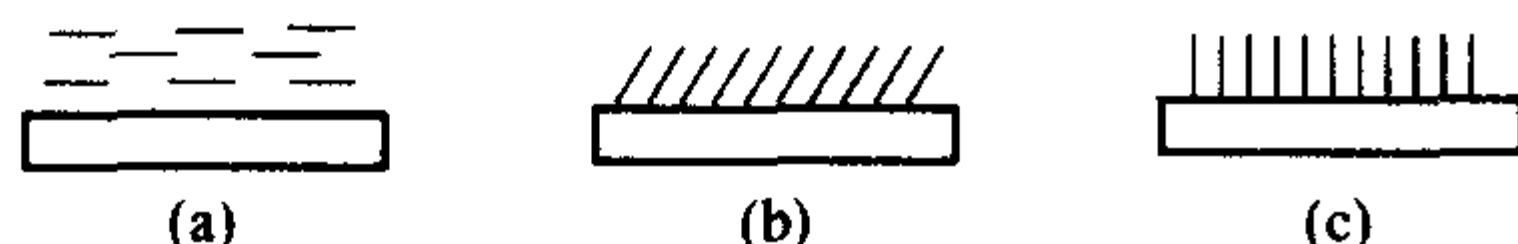


图 9.2-13 液晶分子的排列方式

用薄取向层排列液晶分子时,如果这个取向层对液晶分子有强烈的取向作用,则向列相液晶分子也按同样的方向取向,虽然在二个玻璃基片上液晶分子的取向方向可以不同(如 TN 显示),由于受到向列相液晶分子的相互作用而产生的锚定 (anchoring effect) 作用影响,它们能够连续束缚液晶分子,因而具有强的取向作用。常用的取向材料可分为无机和有机二种,作为液晶显示器件用的取向材料应具有如下的特性:

- 1) 成膜性 膜厚均匀,能在低温下固化。
- 2) 机械特性 无擦伤纹,不发生取向膜的剥离。
- 3) 取向特性 较好地控制预倾角,摩擦范围大,热处理时取向稳定性好。
- 4) 电气特性 不发生残像,频率特性良好,不发生静电损坏。

斜蒸 SiO 是典型的无机排列层,沉积膜对液晶分子的取向状态与斜蒸时分子入射角有很大的关系,如果用小角度斜蒸的沉积膜则得到倾斜的取向,并使液晶分子按同样的方向取向,并且具有一定的预倾角,在 STN-LCD 中,如果扭曲角为 270°,预倾角为 20°。这种方法不适用于大生产。

形成排列层的最普通的方法是用织物或布来摩擦玻璃表面,由于聚酰亚胺 (PI) 有高的稳定性,因而用来作为表面排列取向层。用旋转涂敷法将 PI 均匀地涂在玻璃表面上,在 150~250℃ 下烘烤,其厚度在 50 nm (500 Å),然后用适当的织物以同一方向摩擦,摩擦力为 0.5~2.5 MPa,应避免重复摩擦,用旋转摩擦轮可产生较稳定的排列,与该层接触的液晶分子自动地按摩擦方向排列。液晶分子在摩擦后的聚酰亚胺表面的排列取向机理非常复杂,其中一种理论认为是由摩擦形成的微细沟槽或线栅 (grating) 沿摩擦方向产生不平衡的电荷,这样的电荷吸引向列相液晶分子,用作排列取向的聚酰亚胺材料种类很多,可以选用最适合的聚酰亚胺材料来得到一定的预倾角和稳定性。TN-LCD 用的 1°~2° 小预倾角是很容易实现的,然而 STN-LCD 显示需要较大的预倾

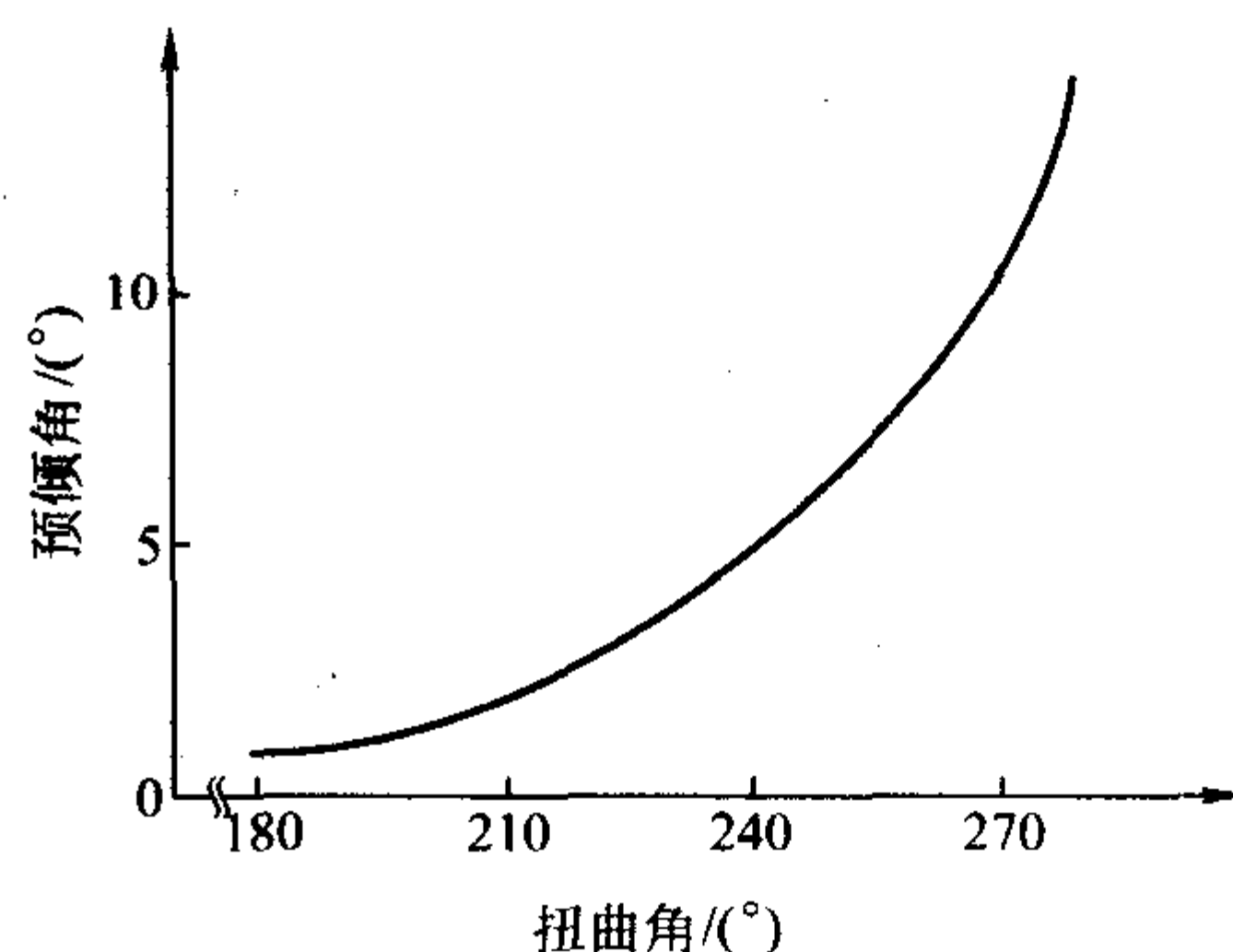
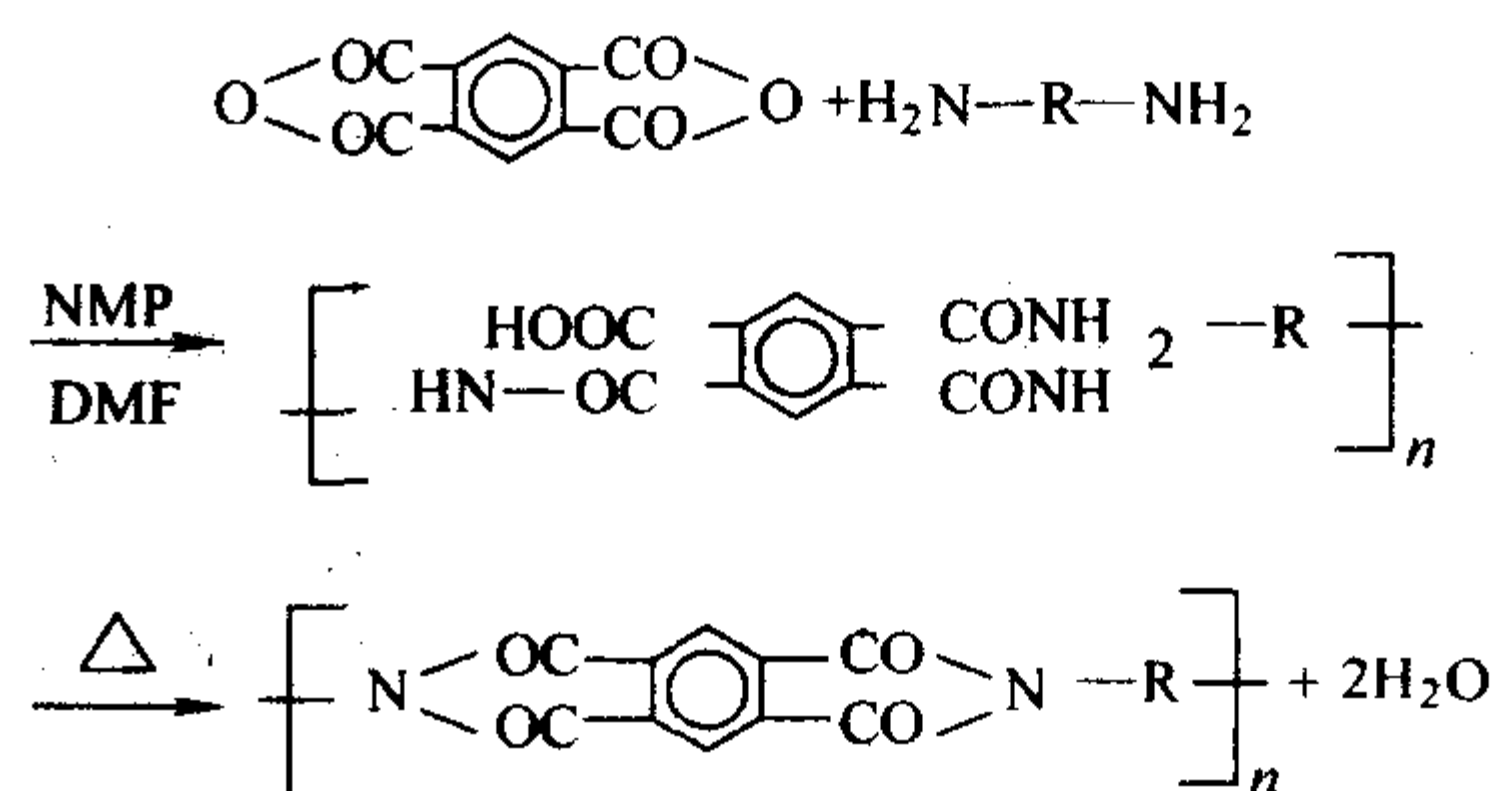


图 9.2-14 STN 显示中扭曲角与预倾角的关系

角,通过摩擦 PI 膜一般不易得到大于 10° 的预倾角。图 9.2-14 表示了在 STN 显示中扭曲角与预倾角的关系。

二胺和四羧酸二酐在 NMP 中定量反应生成聚酰胺酸,在加热过程中,聚酰胺酸脱水聚合生成聚酰亚胺,反应过程如下:



由于可以采用的二胺和二酐的种类很多,所以聚酰亚胺的种类也很多,聚酰亚胺的分子量一般在 3~10 万之间,分子量太低或太高都不利于形成良好的取向层,这就要求控制二胺和二酐的比例。聚酰胺酸的固含量一般为 10%~15% (质量分数),固含量太低将会引起聚酰胺酸的降解。在使用时,根据不同的要求再进行稀释。

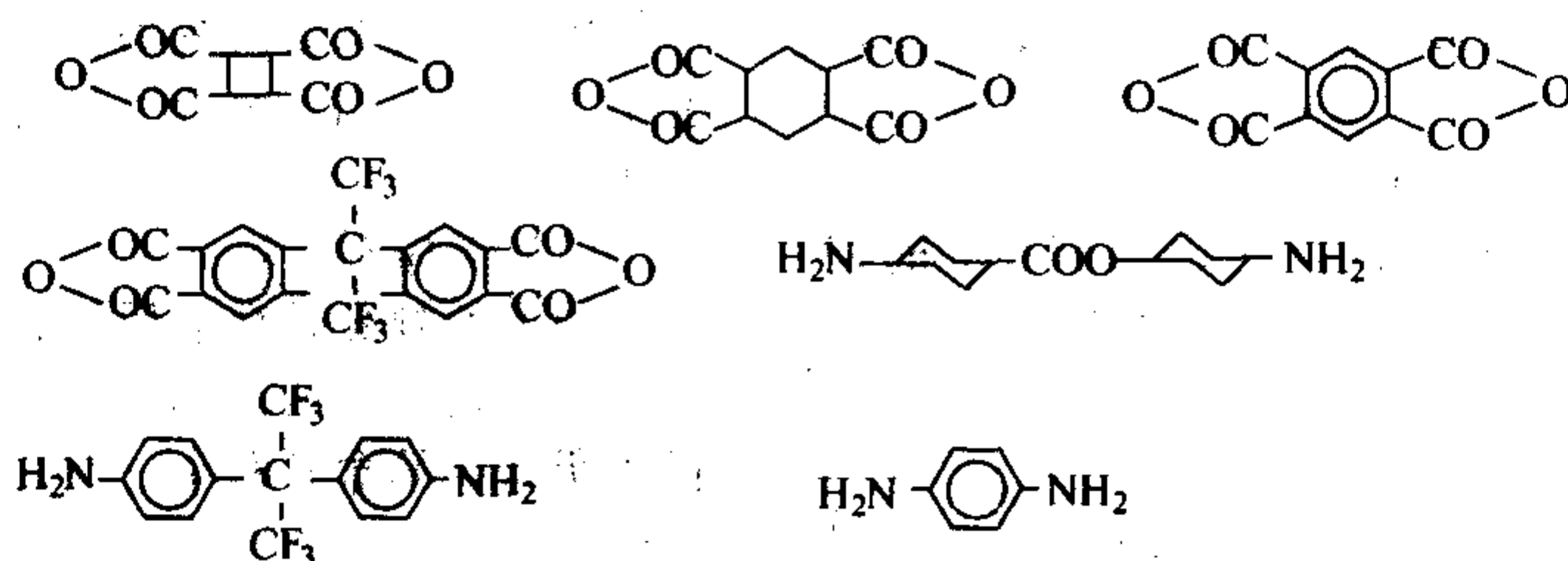
为了便于控制预倾角一般可以采用如下方法:

- 1) 在分子中引入氟、烷基、环烷基以及酰胺基等基团以利于控制表面张力。
- 2) 使用长烷基链上带有亲水基团的表面活性剂作取向膜表面处理。
- 3) 在二胺和二酐的聚合反应中引入长烷基链,使聚酰亚胺结构中含有长烷基链。
- 4) 用硅偶合剂作表面处理。
- 5) 添加碱性铬的络合物。

在合成反应中加入长烷基链作为添加剂时,可使预倾角适当地增大,但添加量不宜太多,否则将引起相对分子质量的下降并引起膜的力学性能下降。添加剂一般为长链单胺、二胺和二酐以及长烷基链单胺的含量应满足下式

$$\begin{aligned} b &> a \geq b/2 \\ 2(b-a) &\geq c > 0 \end{aligned}$$

式中,  $a$  为二胺的物质的量;  $b$  为二酐的物质的量;  $c$  为单胺的物质的量。常用的各种二胺、二酐以及单胺有



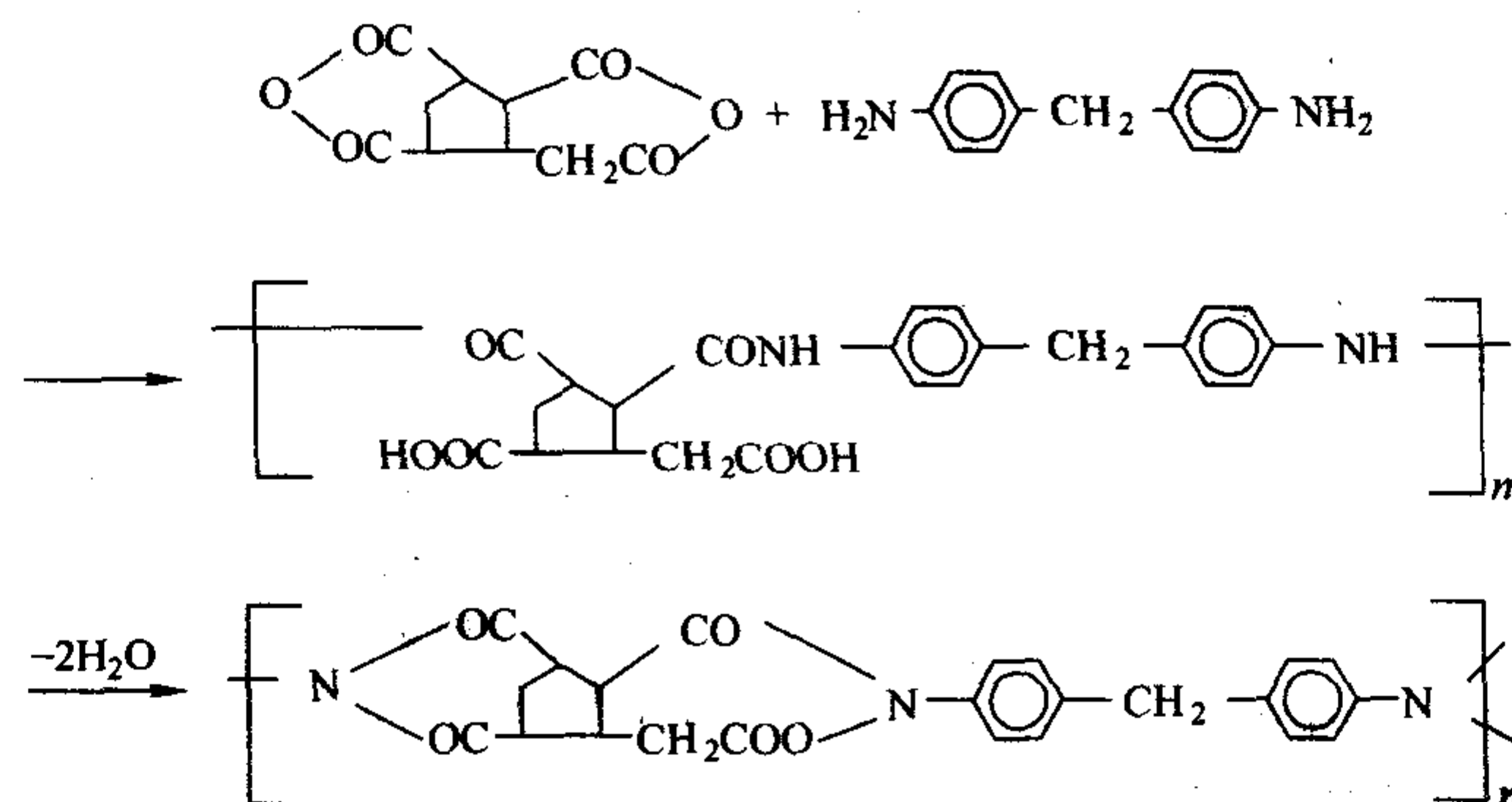


正十四胺、正十八胺等。

预倾角的大小除与聚酰亚胺的分子结构有关外,还与二胺、二酐的结构、添加剂的种类与含量、聚酰胺酸的固含量、摩擦条件、摩擦材料以及基片玻璃的种类等因素有关。

此外,还要求取向膜低带电化,因为在实际应用中取向膜表面带静电,带电量多将会破坏膜的绝缘性,在背光源照

射下会引起画面缺陷。对 TFT-LCD 来说,在摩擦时产生的静电增多会击穿 TFT 阵列,同时要求使用低温取向剂,否则太高的烘烤温度也将引起 TFT 电学性能的变化,因此合成低温取向剂是一个很重要的研究课题,用饱和五元环二酐合成的聚酰胺酸在约 200℃ 下固化,从而保证了 TFT 阵列在烘烤过程中性能不变,具体反应如下



近年来,对光固化取向剂的研究已经取得了一定的进展,如光固化的聚酰亚胺已经在 LCD 器件制造工艺中得到应用。目前,用线性偏振光聚合光敏材料来得到 LCD 用取向层的方法 (LPP) 引起了人们的兴趣,所用原料为对位氟代肉桂酸等,在线性偏振光的照射下,肉桂酸沿一定的方向发生侧链的 [2+2] 光环化反应,引起交联,其实质是利用光线的各向异性,通过光环化反应使肉桂酸分子在空间的分布具有一定的规律,从而引起分子密度的波动,其与液晶分子之间的 Van der Waals 作用或极性相互作用各向异性地传递给液晶分子,使液晶分子在空间有规律的排列,从而达到取向的目的。用这种方法获得的取向膜不需要摩擦,从而简化了 LCD 器件的制造工艺。

提高液晶显示器件的视角是液晶显示技术研究的重要课题之一,近年来人们提出的提高 LCD 视角的方法之一是将 LCD 的像素再分成二个或四个子像素,使子像素处于不同的排列状态 (或有不同的预倾角)。对于处于工作状态的像素而言,其所包含的子像素从某些角度看处于亮态,而另外一些子像素可能处于超出了通常的 LCD 视角的范围。而从更大的视角范围看,这些子像素却处于正常的工作状态,而原先的那些子像素又不能正常工作。由于自补偿作用,人眼将无法分辨出这些子像素,这样从很宽的视角范围来看,有关选定的像素中总有一个子像素处于正常的工作状态,这样就达到了提高视角的目的。将像素分成四个子像素提高视角的效果更好,这就是所谓的 SMD (Super-multidomain) -TN-LCD 的方法,目前人们已经得到了分辨率优于 4 μm 的用 LPP 法制成的 LCD 器件样品。

在液晶显示中,不同的扭曲角要求具有不同的预倾角,预倾角的测量是实现显示的关键技术之一,预倾角的测量方法主要有晶体旋转法 (crystal rotation method)、电容法 (capacitive method) 以及磁零法 (magnetic null method) 等。

晶体旋转法在预倾角较小 (< 8°) 时具有高的精确度;电容法所测条件较为苛刻,所测参数较小的误差均会引起预倾角较大的误差。所加测量电压过大会破坏向列液晶层中光轴的均匀取向,从而降低了测量的精确度;在磁零法中,若采用光学延迟的方法,在 0°~90° 之间均可以得到 0.1° 的精确度,但需要用磁场来排列向列液晶分子,不易实现仪器化。

### 1.7.5 封接材料

在 LCD 器件制造过程中,丝印工序是在玻璃基片的封接区域内丝印上封接材料。在这个过程中,最重要的是如何

得到均匀和精确的盒厚。为了达到这个要求,必须在封接区域和显示区域中使用支撑材料 (spacer)。在这个工艺过程中使用的材料有丝印胶、支撑料 (spacer)、堵口胶及导电胶等。

#### (1) 丝印胶

在已经涂有取向层的二片玻璃中的一片上用丝网印刷技术印上一层粘接材料 (丝印胶),丝印宽度和距显示有效面积的距离为 2~5 mm。其中留有一个或几个开口以便于灌注液晶,开口的宽度约为 12 mm。粘接材料 (丝印胶) 绝不能与液晶材料发生化学作用,同时应有效地将外部的水蒸气和污染物隔开。典型的粘接材料 (丝印胶) 是环氧树脂,一般选择热固化的环氧树脂 (有单组分和双组分二种),这是由于环氧树脂具有如下的特性。

1) 粘接强度高。环氧树脂与玻璃等非金属材料粘接的强度往往超过材料本身的内聚强度,因而有利于防止液晶盒的泄漏、提高显示器件的可靠性,使显示器件能用于可靠性要求高的场合,如军用仪器仪表显示等。

2) 收缩率较小。在含有填料的环氧树脂中,固化时收缩率一般为 1%~2%,热胀系数也较小,有利于减小固化物的内应力以及提高尺寸的稳定性,在 STN 显示中对盒厚的均匀性有很高的要求,环氧树脂的这个特性对提高液晶盒的均匀性特别有利。

3) 优良的耐化学药品性。由于在液晶盒中,液晶与固化后的环氧树脂长期接触,显示器件在长期使用过程中,其功耗电流不会有较大的变化。

4) 电气特性优良。环氧树脂固化后,其电阻率 (体电阻) 一般在  $10^{14} \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$  之间,如使用酸酐类固化剂,一般能得到玻璃化温度高的固化物,有利于提高绝缘性能。

5) 加工和操作方便。环氧树脂可与多种固化剂、改性剂简单混合,配制方便,可以室温固化或加热固化。为便于丝网印刷,可以加入气相  $\text{SiO}_2$  一类的触变剂,因而当胶黏剂静置时,具有较大的黏度,在搅拌或丝网印刷过程中粘度变小,便于印刷,叠合后又有较高的粘度,减少流胶,便于操作。

#### (2) 支撑料 (spacer)

为了控制液晶盒的厚度,在封接材料中应含有支撑料,通常使用切碎的玻璃纤维,它有非常精确的直径,它们的直径比所需要的盒厚稍小一点,其直径分布必须比盒厚的误差小得多。

印刷完封接材料后,经过预烘烤,在有效显示面积区域



内同样使用支撑料，普通 TN 显示液晶盒盒厚大约为 6 ~ 10 μm，控制精度在 0.3 μm 内，STN 显示需要精确地控制盒厚，精度在 ±0.05 ~ 0.1 μm 之间，需要使用性能好的塑性支撑料。常用的支撑料的类型及其性能列于表 9.2-47 中。

表 9.2-47 支撑料的种类和性能

| 项目     | 玻璃纤维 | 塑料 | SiO <sub>2</sub> |
|--------|------|----|------------------|
| 形状     | 圆柱状  | 球状 | 球状               |
| 粒度分布   | ○    | △  | ◎                |
| 强度     | ○    | △  | ○                |
| 对基片的损伤 | ×    | ○  | △                |
| 散布数    | 少    | 多  | 少                |
| 遮光性类型  | ×    | △  | ○                |

注：◎为优良；○为良好；△为一般；×为较差

玻璃纤维一般混在丝印胶中使用，塑料微细弹性球由于具有弹性，能够非常精确地控制盒厚，所以在 STN 显示中得到广泛的应用。如何均匀地喷洒支撑料与支撑料的类型的选择具有同样重要的地位。目前采用的喷洒方法有湿喷和干喷两种。前者将支撑料均匀地分布在溶剂中，支撑料的浓度一般为 1 ~ 2 g/L，以前使用氟利昂作为溶剂，也使用 5% ~ 20% 的乙醇和氟利昂的混合溶剂，由于环境保护的要求，目前使用氟利昂的替代物，将支撑料和溶剂搅拌均匀，在超声波下分散 30 min，玻璃基片放在喷粉机的下方，使溶剂均匀喷出，有些喷粉机内为高温，在支撑料落在基板之前溶剂已经挥发，在玻璃基片上得到均匀分布的支撑料。喷粉机的种类和高度、喷洒时间及支撑料沉降时间等均为要研究的内容。在某些情况下，也可以使用水作为溶剂，此时应使用超纯水作为溶剂，低质量的水将会使玻璃基片上粘有污点。干式分布用气体来分散支撑料，喷粉机的型式多种多样，但主导式样是采用静电排斥的方法，加电场使支撑料带同符号的电荷，由于支撑料的同性相斥使其分散开来，由于不使用溶剂，所以保持了基片表面的清洁度。

由于支撑料的质量直接影响显示器件的质量，所以支撑

料新技术的发展方向主要要解决以下几个问题。

1) 粘接性支撑料。支撑料喷洒在玻璃基片上以后容易移动，它一方面破坏了均匀性，甚至引起盒厚均匀性的变化，另一方面容易损伤取向膜，目前采用热塑性树脂的支撑料，喷洒后的热处理使支撑料固定在基片上。

2) 遮光性支撑料。支撑料是用透明材料组成的，允许光线透过。如果画面是黑的，在支撑料部分将有光通过，对比度下降，要提高对比度考虑使用不透光的黑色支撑料。如果画面是白色的，使用黑色支撑料将使显示器件质量下降，但是与画面是黑色时使用白色支撑料相比，对显示器件质量影响的程度要小得多。

3) 防止支撑料表面对液晶分子取向的扰乱。与其他部分液晶分子的取向相比，支撑料周围液晶分子的取向要发生变化，引起支撑料周围色调的变化，这就是对比度不好的原因，其影响范围达到支撑料直径的 1.5 倍。人们采用使支撑料表面能降低以及使支撑料表面凹凸不平方法来降低支撑料表面对周围液晶分子取向的扰乱，但效果很小。

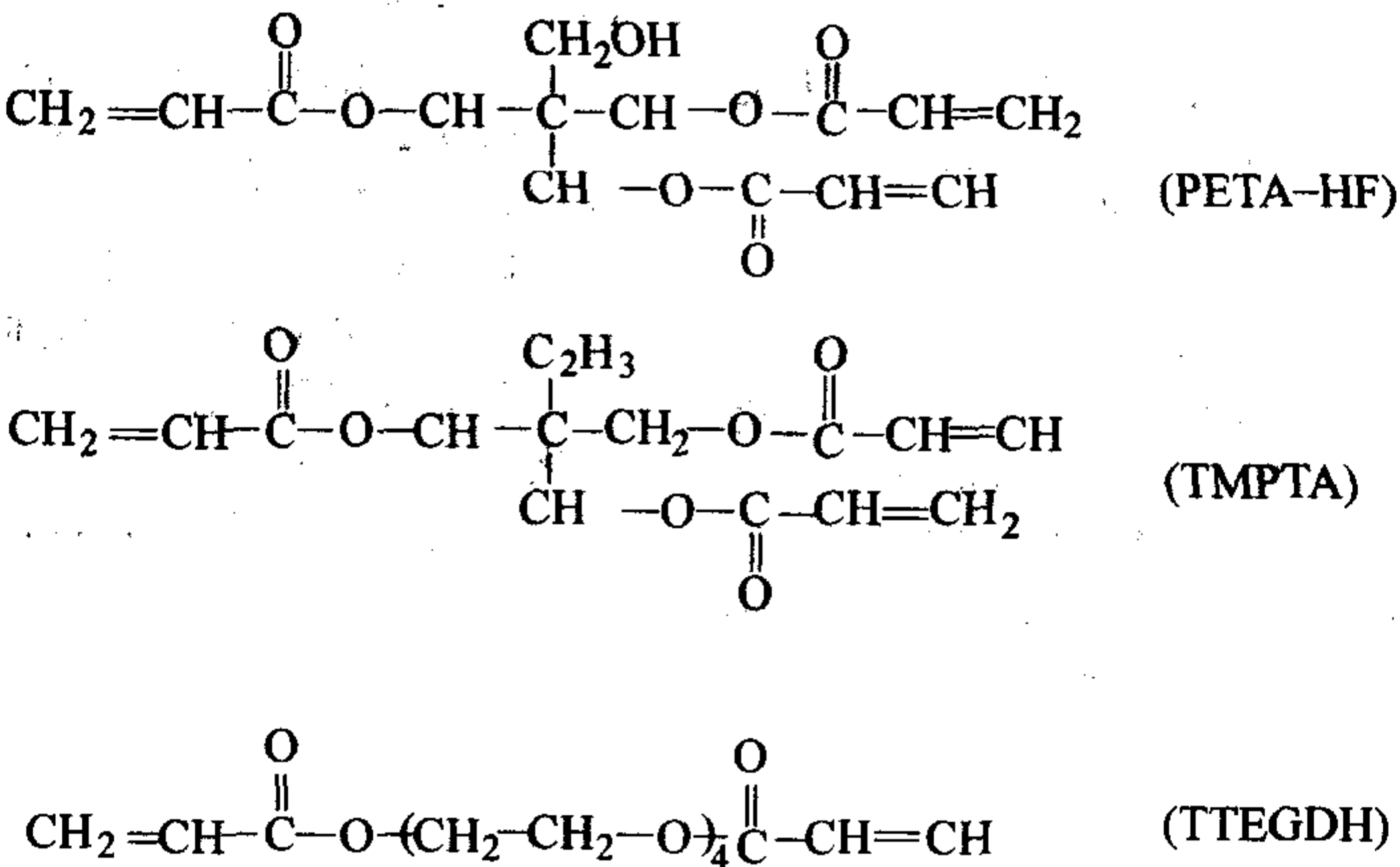
今后研究的重点仍为防止支撑料表面对周围液晶分子取向的扰乱、降低支撑料的不良影响以及减少支撑料的用量。

(3) 堵口胶

在一片玻璃基片上喷上支撑料以后，与另一片印有丝印胶的基片进行贴盒，精确地排列二个玻璃片上的电极图形，以便形成显示像素，在一定温度下烘烤形成空液晶盒，经过切割后，在真空条件下灌注液晶，用堵口胶将灌注口堵上。这种堵口胶同样要求具有高的化学稳定性及防止污染。

常用的堵口材料有室温固化的环氧树脂和紫外光固化的树脂，对于大规模工业化生产来说，室温固化周期较长，而紫外固化树脂只需几秒钟的光照时间。实际使用的紫外固化胶是由多种成分组成的，其主要成分是在紫外光照下反应的不饱和聚合物（由它提供了材料的大多数所要求的特性，如硬度、化学稳定性以及柔韧性等）、反应性稀释剂和光引发剂（photoinitiator）等。

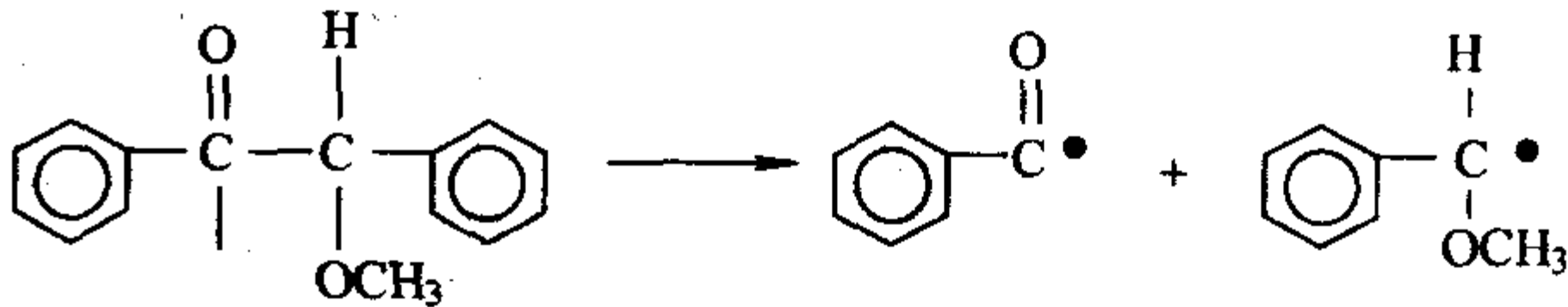
紫外固化聚合物一般为环氧树脂、聚氨酯、聚己酸内酯、聚酯等的衍生物，典型产品有



为了调整含反应性预聚物和聚合物配合料的浓度，使之有效地交联，可适当添加多官能团的单体作为反应性稀释剂，它们对固化物的黏结强度、固化速度有很大的影响。

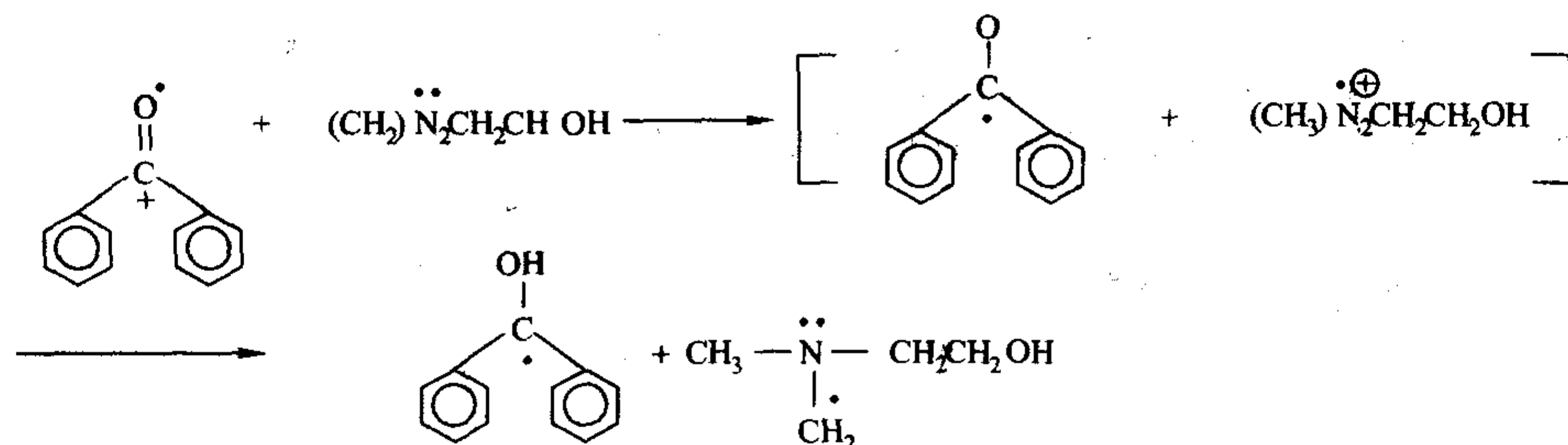
光引发剂是紫外固化胶中一个基本成分，在紫外光辐射的影响下引发聚合反应时，它提供了高能量的自由基，反应机理如下：

1) 光化学激化引发光引发剂，使其均裂成自由基，如：



2) 把光引发剂从基态的单线态激发到激发态的三线态，电子转移到氢原子给予体上，从而产生自由基。





产生的自由基是非常活泼的，它促使光固化胶聚合。

研究表明，使用紫外固化的胶黏剂时，不但固化时间大为缩短，而且也可以获得良好的剥离强度，对热、水的耐久性也好。

由于紫外固化时，紫外光对液晶材料有影响，尤其是 $\Delta n$ 较大的液晶材料，较长时间的照射要损坏液晶材料，对高质量的液晶显示器件不利，解决的方法是尽量缩短光照时间或采用室温固化堵口胶。

生产中使用的封接材料及堵口材料种类很多，它们分别来自不同的生产厂家，因而使用的工艺条件也不相同。不管何种材料，在付诸实际使用时，均应对其各种功能的保持性开展研究，在LCD生产中，一般要进行高温、高湿及冷热冲击试验，经过长期的试验，检查是否有液晶泄漏现象发生、粘接强度是否发生变化、粘接剂的光热稳定性是否变化等（功耗电流的变化在允许范围内），只有满足上述要求后，这种材料才能付诸实际使用。

#### (4) 导电胶（银点胶）

在TN显示器件生产过程中，引出线往往从其中的一个基片引出，因而需要有导电胶将另一片上的电极引至该片上。导电胶是由导电填料、粘接材料及添加剂等组成的，其种类很多。在LCD器件生产中使用的导电胶的粘接材料一般为环氧树脂，它使导电性填料与基材密着，同时又使导电粒子以链锁状连结，从而产生导电性。所加的导电填料为银粉，这是因为银粉的化学性能稳定，而且导电性高。用不同方法制备的银粉对导电性能影响很大，一般使用物理方法制成的扁平状或球状银粉，也可使用化学方法制备的树枝状或鳞片状银粉。

固化前，导电胶中的粘接材料和溶剂中的导电性填料是分别独立存在的，相互间不呈现为连续接触，处于绝缘状态。在固化以后，由于溶剂蒸发和粘接材料固化的结果，导电填料相互间连成链锁状，因而呈现导电性。

银粉与环氧树脂应以适当比例混合，如环氧树脂含量较多，在固化以后银粉不能连接成链锁状，不导电或导电性能不好。如银粉含量太多，那么由环氧树脂决定的涂膜的物理、化学稳定性就会丧失，银粉之间的连结也不牢固，因而导电性能也不稳定。银粉的质量分数一般为70%~90%。银粉的形状不同影响到导电性，鳞片状或树枝状银粉可以形成面接触，因而导电性较球状银粉为好。

#### 1.7.6 偏振片和补偿片（位相差片）

液晶盒制作工艺完成后，在液晶盒两侧按一定方向贴上偏振片。在普通TN显示液晶盒中，偏振轴平行或垂直于摩擦方向。二个偏振方向平行的TN盒是暗型，即黑模式（normally black mode），偏振轴的方向与对应的玻璃基片的摩擦方向平行，在正交偏振片下产生白模式（normally white mode）。在AM-LCD中这二种方式都采用。在垂直视角的要求是非常重要的情况下，采用平行偏振轴的黑模式，在其他情况下，均采用正交偏振轴的白模式。

在STN显示中，在摩擦方上偏振轴的排列是非常复杂的，因为液晶分子有180~270°的扭曲角，最佳偏振方向排

列完全取决于扭曲角。此外，在贴有补偿膜（延迟膜）或补偿盒（延迟盒）的NSTN显示中，偏振轴的排列情况就更复杂了。

#### (1) 偏振片

1) 偏振片的一般特性 普通的线性偏振片把入射光分解成二个相互正交的线性偏振光，其中一个方向的偏振光透过偏振片，另一个方向的偏振光被偏振片吸收或散射。偏振片是利用二色性、双折射、反射、散射等光学现象做成的，现在所用的大部分偏振片是利用了在可见光区的吸收二色性。

偏振片的光学特性用偏光度（P）来表示，积层时的透过率代入式（9.2-10）可以计算出

$$P = [(Y_0 - Y_{90}) / (Y_0 + Y_{90})]^{1/2} \times 100\% \quad (9.2-10)$$

式中， $Y_0$ 是平行透过率； $Y_{90}$ 是正交透过率。

2) 液晶显示用偏振片 液晶显示用偏振片是由PVA滤光片吸附二色性碘化合物或直接染料、经过拉伸使二色性物质定向排列而成，偏振片两侧层压上纤维素薄层使偏振片具有耐久性、机械强度。实际使用的偏振片还加上防止耀光层、增加硬度层及反射层等，制成用途广泛的各种尺寸及轴角度的产品。

偏振片的重要特性是光学特性（高透过率、高偏光度）和可靠性（耐热性、耐湿性）。特别是前者，它是实现液晶显示高亮度、高对比度的重要前提。此外，难以希望大大地改进PVA/碘膜的性能，只能在一定限度范围内使用。

3) 偏振片的光学特性 从原理上说，偏光度的限度（单方向透过率） $Y = 50\%$ ， $P = 100\%$ ，实际上的偏振片，即使是高性能的碘化合物的膜也只能达到 $Y = 45\%$ ， $P = 95\%$ ，与极限值之间仍有相当大的距离，碘系物偏振片的光学特性受染色条件、拉伸条件的影响很大。人们期待着以最优化的方法改进其特性。图9.2-15表示了吸附了碘化物的PVA膜在30℃、60℃的水溶液中湿法拉伸时拉伸倍数与偏光度的关系。在60℃下拉伸要使偏光度（P）达到饱和，必须使用高拉伸倍数，在30℃下，P的变化幅度很大，采用最优优化条件在60℃下高温拉伸有可能得到高性能的偏振片。

4) 偏振片视角特性的改进 把偏振片放在光轴以外并

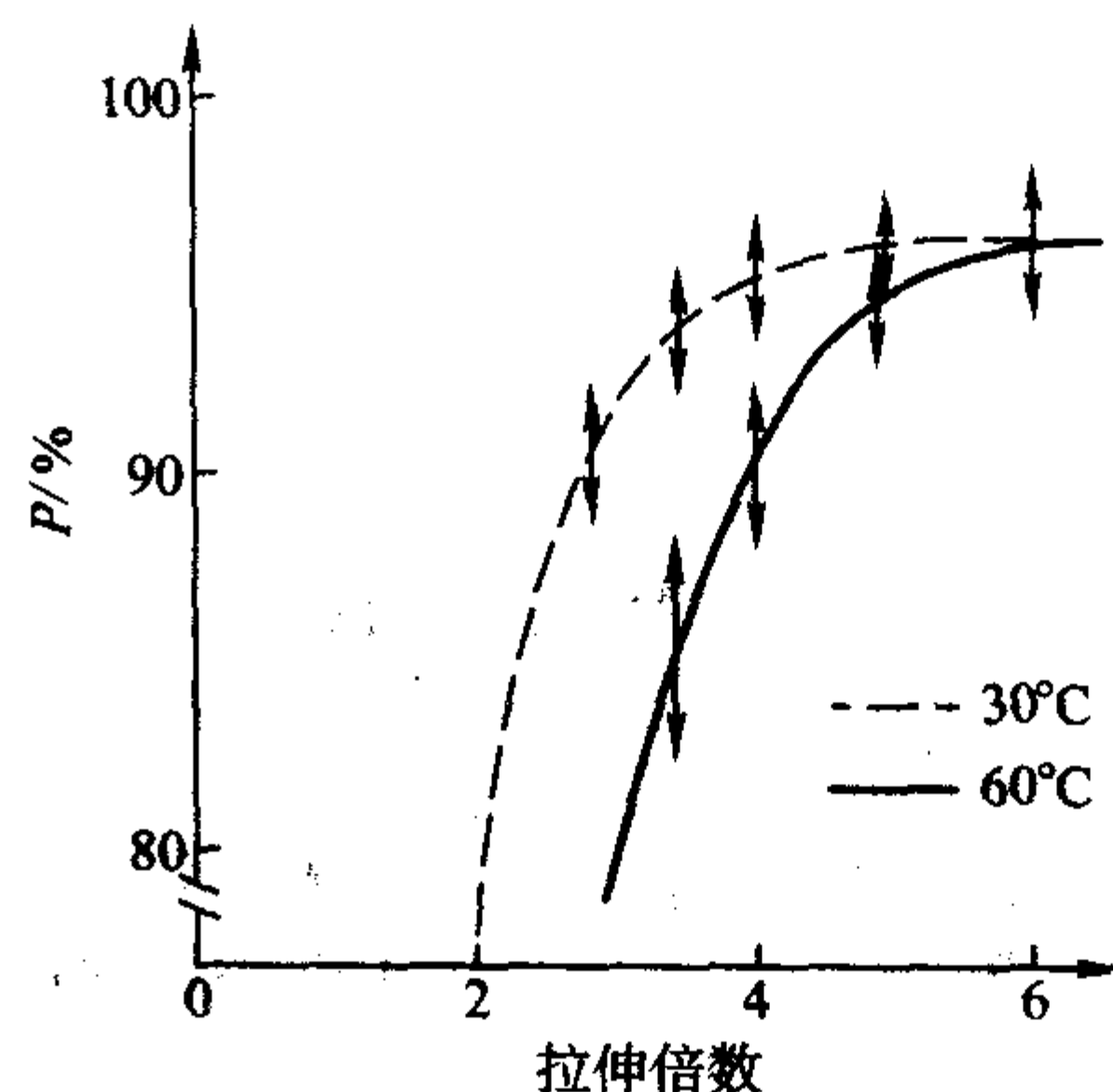


图9.2-15 PVA偏振片的偏光度与拉伸条件的关系



成倾斜状态下观察,从表面上看,透过轴发生移动,研究表明:当在液晶显示器件上发生这种现象时,对视角的降低有很大的影响。从总体上改进液晶显示器件的视角特性是一个非常复杂的问题,下面仅讨论改进偏振片视角特性的问题。

把偏振片放在正交尼科尔棱镜之间,改变方位角、仰角来研究光的透过特性,偏振片成 $45^\circ$ 倾斜时发生的透光最显著。图9.2-16a是仰角为 $60^\circ$ 时的结果,在整个波长范围内透光约为3% (正面透光为0.01%),考虑用 $\lambda/2$ 波片使偏光轴旋转来补偿偏光轴的变化。图9.2-16b、c为日东电工制造的补偿片和偏振片的光轴一致时插入尼科尔棱镜时的结果。由图可见,二种情况下的补偿效果是不同的,利用这种现象可望改进液晶显示器件的视角特性。

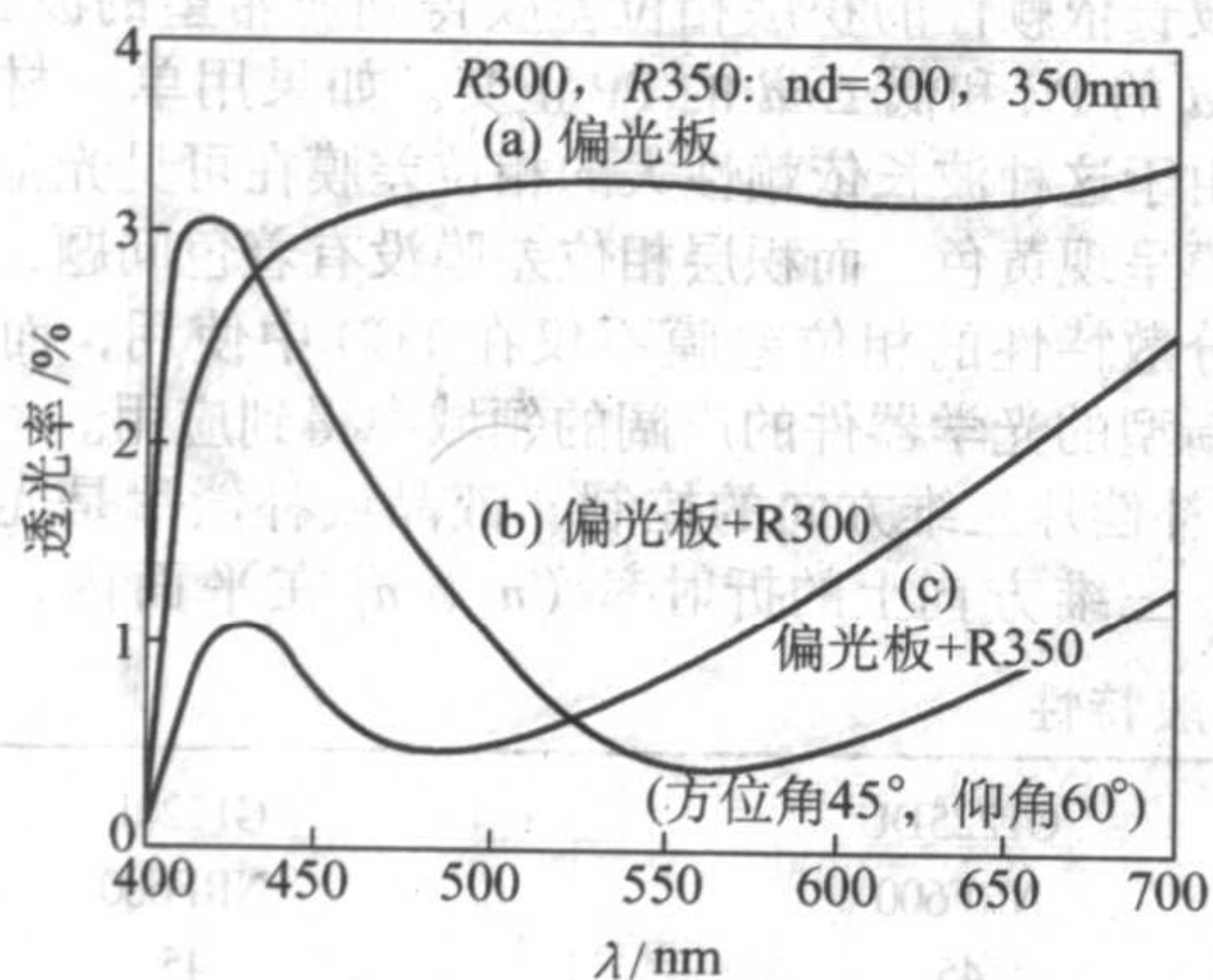


图9.2-16 补偿片用偏振片视角特性的改进  
(方位角 $45^\circ$ , 仰角 $60^\circ$ )

为了得到高的对比度,即在正交偏振轴下有足够高的光遮挡,需要高偏振度,但同时降低了光透过率,这种偏振片非常适用于透射型AM-LCD,可以在背光源作用下实现高质量的图像。另一方面,对于反射型LCD来说,为了在LCD屏(LCD panel)上得到可视的亮度,高透过率的偏振片比偏振度更重要。此外,偏振片的透过率还与波长有关,损坏液晶材料的紫外光不透过液晶盒,在可见光波长范围内,白光的总透过率为35%~50%,其中包括干涉下的反射损失,图9.2-17为塑料膜偏振片的透光特性与波长的关系。由图可见,B的偏振活性比A强。

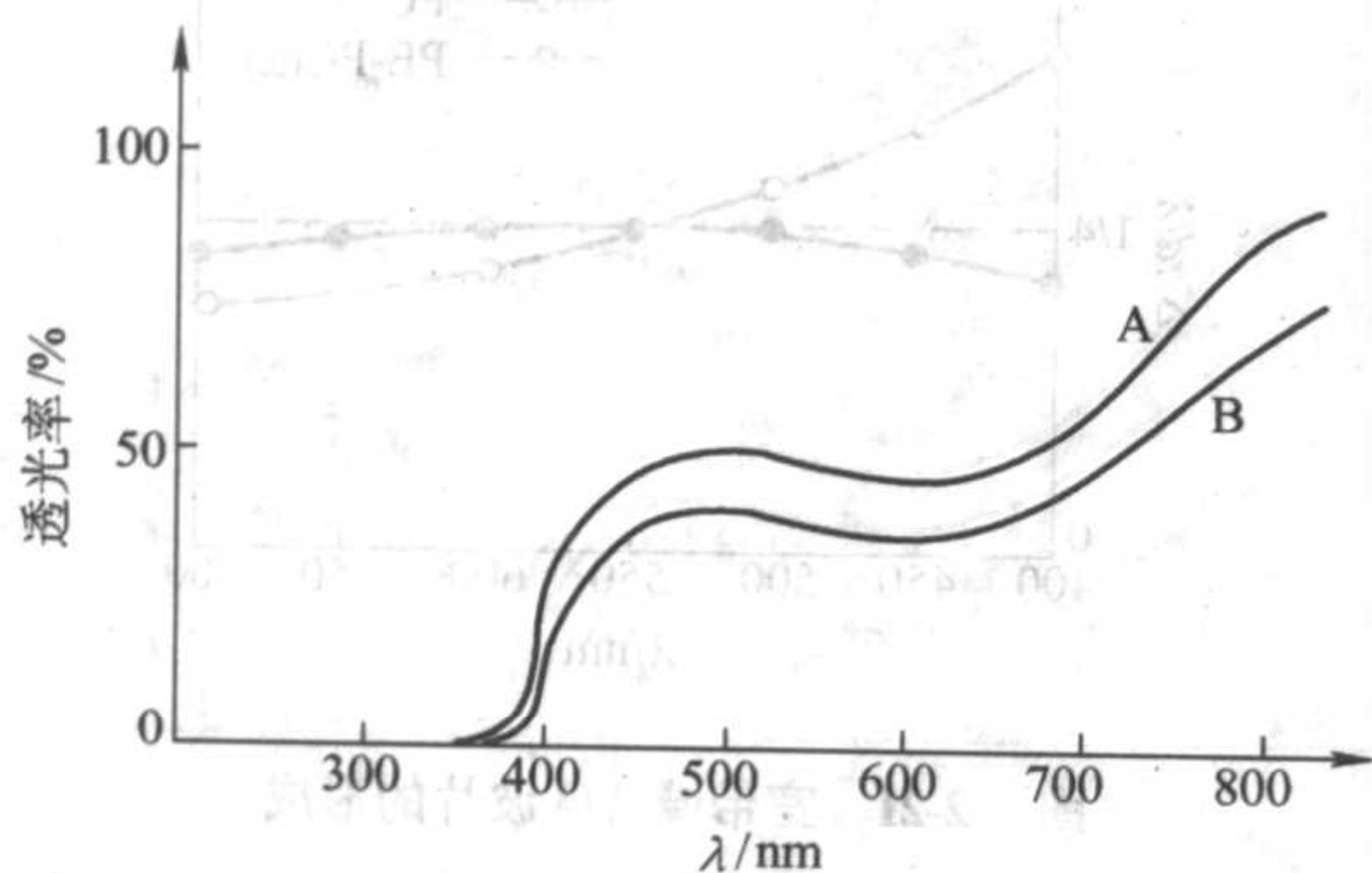


图9.2-17 塑料膜偏振片的透光特性与波长的关系

## (2) 补偿片(位相差片)

1) 补偿片的补偿原理 STN显示利用了液晶材料的双折射,所以显示是有颜色的,因而可视性较差,彩色化也有一定的困难,为满足STN显示的需要,开发补偿片是很重要的技术开发工作。补偿片使从STN显示器件出来的各种波长的椭圆偏振光变成方位角大致一致的线性偏振光,实现了黑白STN显示,它是代替了以前用一个STN液晶盒作为补偿

盒的方法,使LCD薄型化、轻量化的一种基本材料。图9.2-18以DSTN-LCD为例说明补偿片的补偿原理。

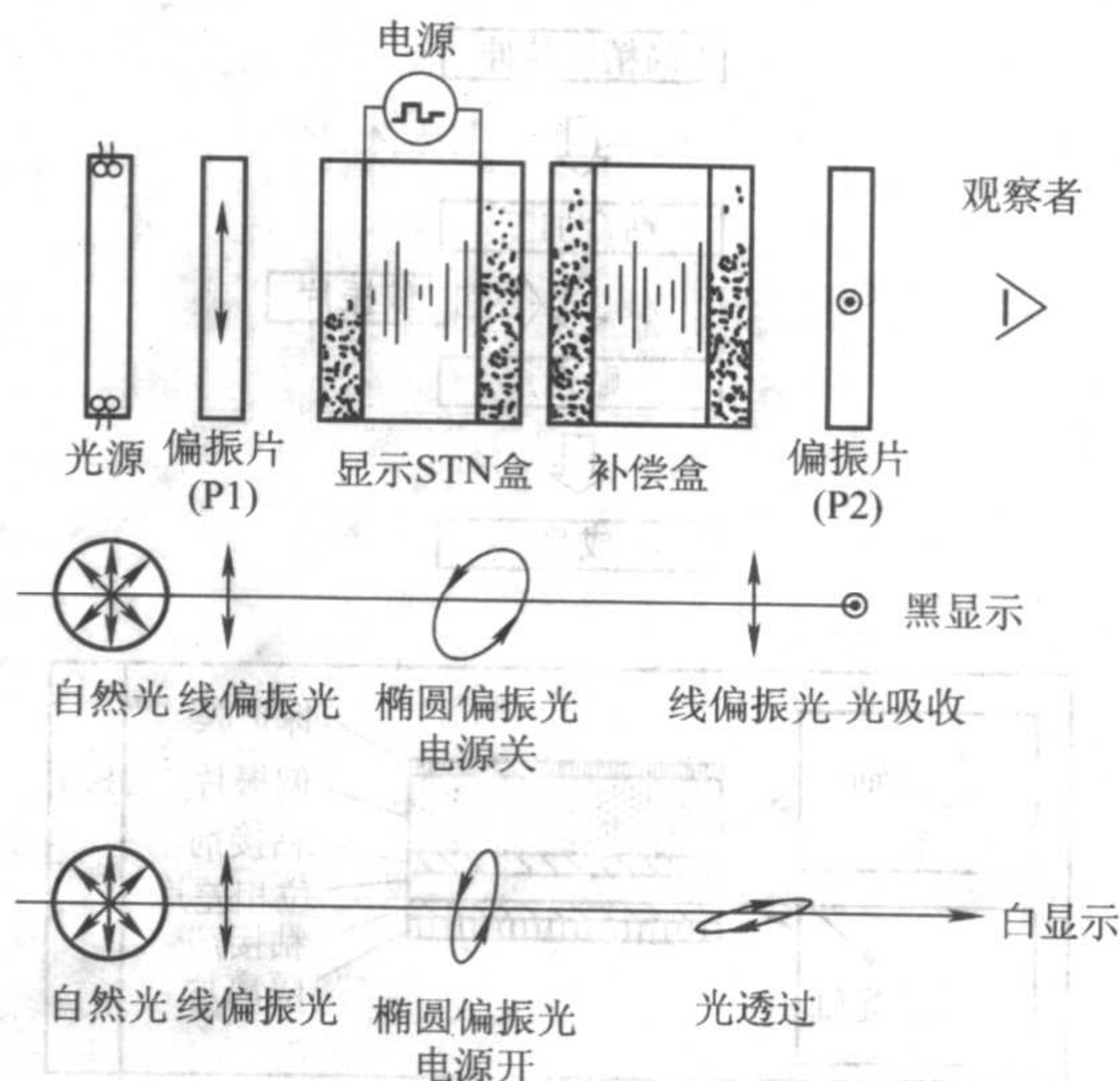


图9.2-18 DSTN-LCD的构成及工作原理

从背光源(冷阴极管、EL等)发出的光通过偏振片P1时变成线性偏振光,在通过显示用STN盒时,由于液晶层的双折射和旋光性变成椭圆偏振光,由于光的波长不同,因而椭圆偏振光的椭圆率、方位角不同,在显示用STN盒后设置偏振片的STN-LCD中,透过光强度的变化使显示带有颜色。图9.2-18中,显示用STN盒后配置了补偿盒,补偿盒后再配置偏振片P2。补偿盒相对于显示盒来说,位相差( $\Delta nd$ )相等,但液晶分子的扭曲方向相反。驱动电源关时,通过显示用STN盒的各种波长的椭圆偏振光由于对称的补偿盒的光学补偿效果,变成了方位角一致的线性偏振光,偏振片P2的设置方向与这个线性偏振光垂直,因而全波长的光均被P2遮住,得到黑显示。当驱动电源开时,显示用STN盒内液晶分子排列发生变化,与补偿盒之间的补偿关系不再成立,各个波长光的透过率一定,通过设定两个盒的 $\Delta nd$ 可以得到白显示。

用补偿片代替补偿液晶盒时,由于拉伸的高分子膜与STN盒不同,没有旋光性,即在FSTN-LCD的光学补偿中,完全补偿STN盒的双折射和旋光性是不可能的,只能通过双折射的组合近似地补偿,所以在设计中必须考虑膜的 $\Delta nd$ 及轴角度的积层。

一般的补偿片是由透明的聚碳酸酯(PC)薄膜经过定向拉伸得到均匀的双折射的光学薄膜,补偿片的制造工艺及结构如图9.2-19所示。

补偿片的位相差是由拉伸得到的膜厚 $d$ 与 $\Delta n$ 乘积 $\Delta nd$ 表示的,要实现良好的黑白显示, $\Delta nd$ 要均匀,因而必须保持 $d$ 的高精度,通常 $\Delta nd$ 为300~600 nm,精度为 $\pm 10$  nm,贴盒角度精度为 $\pm 1^\circ$ 。表9.2-48为椭圆偏振片的一般特性。

补偿片不仅提高STN-LCD可视性的基本材料,在TFT-LCD中也用来进行色补偿以改进视角特性,是高质量LCD成为可能的不可缺少的材料。补偿片的光学特性、 $\Delta nd$ 与波长的关系以及三维特性对提高补偿功能是非常重要的因素。

2) 补偿片与补偿关系的控制及应用 图9.2-20表示了各种材料拉伸膜的 $\Delta nd$ 与波长特性的关系,由图可见各种材料的波长特性是不同的, $\pi$ 电子多的材料拉伸膜波长特性曲线倾斜大,PVA的波长特性曲线较平坦,表示相位偏差的 $\Delta nd/\lambda$ 在短波方向大。人们研究了何种材料其波长特性好、



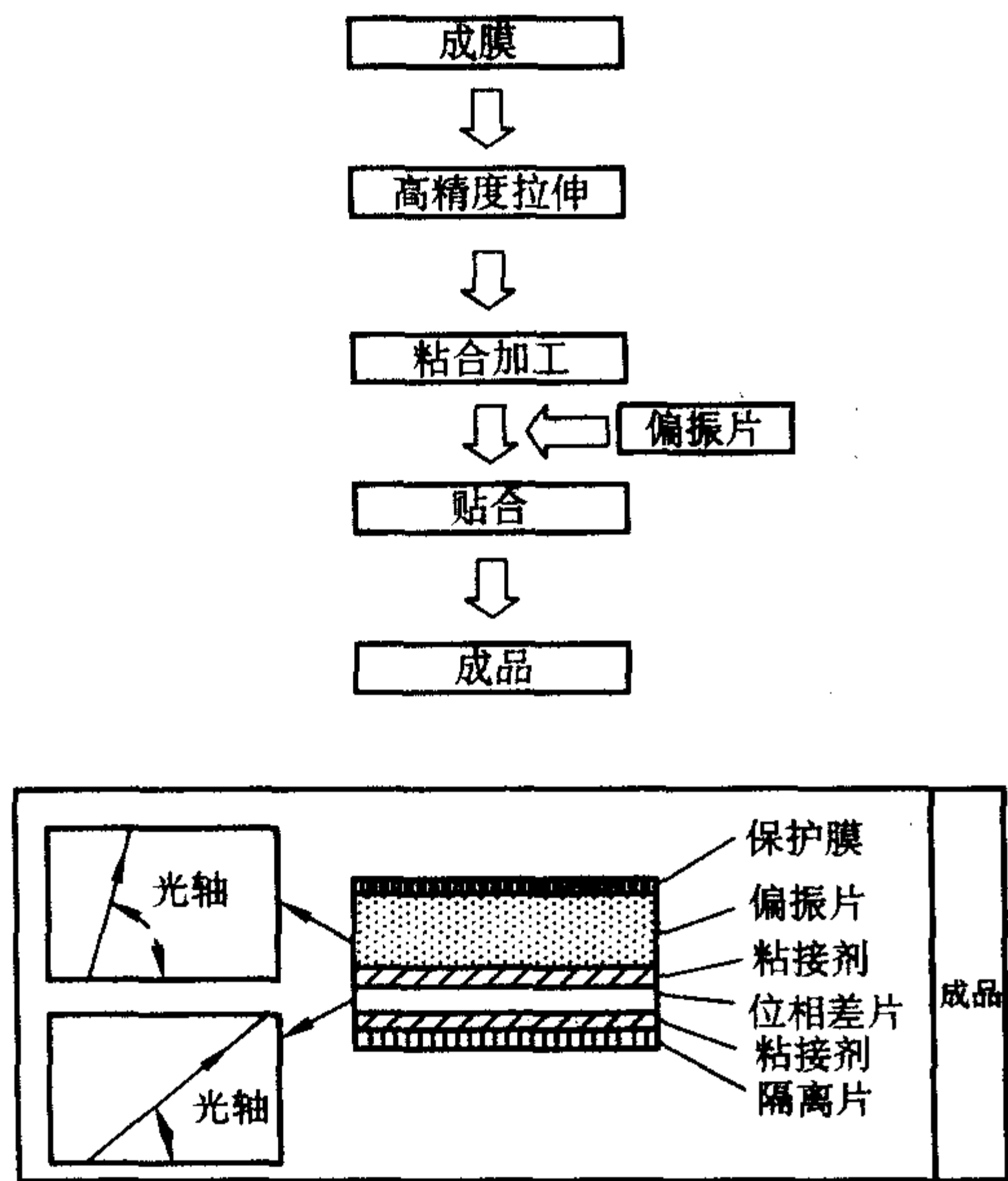


图 9.2-19 补偿片的制造工艺及结构

可用作 STN-LCD 的补偿片，利用最优化积层条件、采用特定的材料得到相同的补偿效果。利用相位差加成性的方法控制相位差的补偿关系，图 9.2-21 表明了利用相位差加形成宽带域波长膜的方法，对宽带域波长膜来说，要求在可见光范围内  $\Delta nd/\lambda$  不变。PP (polypropylene, 聚丙烯) 与 PC (聚碳酸酯) 相减积层的结果 (利用光轴正交时  $\Delta nd$  的差)，PP 是波长分散特性曲线变化平坦的材料，而 PC 则较陡，高  $\Delta nd$  的 PP 与低  $\Delta nd$  的 PC 正交积成得到了宽带域波长膜。具体地说，设定在 550 nm 的相位差下，PP: 530 nm, PC: 393 nm, 得到了宽带域的  $\lambda/4$  波片。这种宽带域  $\lambda/4$  波片与偏振片组合用以防止圆偏振光的反射，在整个可见光波长范围内遮光，使原来的圆偏振光反射青色光的现象消失。

普通的高分子膜与宽带域波长膜是不同的，但可以通过调整大波长依赖性的积层相位差膜得到所希望的波长特性，如高  $\Delta nd$  的 PC 和低  $\Delta nd$  的 PP 正交。如果用单一材料组成的膜，由于这种波长依赖性大的相位差膜在可见光范围内有吸收，膜呈现黄色，而积层相位差膜没有着色问题，这种调整波长分散特性的相位差膜不仅在 LCD 中使用，而且还期待着在新型的光学器件的广阔的领域中得到应用。

3) 补偿片三维方向的控制 液晶或补偿片是光学各向异性的，三维方向上的折射率 ( $n_x$ 、 $n_y$  在平面内， $n_z$  垂直

表 9.2-48 椭圆偏振片的一般特性

| 构成   | 偏振片<br>补偿片<br>交叉角度/ (°)                                    | F1225DU<br>NRF300<br>45                   | G1225DU<br>NRF600<br>45                  | G1220U<br>NRF600<br>45               |
|------|--|---|--|--------------------------------------|
| 光学特性 | 透过率/%<br>色调 (a) (NBS)<br>色调 (b) (NBS)<br>偏光度/%<br>位相差/nm   | 44.0<br>-0.7<br>-1.2<br>95.1<br>300       | 43.5<br>-1.0<br>1.0<br>99.6<br>603       | 41.5<br>-1.0<br>3.5<br>99.9<br>600   |
| 可靠性  | 40℃/90% RH/500h<br>60℃/90% RH/500h<br>70℃/500h<br>80℃/500h | 发泡、不脱落<br>发泡、不脱落、脱色<br>发泡、不脱落<br>微小发泡、不脱落 | 发泡、不脱落<br>发泡、不脱落<br>微小发泡、不脱落<br>微小发泡、不脱落 | 发泡、不脱落<br>发泡、不脱落<br>发泡、不脱落<br>发泡、不脱落 |

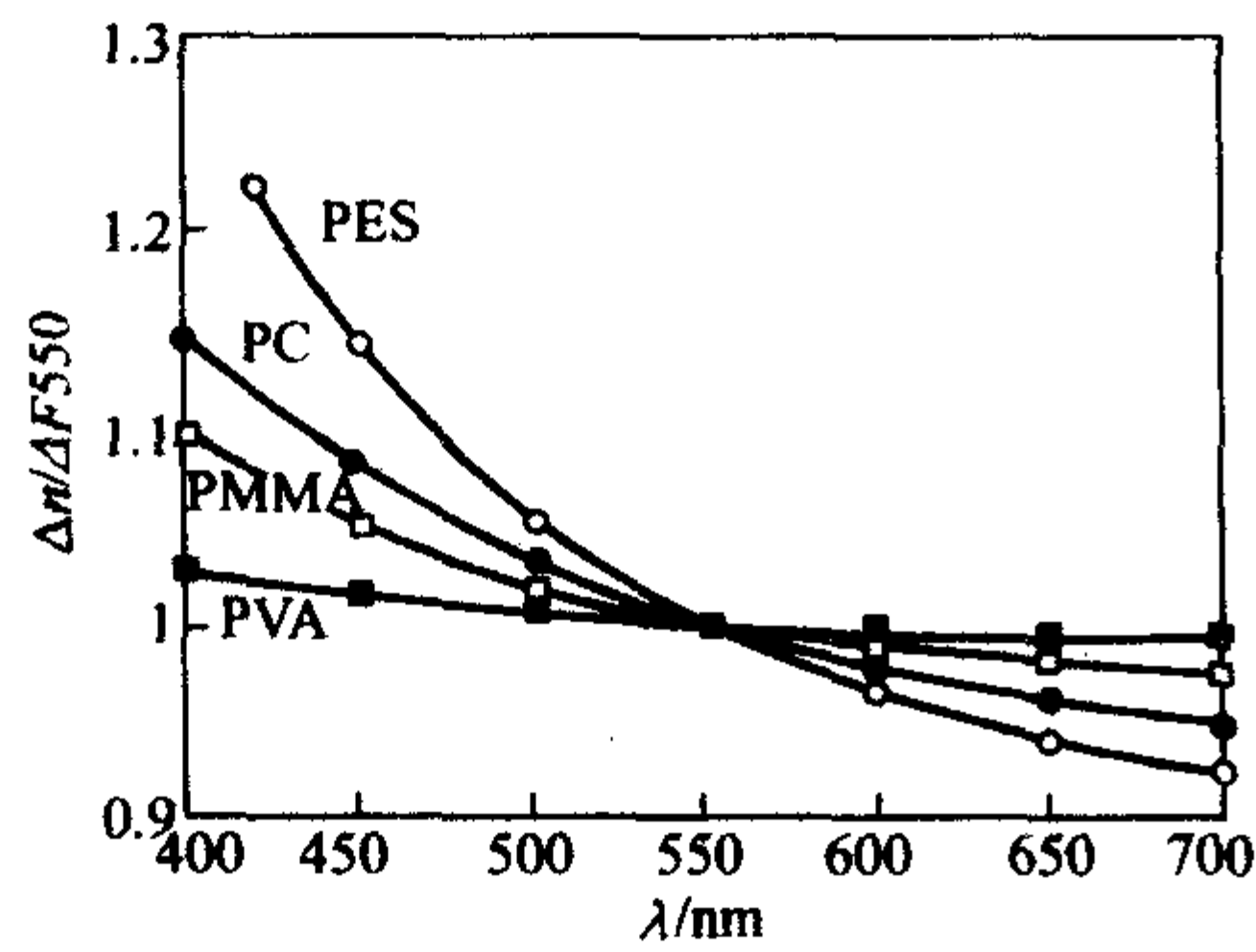


图 9.2-20 各种拉伸膜相位差的波长特性  
(PES: 聚砜, PC: 聚碳酸酯, PVA: 聚乙烯醇, PMMA: 聚甲基丙烯酸甲酯)

于该平面)是不一样的，观察方向 (视角) 上的相位差不同。在 LCD 中，可望用相位差膜来补偿液晶显示器件视角的变化。

为了简单起见，以下只讨论相位差膜的单一体系。在一般的 STN-LCD 中，相位差膜本身的视角特性大大地影响了整体的视角特性，为了较理想地改进相位差膜的视角特性，折射率应满足下式的要求。

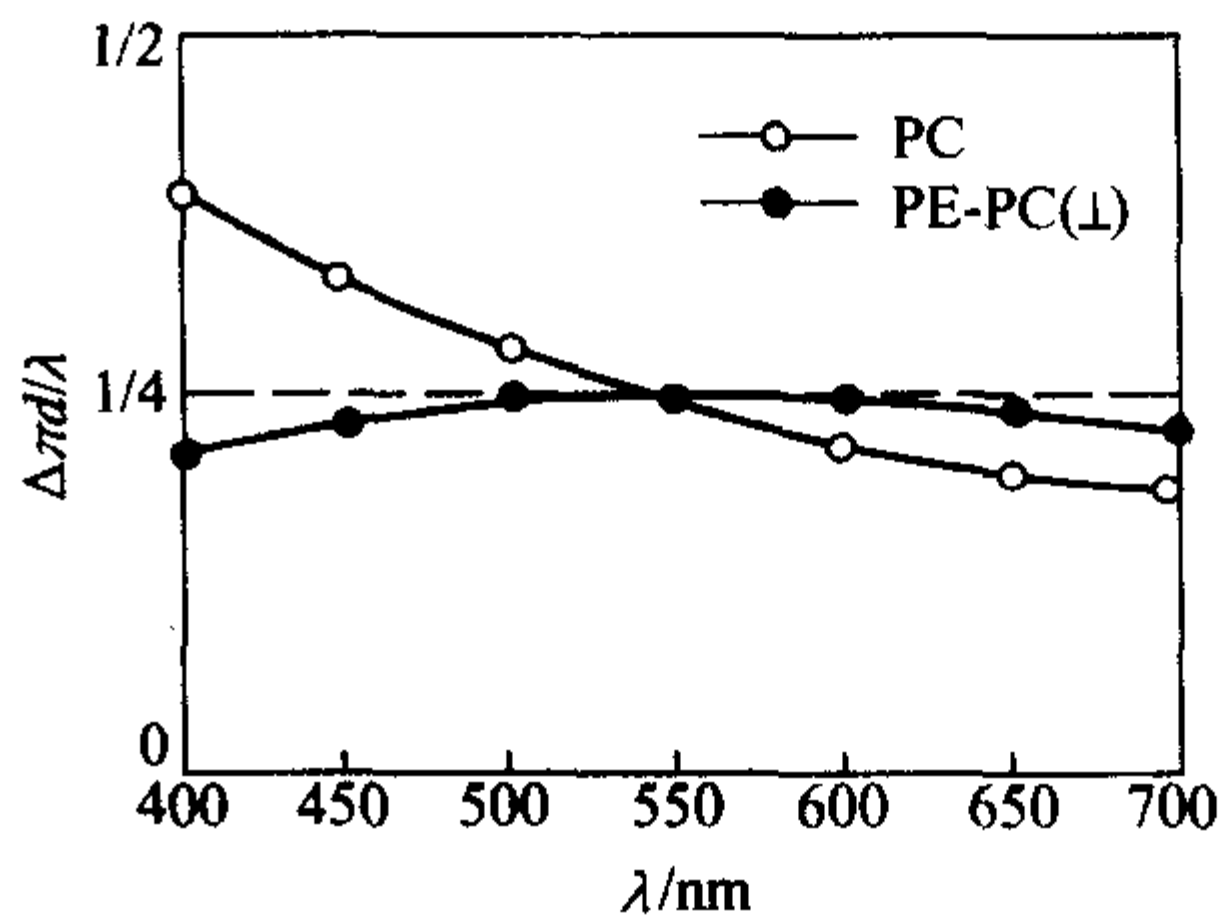


图 9.2-21 宽带域  $\lambda/4$  波片的形成

$$(n_x + n_y) / 2 = n_z \tag{9.2-11}$$

为了得到这个关系式，考虑采用以下两种方法：

- ① 拉伸双折射正和负的材料，积层成膜。
- ② 沿  $z$  轴方向拉伸膜得到定向排列。

以下侧重讨论方法一得到的结果，一般高分子材料的双折射是正的，负双折射的材料只限聚苯乙烯 (Pst)、聚甲基丙烯酸甲酯及其衍生物 (见表 9.2-49)。所以使用正  $\Delta n$  的 PC 和负  $\Delta n$  的 Pst 材料作积层膜。

图 9.2-22 表示了单轴拉伸得到的 PC、Pst 材料的视角特



表 9.2-49 各种高分子材料的  $\Delta n$

| 材料名称            | $\Delta n$ |
|-----------------|------------|
| 聚氧化苯撑 (PPO)     | 0.21       |
| 聚碳酸酯 (PC)       | 0.106      |
| 聚乙烯对苯二酸酯        | 0.105      |
| 聚乙烯             | 0.044      |
| 聚氯乙烯            | 0.027      |
| 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) | -0.004 3   |
| 聚苯乙烯 (PST)      | -0.10      |

性，两膜为相加积层（利用相位差的和），总的相位差为 500 nm，材料的迟相轴（折射率最大的方向 - PC 的拉伸方向）倾斜时，相位差的测定结果如图 9.2-22 所示。按图中所示的比例调节 PC、Pst 的  $\Delta nd$ 。由图可见，单组分膜（100% 或 0%）时，相位差曲线的倾斜变化很大，在 40° 时其变化已接近 10%，在积层膜体系中，正  $\Delta n$  和负  $\Delta n$  膜的倾斜特性相互抵消，因而相位差的变化减小，在 50%/50% 时视角变化消失，利用积层法可设计有任意视角特性的相位差膜。

图 9.2-23 表示了这种积层相位差膜在所有方向上视角特性的测定结果。将总的相位差调节为 650 nm，图示为与任意方向均成 30° 倾斜时测定的相位差，当 PC 单独使用并向迟相轴（ $n_s$ ）方向倾斜时， $\Delta nd$  变化最小，向进相轴（ $n_f$ ）方向倾斜时， $\Delta nd$  变化最大，在 50/50 积层体系中，各个方向的相位差维持不变。

因此，调节相位差膜的三维特性在相位差膜和 LCD 视角特性改进中处于十分重要的地位。利用方法二来调节单组分膜的三维特性则是今后研究制造相位差膜的主导方向。

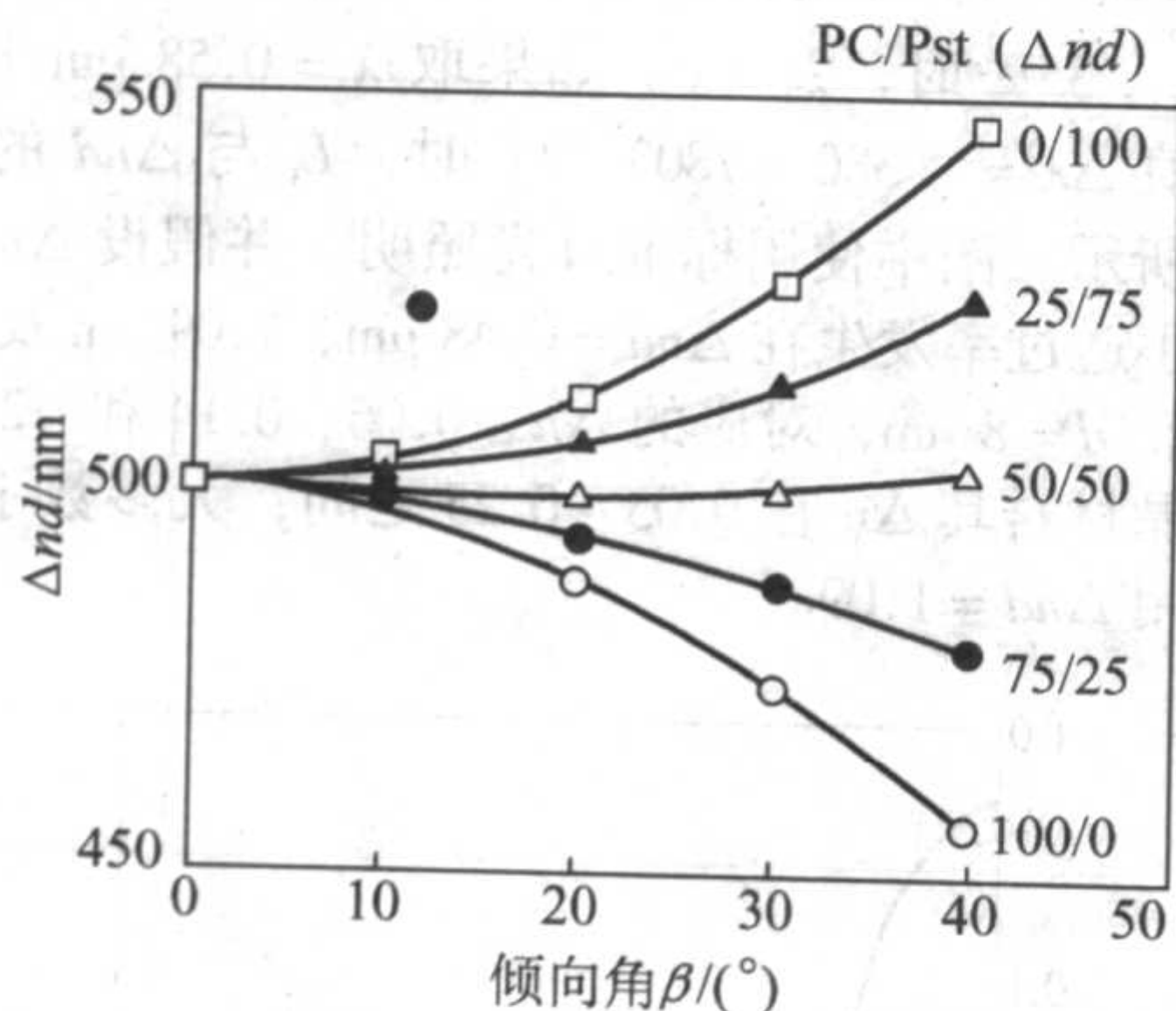


图 9.2-22 PC、Pst 积层相位差膜的视角特性

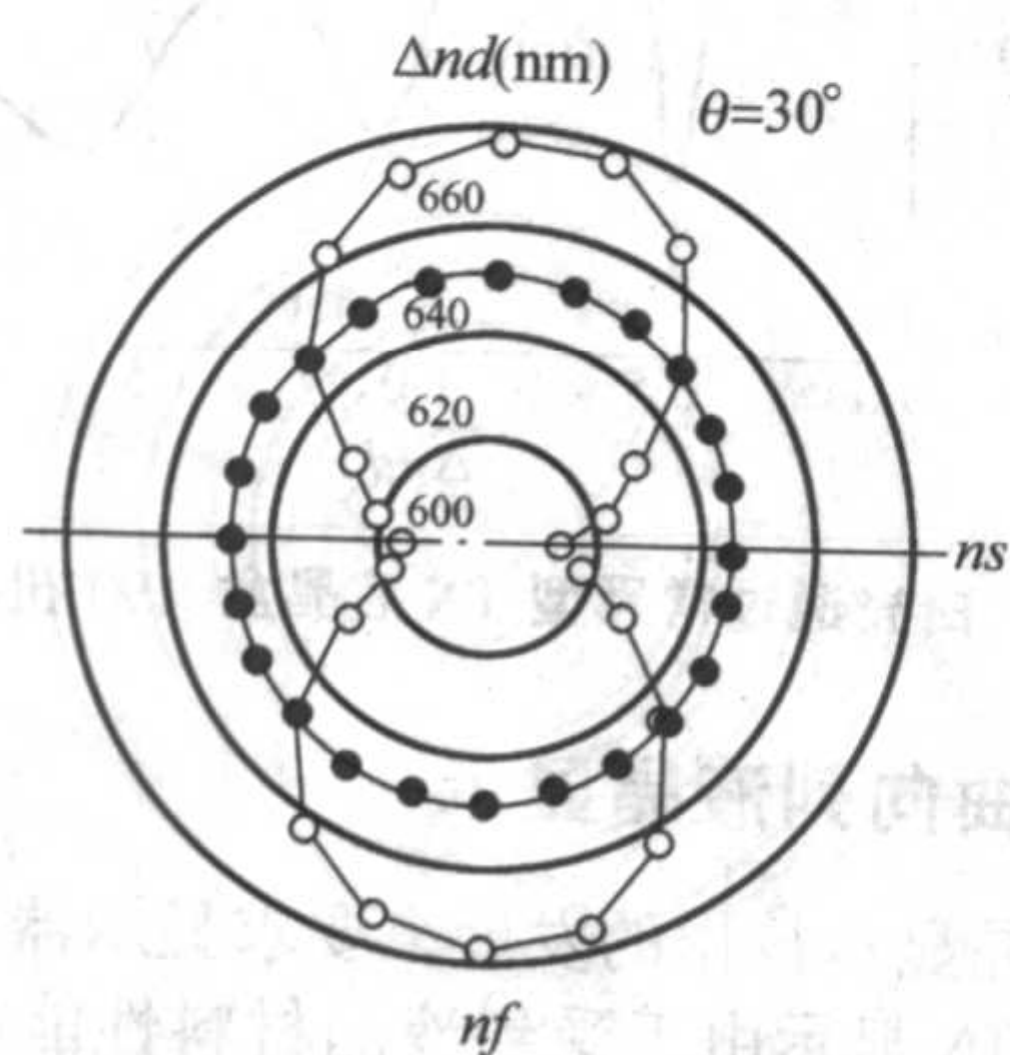


图 9.2-23 积层相位差膜的全方位视角特性  
—○— PC; —●— PC/Pst = 50/50

## 2 液晶显示的基本原理

液晶显示的模式很多，目前已经形成大规模工业化生产的显示模式主要有扭曲向列液晶显示（twisted nematic liquid crystal display, TN-LCD）、超扭曲向列液晶显示（super twisted nematic liquid crystal display, STN-LCD）及薄膜晶体管（thin film of transistor）扭曲向列液晶显示（TFT-TN-LCD 或 TFT-LCD），这些显示器件在手表、计算器、仪器仪表显示、计算机终端显示以及液晶电视等中得到了广泛的应用。此外，宾主型液晶显示（guest host liquid crystal display, GH-LCD）、胆甾-向列相变型液晶显示（cholesteric-nematic phase change liquid crystal display）等显示模式也已形成一定的生产规模，并在某些仪器仪表显示中得到应用。铁电液晶显示（ferroelectric liquid crystal display-FLCD）、聚合物散射型液晶显示（polymer dispersed liquid crystal display）以及双稳态液晶显示（bistable liquid crystal display）等显示技术的研究已经取得了重大进展，在突破某些关键技术以后，有望在液晶显示领域中占有一席之地。

### 2.1 扭曲向列液晶显示

TN 显示的显示原理如图 9.2-24 所示。

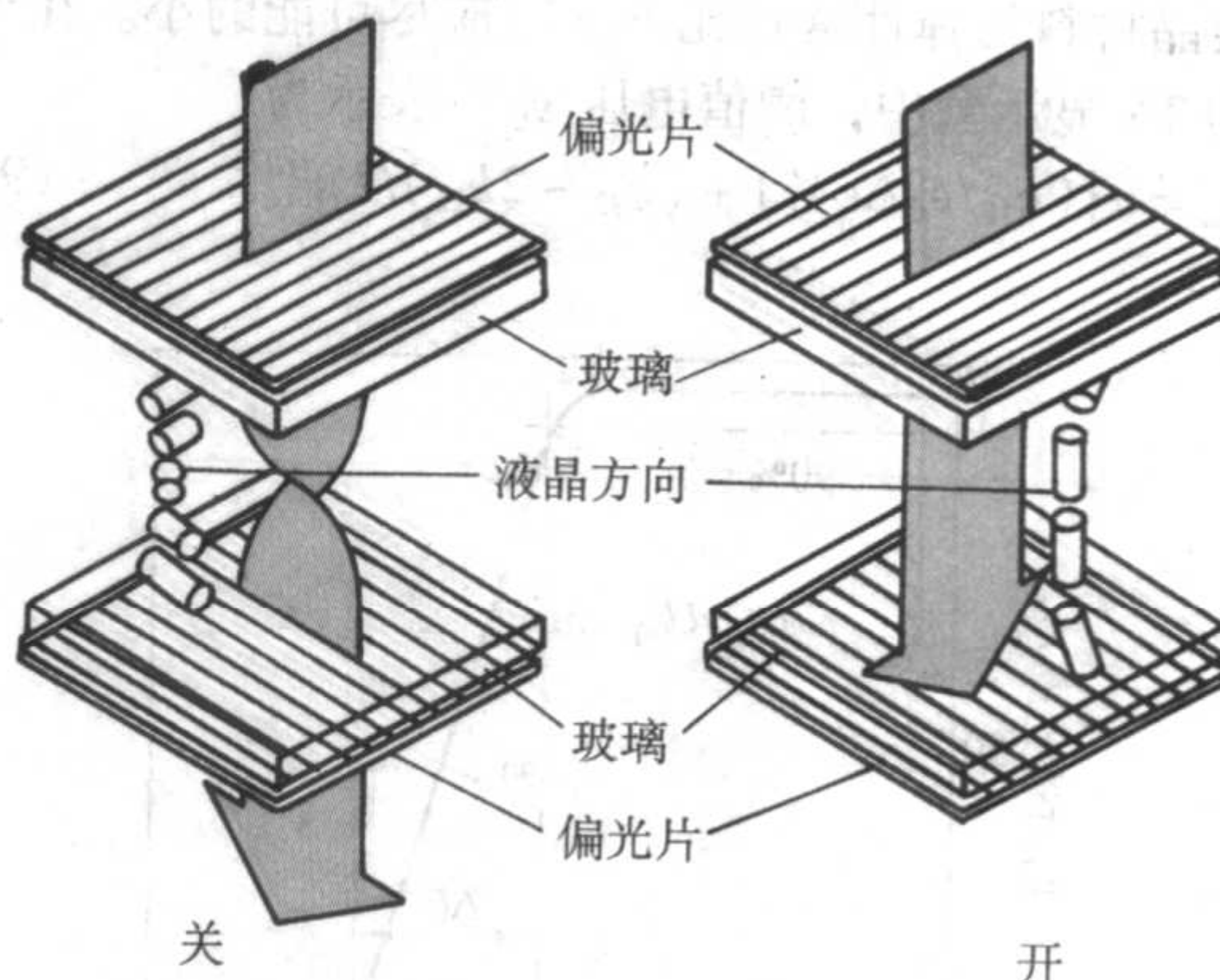


图 9.2-24 TN 液晶显示的显示原理图

液晶盒中上、下二个基片的摩擦方向相差 90°，当自然光通过上偏振片后变成与偏振片偏振方向一致的线偏振光，同时也与基片附近的液晶分子（长轴）（ $\Delta\epsilon > 0$ ）排列方向一致，当光线进入液晶层后，由于液晶分子的双折射，线偏振光分解成  $o$  光和  $e$  光，其相位相同但速度不同，因而在任一瞬间  $o$  光和  $e$  光合成的结果使偏振光的振动方向发生了变化，随着光依次通过液晶层，逐渐被扭曲了，由于 TN 液晶显示液晶盒边界条件（摩擦方向）的限制，当光线达到下偏振片时其光轴振动方向正好被扭曲了 90°，与下偏振片的偏振轴方向一致，从而通过下偏振片，为亮场。当加上电场后，液晶分子（ $\Delta\epsilon > 0$ ）在电场作用下随电场取向，扭曲结构消失，经过上偏振片的线性偏振光进入液晶层后不再旋转，因而不能通过下偏振片，为暗场。这种由电场感应发生的转变称为 Freedericksz 转变（Freedericksz Transition）。

这种排列方式的 TN 液晶显示盒，因为不加电场时显示是亮的，因而称为白模式（normally white mode）。在下偏振片上加上反射片，就是手表、计算器所采用的显示方式，这种显示方式的电光响应曲线如图 9.2-25 所示。这种正显示 TN 液晶盒的阈值锐度（陡度） $\gamma$  定义为： $\gamma = v_{10}/v_{90}$ ，其透光率在宽频率范围内与外加电压的方均根值有关。



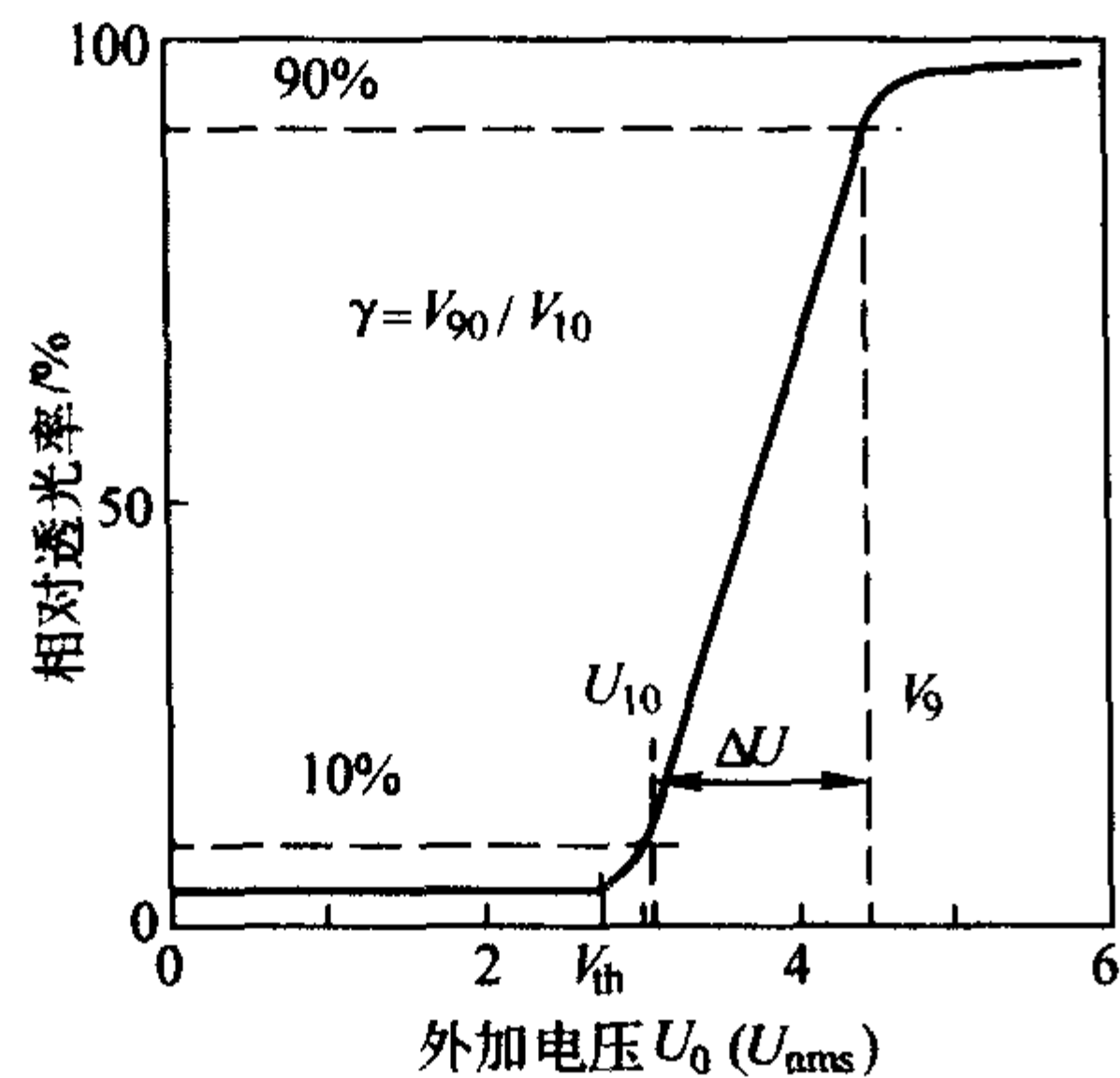


图 9.2-25 正显示 (normally white mode) TN 液晶盒的电光响应曲线

图 9.2-26 为负显示 (normally black mode) TN 液晶盒的电光响应曲线, 当环境温度上升时, 图 9.2-26 中的特性曲线就会向左方移动 (温度每上升  $1^{\circ}\text{C}$ , 左移约百分之零点几), 即温度升高时, 阈值电压变低了, 其原因是在高温下液晶材料的弹性常数变小所引起的。阈值锐度用  $\gamma = v_{90}/v_{10}$  表示, 在典型的 TN 液晶盒中  $\gamma < 1.3$ 。为了获得陡的阈值特性, 液晶材料的弹性常数比  $k_{33}/k_{11}$  应尽可能的小。在预倾角为  $0^{\circ}$  的 TN 显示盒中, 阈值电压  $v_{th}$  可表示为

$$v_{th} = \pi \left\{ (k_{11}/\epsilon_0 \Delta\epsilon) [1 + (k_{33} - 2k_{22})/k_{11}] \right\}^{1/2} \quad (9.2-11)$$

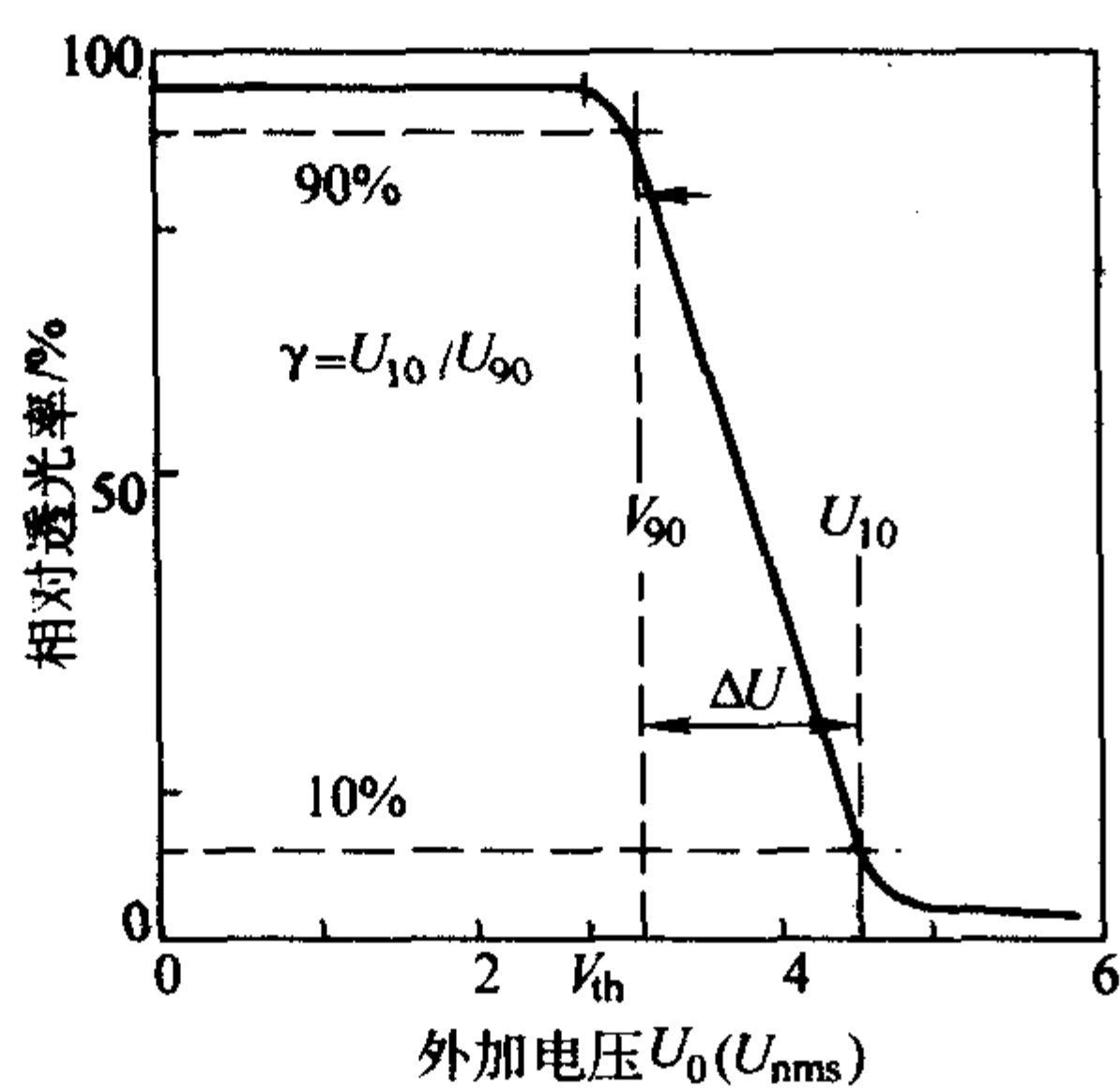


图 9.2-26 负显示 (normally black mode) TN 液晶盒的电光响应曲线

液晶盒的响应特性曲线如图 9.2-27 所示。它的动态特性是由延迟时间 ( $\tau_d$ )、上升时间 ( $\tau_r$ ) 及下降时间 ( $\tau_f$ ) 表示的。 $\tau_d$  是指脉冲开始到透光率达到 10% 的时间,  $\tau_r$  是指透光率从 10% 到 90% 的时间,  $\tau_f$  是指透光率从 90% 下降到 10% 的时间。上升时间与加到液晶盒上的电压成反比,

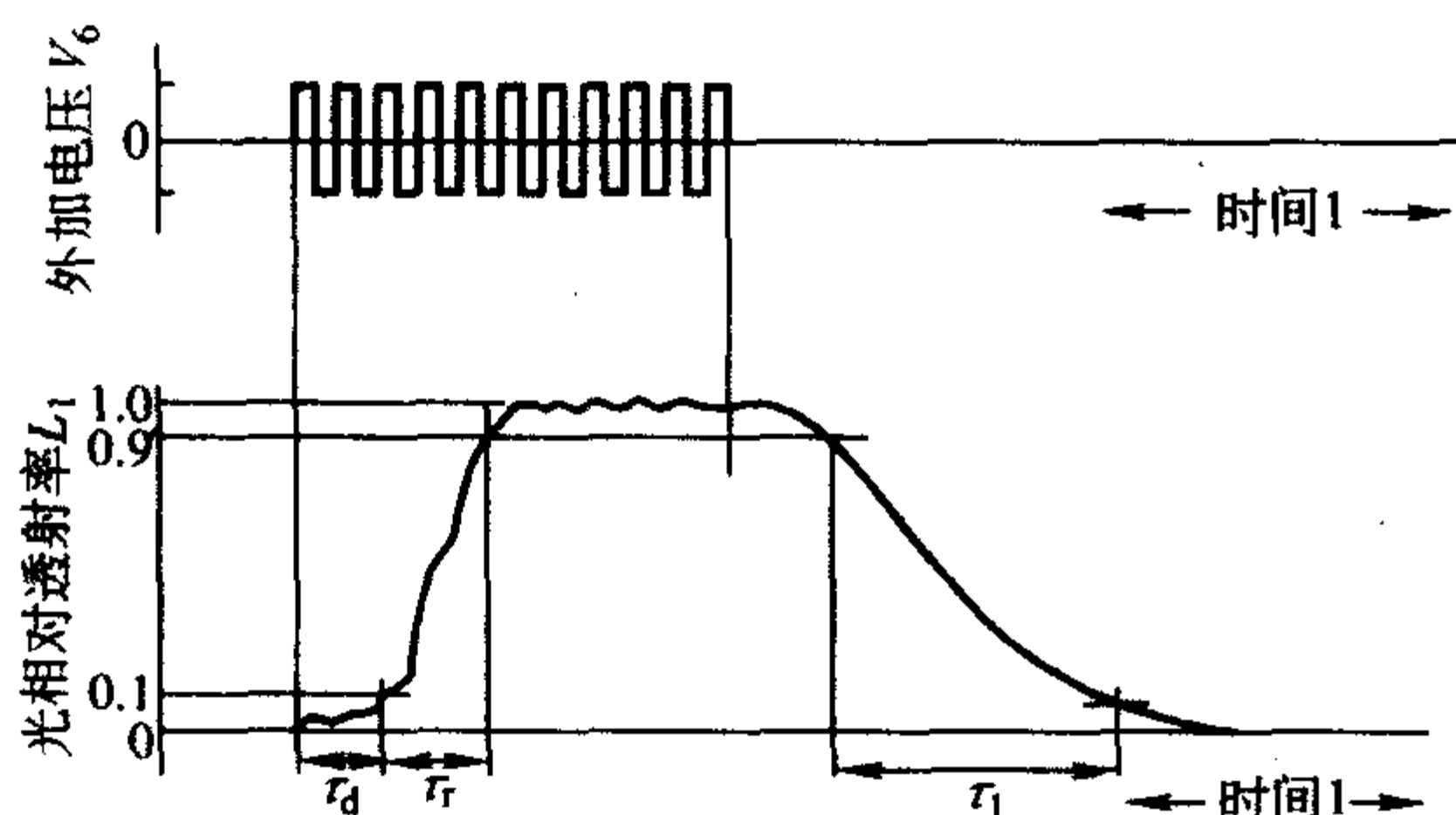


图 9.2-27 TN 液晶盒的电光响应曲线

下降时间与材料性能有关 [与黏度成正比, 与  $k$  成反比, 其中  $k = k_{11} + (k_{33} - 2k_{22})/4$ ], 典型的 TN 液晶盒  $\tau_d$  为几毫秒,  $\tau_r$  为  $10 \sim 100 \text{ ms}$ ,  $\tau_f$  为  $20 \sim 200 \text{ ms}$ 。

在大多数液晶盒中, 可接受的垂直视角为  $10^{\circ} \sim 40^{\circ}$ , 视角与  $\Delta nd$  有关, 当  $\Delta nd \approx 0.5$  时, 可改善显示器件的视角特性。在  $90^{\circ}$  扭曲的 TN 显示中, 应满足  $\Delta nd \gg \lambda/2$ , 在实际使用的 TN 液晶盒中, 如果只是近似地满足这个不等式的话, 将会引起亮度的降低以及由于干涉而引起的色差。在负显示 (常黑型, normally black mode, 二片偏振片的偏振轴方向平行) 模式中, 使用完美的液晶盒及偏振片, 透过率  $L_1$  最小值为零, 即

$$L_1 = 1/2 \{ \sin^2 [\pi/2(1 + U^2)^{1/2}] \} / (1 + U^2) \quad (9.2-12)$$

式中,  $U = 2d [\Delta n/\lambda]$  为延迟率;  $L_1$  与  $U$  的关系如图 9.2-28 所示。

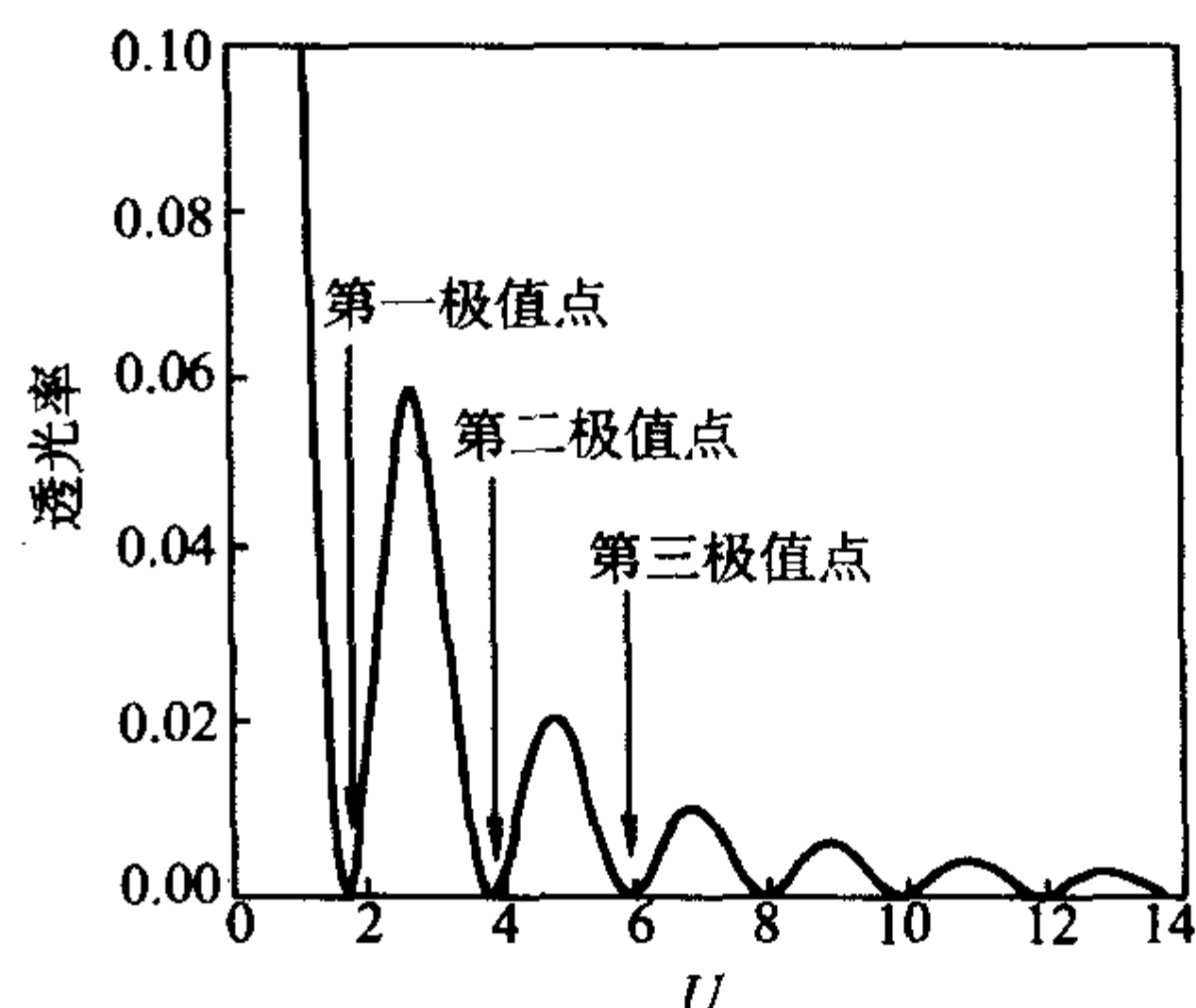


图 9.2-28 单色光通过常黑型 TN 液晶盒 ( $90^{\circ}$  扭曲) 的透过率

图 9.2-28 中的曲线称为 Gooch and Tarry 曲线。当  $U = \sqrt{3}, \sqrt{15}, \sqrt{35} \dots$  时,  $L_1 = 0$ 。如果取  $\lambda = 0.58 \mu\text{m}$  [白光波长的平均值  $\Delta\lambda = (380 + 780)/2$ ] 时,  $L_1$  与  $\Delta nd$  的关系如图 9.2-29 所示。图中使用标准日光照明, 并假设  $\Delta n$  与波长无关。最小透过率发生在  $\Delta nd = 0.48 \mu\text{m}, 1.09 \mu\text{m}$  及  $1.68 \mu\text{m}$  等处。假设  $d = 8 \mu\text{m}$ , 对应的  $\Delta n \approx 0.06, 0.14$  和  $0.21$ 。目前使用的液晶材料其  $\Delta n$  在  $0.05 \sim 0.25$  之间, 大多数手表、计算器均选用  $\Delta nd = 1.09$ 。

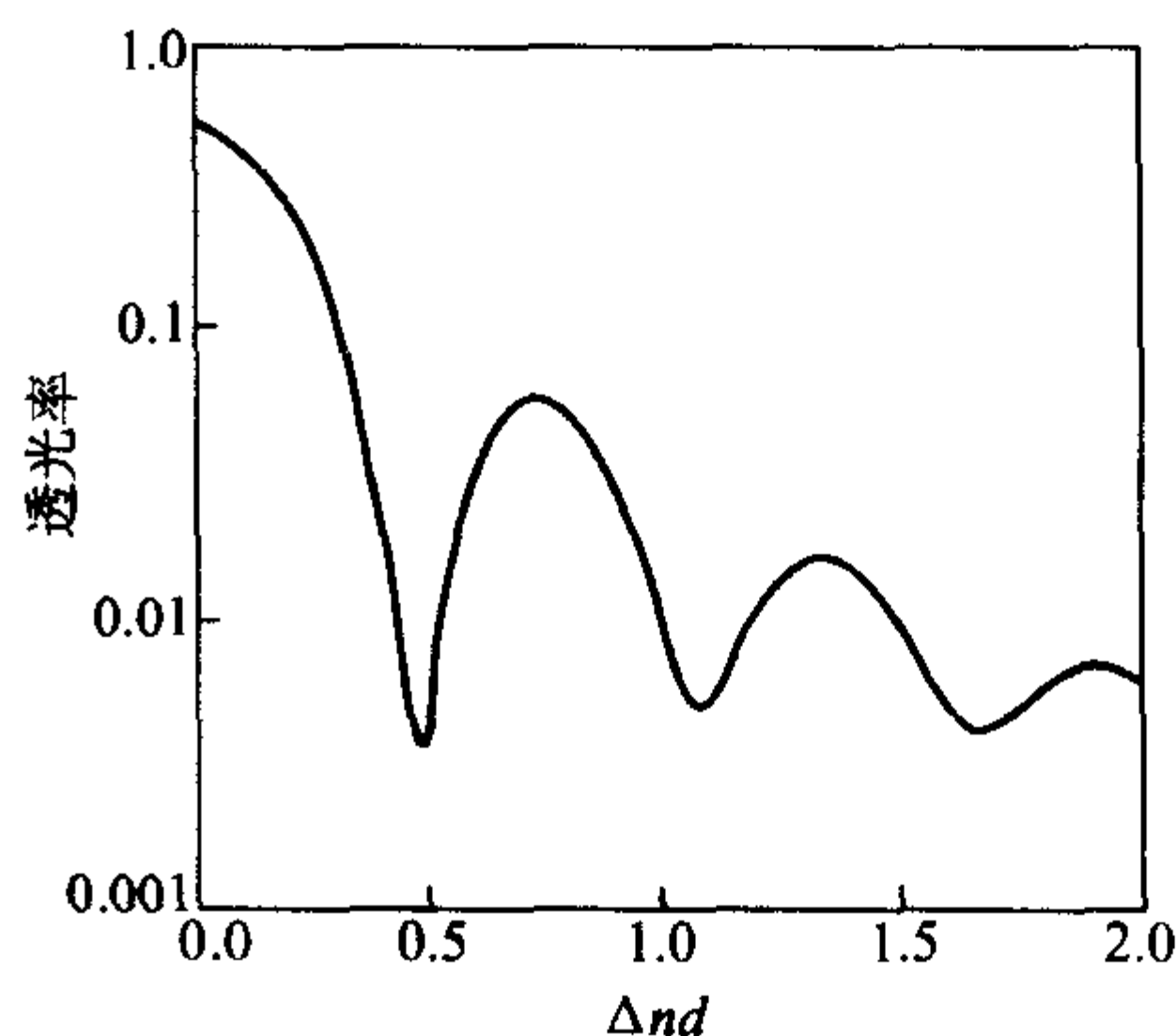


图 9.2-29 白光通过常黑型 TN 液晶盒 ( $90^{\circ}$  扭曲) 的透过率

## 2.2 超扭曲向列液晶显示

随着液晶显示技术的发展, 要求显示器件的显示容量增大, 传统的 TN 显示由于受到液晶材料性能的限制, 即使使用多路驱动技术, 其扫描线数也不超过 32, 而且由于交叉效应的存在使其对比度下降、视角变小。为提高信息显示容量, 人们发明了 STN 显示技术, 它将液晶分子的扭曲角从



90°增大到180~270°,使电光曲线的陡度戏剧性地增大,目前已经可以实现640×480的黑白及彩色STN显示,这种显示器件已被广泛地用于文字处理机、计算机终端显示及办公室自动化等方面,已成为液晶显示器件的主流产品之一。

### (1) STN显示的结构

STN显示液晶盒的结构如图9.2-30所示。液晶盒的两个内表面作特殊排列处理,使液晶分子在静态时在这个表面上有一定的预倾角,调节液晶的 $\Delta n$ 使之与液晶盒厚 $d$ 相匹配,用手性添加剂(光活性材料)调节液晶混合物的螺距 $p$ ,从而使液晶分子在液晶盒中扭曲了180°~270°,使实现STN显示成为可能。

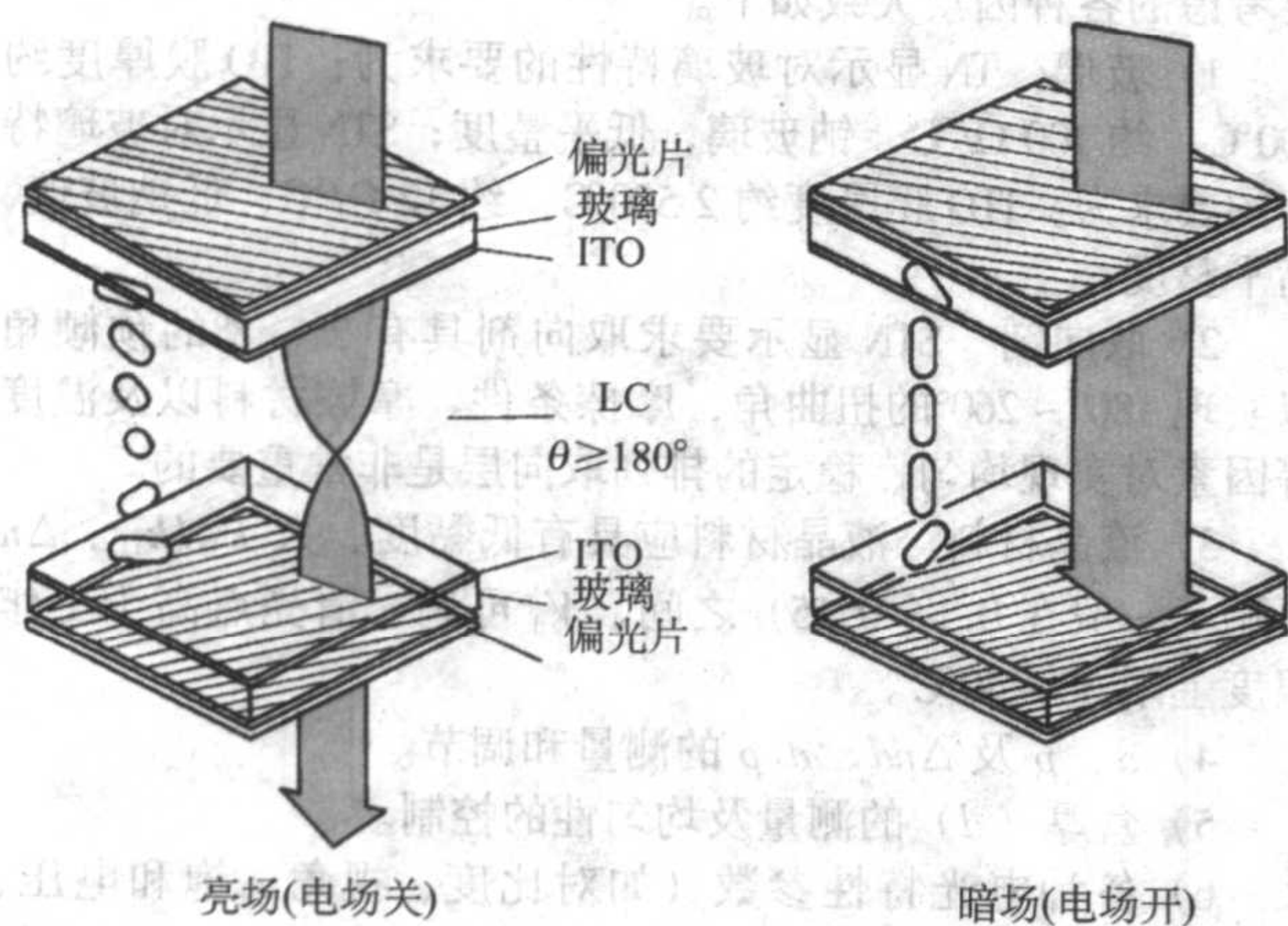


图 9.2-30 STN显示的结构

图9.2-31为TN和STN显示的电光响应特性曲线,图中STN显示的扭曲角为180°,预倾角为2°。由图可见,STN显示的电光响应特性得到了明显的改善,而且对比度也增大了。图中所示的对比度的视角关系STN显示也明显地好于TN显示。

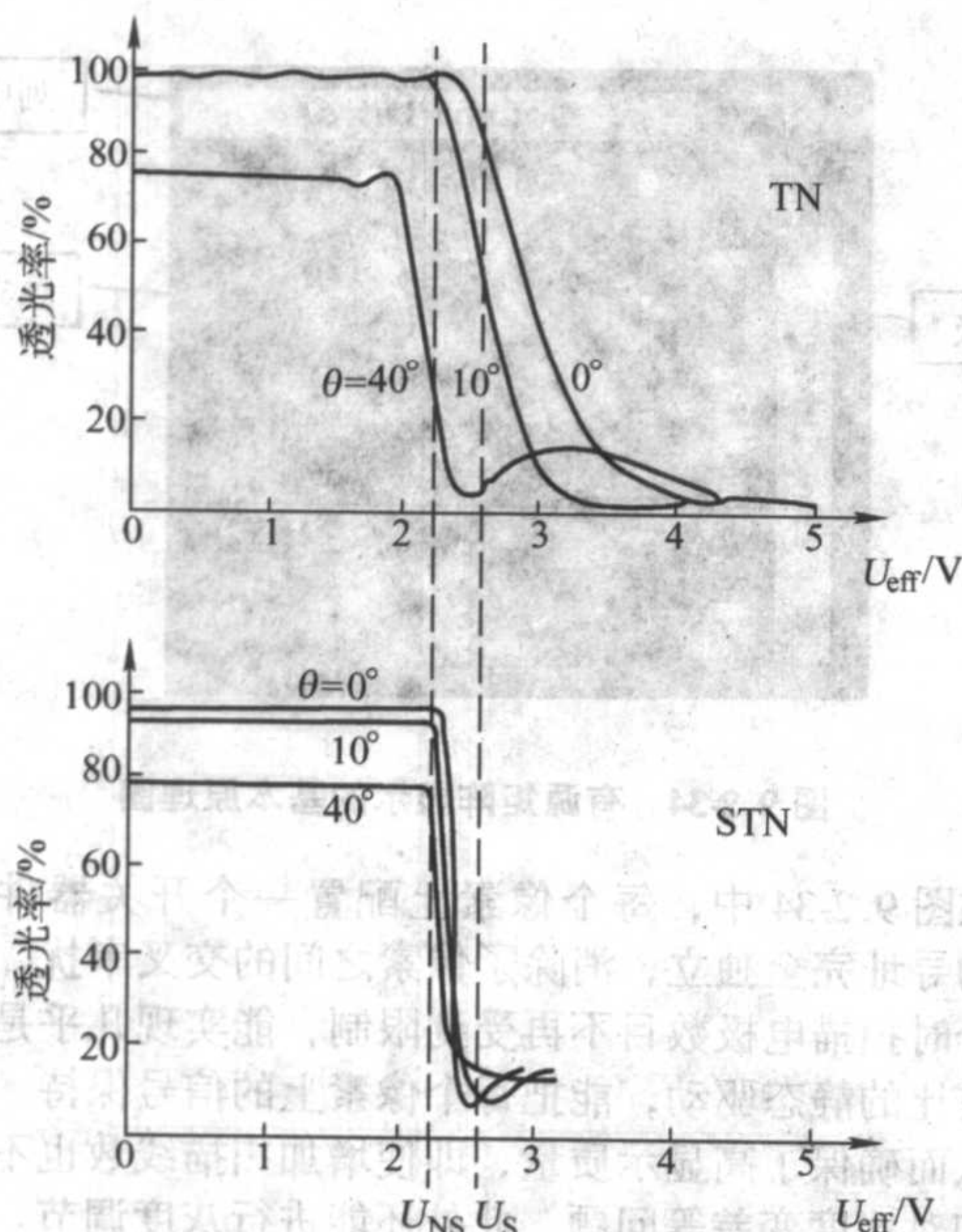


图 9.2-31 TN、STN显示的电光响应特性曲线

由于STN显示是典型的光学双折射效应,所以导致了在关(off)和开(on)二种状态时的彩色外观(colored appearance),选择偏振片的角度和液晶材料适当的 $\Delta n$ 可以得到最佳的对比度。为了得到高质量的显示必须选择最佳的 $d\Delta n$

的值,控制盒厚( $\pm 0.1 \mu\text{m}$ )来避免出现不均匀的底色和亮度。此外,液晶材料的 $\Delta n$ 与温度有关,在温度增加时这个变化导致颜色的变化和对对比度的减小,这就限制了显示器件的上限工作温度。对STN显示来说,工作温度的上限明显地低于TN显示。在接近清亮点时, $\Delta n$ 的改变是戏剧性的(最终使 $\Delta n = 0$ )。所以通常在STN显示中使用的液晶材料的清亮点要比预计的显示器件的上限工作温度高30℃(最好高40℃),因而需要使用宽温向列相液晶。此外,液晶材料的弹性常数、介电各向异性、液晶分子在排列取向层上预倾角的大小、偏振片的排列方向等都对STN显示性能产生很大的影响。

### (2) STN显示对液晶材料性能的要求

对于高驱动路数的STN显示来说,要具有宽的工作温度范围,必须改进液晶材料的性能,为此可以采用如下措施。

1) 为了在工作温度范围内使电光曲线的陡度保持常数(对高驱动路数的STN显示来说,保持不变的阈值电压是有利的),需要液晶材料的 $\Delta\epsilon$ 和 $\epsilon_{\perp}$ 对温度的变化率很低,可以使用带有强反平行缔合的液晶化合物。

2) 为了避免在工作温度范围的上部破坏陡度,弹性常数比 $k_{33}/k_{11}$ 对温度的关系要低,因此需要在这个工作温度范围内液晶材料有序参数的温度关系要低,这样混合液晶清亮点必须至少高于工作温度范围30~40℃。

3) 为了保持 $d/p$ 值在 $d/p$ -window的中间,必须使用小的负的温度关系的螺旋扭曲材料(大约为 $-0.1\%/^{\circ}\text{C}$ 到 $-0.2\%/^{\circ}\text{C}$ ),这就补偿了随着温度的升高 $d/p$ -window上限的降低和盒厚增大的影响。

4) 最困难的问题似乎是如何解决在较低温度下介电常数的频率关系,因此必须非常仔细地设计混合物的组成,使其在低温下有极低的黏度值,应避免使用大分子液晶材料。

### (3) STN显示用混合液晶的调制

为了满足STN显示的要求,必须调制各种性能的混合液晶,高驱动路数液晶材料的调制往往采用所谓的“四瓶体系”(four bottle systems),它容许独立地改变阈值电压和双折射,而没有明显地改变液晶的其他特性。图9.2-32表示了利用四瓶体系调制混合液晶的简单过程。

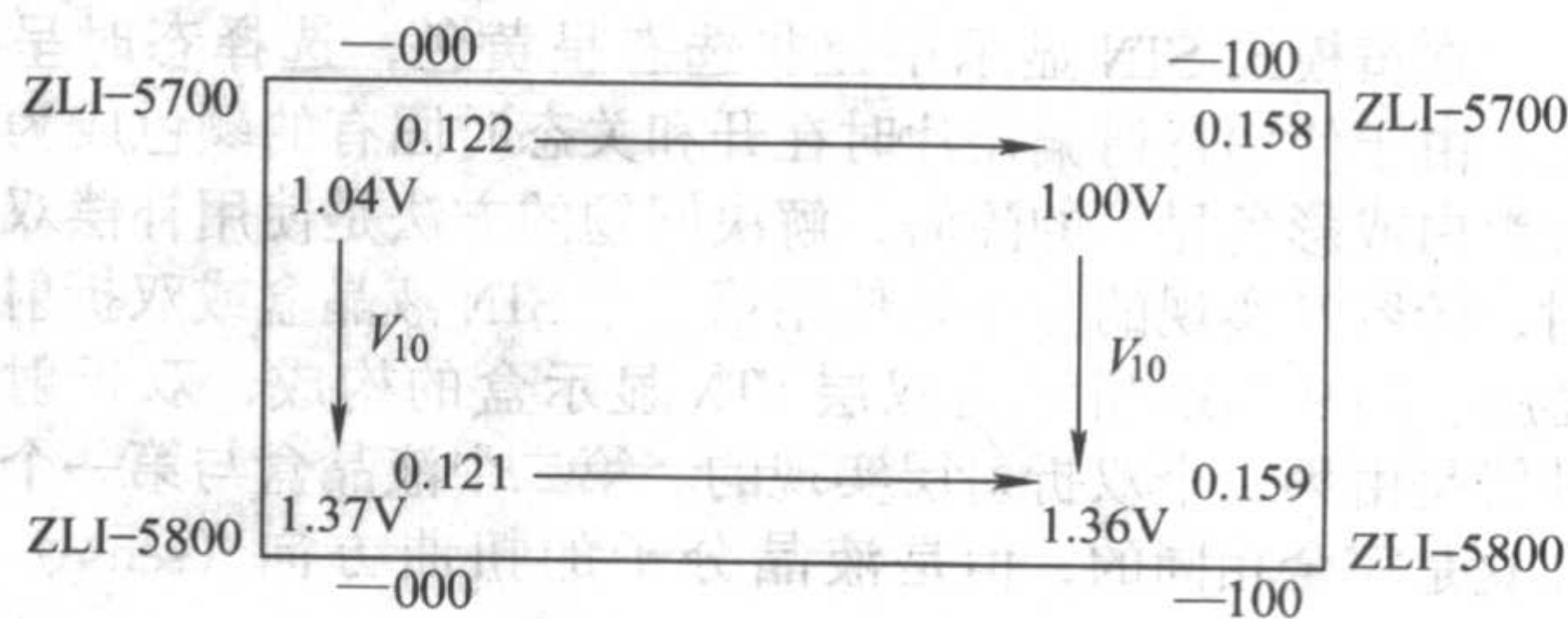


图 9.2-32 STN用低阈值电压四瓶体系液晶

图中给出了四个混合液晶的 $V_{th}$ ( $V_{10}$ )和 $\Delta n$ 。ZLI-5700-000/-100二个体系可以调节 $\Delta n$ ,而其 $V_{th}$ 不变,连续调节可使 $\Delta n$ 从0.122增大到0.158, $\Delta n$ 的数值与二个组分的含量呈线性关系,而其他所有的液晶参数基本不变。调节ZLI-5700-000或5700-100以及5800-000或5800-100可以改变 $V_{10}$ ,其他参数不变。调节四个组分的含量可以同时改变 $V_{10}$ 及 $\Delta n$ ,得到所需的 $V_{10}$ 及 $\Delta n$ ,而不改变液晶的其他参数。

对于低路数的STN显示来说(占空比为1/8~1/32),选取的各种参数如下:

扭曲角:180°;预倾角:2°;盒厚:6.5  $\mu\text{m}$ ;

工作电压:4.5~5.0 V;占空比:1/16;偏置比:1:5

在180°扭曲的STN显示中,取 $\Delta nd = 0.95 \mu\text{m}$ ,当 $d = 6.5 \mu\text{m}$ 时, $\Delta n$ 应为0.146,这相当于在ZLI-5700-075或ZLI-



5800-075 之间。由于选择  $U_0 = 4.5 \text{ V}$ ,  $N = 16$ ,  $b = 5$ , 计算出  $U_s = 1.42 \text{ V}$ ,  $U_{ns} = 1.10 \text{ V}$ , 两个电压差为 29% [ $(U_s - U_{ns}) / U_{ns} = (1.42 - 1.1) / 1.1 \times 100\% = 29\%$ ], 电光响应曲线的陡度为 16% [ $(U_{90} - U_{10}) / U_{10}$ ], 使  $d/p$  值可以在较宽的范围内选择。考虑到温度的影响,  $U_s$  能够比液晶的饱和电压高 5%, 而  $U_{ns}$  比  $U_{10}$  低约 5%, 所以  $U_{90} = 0.95 \times U_s = 1.35 \text{ V}$ ,  $U_{10} = 1.05 U_{ns} = 1.16 \text{ V}$ , 可以在 ZLI-5700-000/-100 之间调节, 所有参数均合适的液晶为 ZLI-5750-075, 其组成的百分比为

5700-000:12.5%; 5700-100:37.5%; 5800-000:12.5%; 5800-100:37.5%。

不同的手性材料其螺旋扭曲能力是不同的, 常用 Helical Twisting Power/ $\mu\text{m}^{-1}$  (HTP) 来表示, 它与手性添加剂的浓度  $c$  [单位为 (%)]、混合液晶化合物的螺距 ( $p$ ) 之间的关系可以表示为

$$p = (100/\text{HTP}) c \quad (9.2-13)$$

手性材料的 HTP 值主是由材料本身的特性确定的, 但是主体液晶的特性也能够一定程度上影响到手性添加剂的 HTP。

#### (4) 典型的 STN 显示盒的构成

由于在 STN 显示盒制造过程中的工艺条件不同, 因而不同的场合所选择的各种参数有所不同, 偏振片的方向与摩擦方向之间的夹角如何设置将会直接影响显示器件的质量。目前还没有一个固定的模式用来制造不同扭曲角的 STN 显示, 但是对于不同扭曲角的 STN 显示来说, 如下的参数匹配可供人们参考。

| 扭曲角/° | 预倾角/° | $\Delta nd/\mu\text{m}$ | $d/p$ |
|-------|-------|-------------------------|-------|
| 180   | 2     | 0.95                    | 0.40  |
| 220   | 3     | 0.89                    | 0.50  |
| 240   | 5     | 0.85                    | 0.55  |
| 260   | 8     | 0.80                    | 0.60  |

#### (5) 双层 STN 显示盒 (DSTN)

在黄模式 STN 显示中, 非选态呈黄色, 选择态时呈黑色, 由于使用普通偏振片时在开和关态时固有的颜色成为实现黑白或彩色显示的障碍, 解决问题的方法是使用补偿双折射, 较容易实现的方法是使用第二个 STN 液晶盒或双折射补偿膜。图 9.2-33 所示为双层 STN 显示盒的构成, 双折射的补偿是由第二个双折射层实现的。第二个液晶盒与第一个液晶盒是完全相同的, 但是液晶分子的扭曲方向 (sense) 相

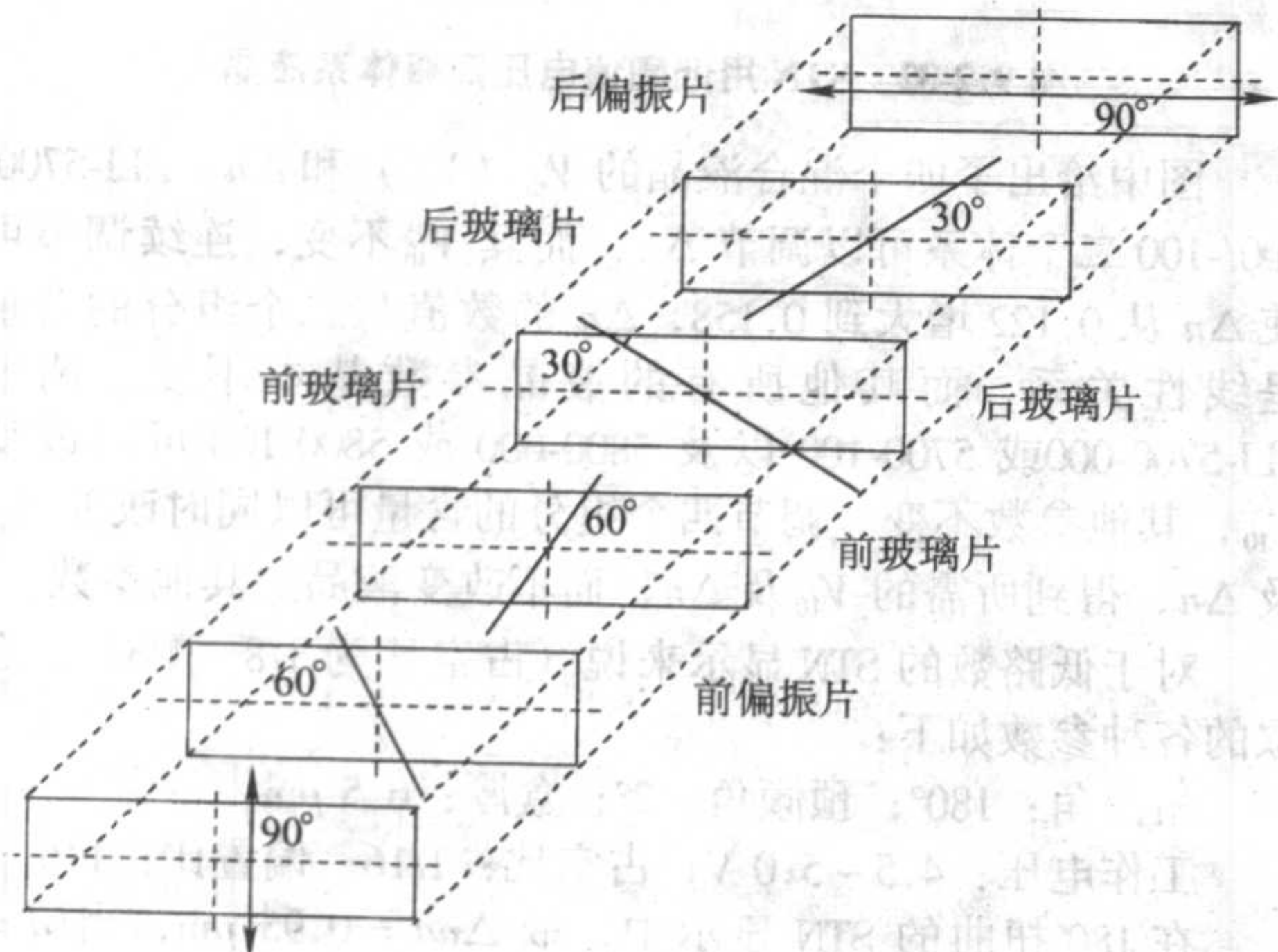


图 9.2-33 240°扭曲的双层 STN 显示盒的结构

反, 液晶在第二个液晶盒中取向的结果是使相邻玻璃片附近的液晶指向矢方向形成直角, 结果当不加电场时寻常光在第一个液晶盒中传播, 非寻常光在第二个液晶盒中传播, 反之亦然。对应的路程是相等的, 所以从总体上说, 二者都未受到延迟 (retardation), 只有在关态时才可能得到最佳补偿效果, 通常第二个液晶盒是不用电场驱动的。如前所述, 为了易于制造及减轻重量, 目前已经使用补偿膜来代替补偿盒, 通过调节双折射来改善实际的电光陡度是可能的。

综上所述, 为了实现 STN 显示, 除了对各种材料的性能有明确的要求外, 盒厚均匀性的控制、各种电光参数的测量等也是实现 STN 显示的关键。在 STN 显示盒的制备过程中, 要考虑的各种因素大致如下。

1) 玻璃 TN 显示对玻璃特性的要求为: ITO 膜厚度约 400 Å, 约 100 Ω/□, 钠玻璃, 低平整度; STN 显示对玻璃特性的要求为: ITO 膜厚度约 2500 Å, 约 12 Ω/□, 低钠玻璃, 高平整度。

2) 取向剂 STN 显示要求取向剂具有 2°~8° 的预倾角以实现 180°~260° 的扭曲角, 摩擦条件、摩擦材料以及温度等因素对实现均匀、稳定的排列取向层是非常重要的。

3) 液晶材料 液晶材料应具有低黏度、大  $k_{33}/k_{11}$ 、 $\Delta n$  可调 (一般在 0.1~0.15) 之间、 $V_{th}$  可调、清亮点高于工作温度上限 30~40℃。

4)  $\alpha$ 、 $p$  及  $\Delta nd$ 、 $d/p$  的测量和调节。

5) 盒厚 ( $d$ ) 的测量及均匀性的控制。

6) 各种电光特性参数 (如对比度、视角、饱和电压、阈值电压等) 的测量及调节。

### 2.3 有源矩阵液晶显示

尽管 STN 的扫描线数已经可以达到 768 行以上, 但是当温度升高时仍然存在着响应速度、视角以及灰度等问题, 因而目前大面积、高信息显示容量、彩色显示大多采用有源矩阵液晶显示方式。有源矩阵液晶显示的基本原理如图 9.2-34 所示。

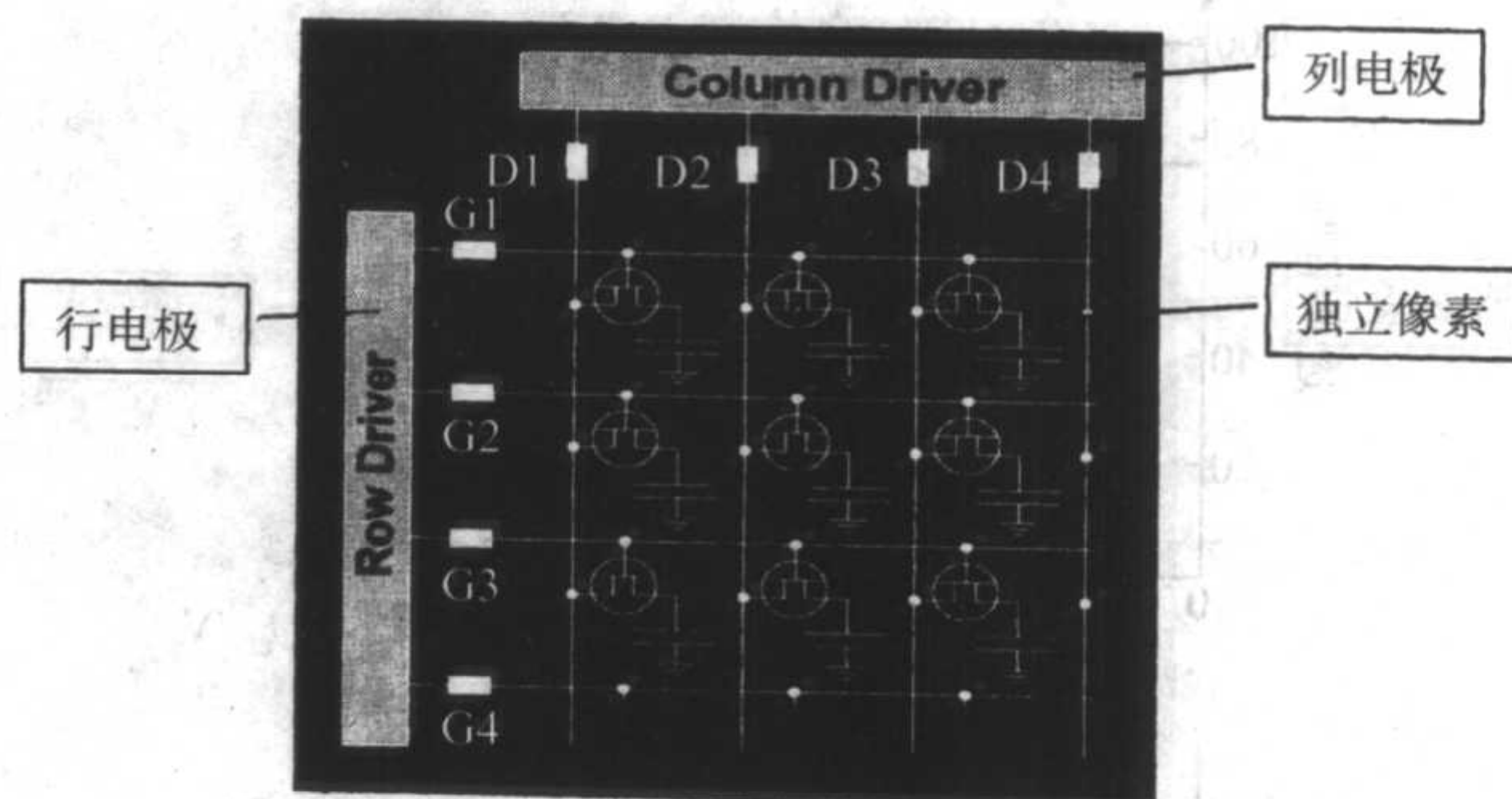


图 9.2-34 有源矩阵显示的基本原理图

在图 9.2-34 中, 每个像素上配置一个开关器件, 使各像素的寻址完全独立, 消除了像素之间的交叉串扰, 从原理上说分时扫描电极数目不再受到限制, 能实现几乎是百分之百占空比的静态驱动, 能把每个像素上的信号保持一帧的时间, 从而确保了高显示质量, 即使增加扫描线数也不会出现视角和对比度变差等问题, 此外还能进行灰度调节。

有源矩阵可分为二大类型:

1) 两端器件 (二极管) 阵列, 其中包括 MIM (金属-绝缘体-金属) 二极管, BBD (背对背) 二极管, RD (二极管环) 等。

2) 三端器件 (晶体管) 阵列, MOS 场效应晶体管; 薄膜晶体管 (thin film transistor-TFT), 其中包括  $C_dS$  TFT、多晶



硅 TFT (p-si TFT) 以及非晶硅 TFT (a-si TFT) 等。

表 9.2-50 列出了 AM-LCD 及 STN-LCD 的特性，由表 9.2-50 可见，AM-LCD 的特性均优于 STN-LCD 的特性。

表 9.2-50 AM-LCD 及 STN-LCD 的特性比较

| 项目        | AM-LCD (TN)                | STN-LCD              |
|-----------|----------------------------|----------------------|
| 对比度       | 100:1                      | 15:1                 |
| 视角 (CR>5) | 水平: ±60°<br>垂直: ±45°, -30° | 水平: ±30°<br>垂直: ±25° |
| 响应速度/ms   | 30~50                      | 150                  |
| 驱动线数      | >1 000                     | 400                  |
| 灰度        | >16                        | 8                    |

20 世纪 80 年代以来，下面各种因素促进了 AM-LCD 技术的发展，目前 TFT-LCD 已经成为有源矩阵液晶显示发展的主流。

- 1) 作为半导体材料的非晶硅 (a-si) 和多晶硅 (p-si) 可用于 TFT，传统的半导体工艺设备可以用来制备 TFT。
- 2) 个人和笔记本电脑的发展需要高特性的平板显示。
- 3) 直接驱动的液晶显示 (如 STN 显示) 特性的不足和限制。
- 4) 便携式通信设备和电视发展的巨大潜在市场。

多晶硅 (p-si) TFT 的电气特性和稳定性都很好，载流子的迁移率高，对光不敏感，无需设置遮光层，并可将外围电路与 TFT 阵列集成在同一基板上，但其漏电流较大，且多晶硅 TFT 阵列需要在 600℃ 的温度下制作，采用 NA-40 之类的石英基片玻璃，成本较高。近年来，人们研究在较低温度下制作 p-si TFT，据有关文献报导，已经取得了一定的进展。

非晶硅 (a-si) TFT 化学性质非常稳定，全过程可在 300℃ 以下的低温条件下进行，用等离子体化学气相沉积法 (PECVD) 成膜，可使用廉价的玻璃作为基板，并可以大面积成膜，实现大屏显示。非晶硅 TFT 的漏电流非常小，缺点是载流子的迁移率低，光导较大，需要遮光层。a-si、p-si 及 CdSe-TFT 的性能特性列于表 9.2-51 中。

表 9.2-51 a-si、p-si 及 CdSe-TFT 的特性

| 项目  | a-si                             | p-si            | CdSe                             |
|---|----------------------------------|-----------------|----------------------------------|
| 迁移率<br>/cm <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> | 0.3~1                            | 10~100          | 25~150                           |
| 基片  | 硬质玻璃/钠玻璃                         | 硬质玻璃/石英         | 硬质玻璃/钠玻璃                         |
| 工艺温度/℃  | <300                             | 600~1 000       | <350                             |
| on/off 电流比  | 10 <sup>5</sup> ~10 <sup>7</sup> | 10 <sup>6</sup> | 10 <sup>5</sup> ~10 <sup>7</sup> |
| off 电流/pA   | <1                               | 1~10            | 1~10                             |
| 积分驱动器   | 困难                               | 有产品             | 样品                               |

TFT 的制造工艺过程较为复杂，它包括了多次沉积、光刻过程，具体工艺过程可以参考有关文献资料。图 9.2-35 为 TFT 构造的简单示意图。

图 9.2-36 为 TFT-LCD 屏的结构示意图，TFT-LCD 液晶盒的制造工艺与 TN-LCD 相似，二个基片内表面的摩擦方向相互正交，因而这种显示实际上可称为 TFT TN-LCD。

为了实现彩色液晶显示，必须在玻璃基片上制作彩色滤色层，彩色滤色层通常由红 (R)、绿 (G) 和蓝 (B) 三种颜色组合而成，彩色滤色层的排列方式有多种以满足不同的显示要求，图 9.2-37 列出了常用的几种排列方式。在电视应用中最常采用的是排列方式 3，排列方式 4 适用于图形和字符显示。

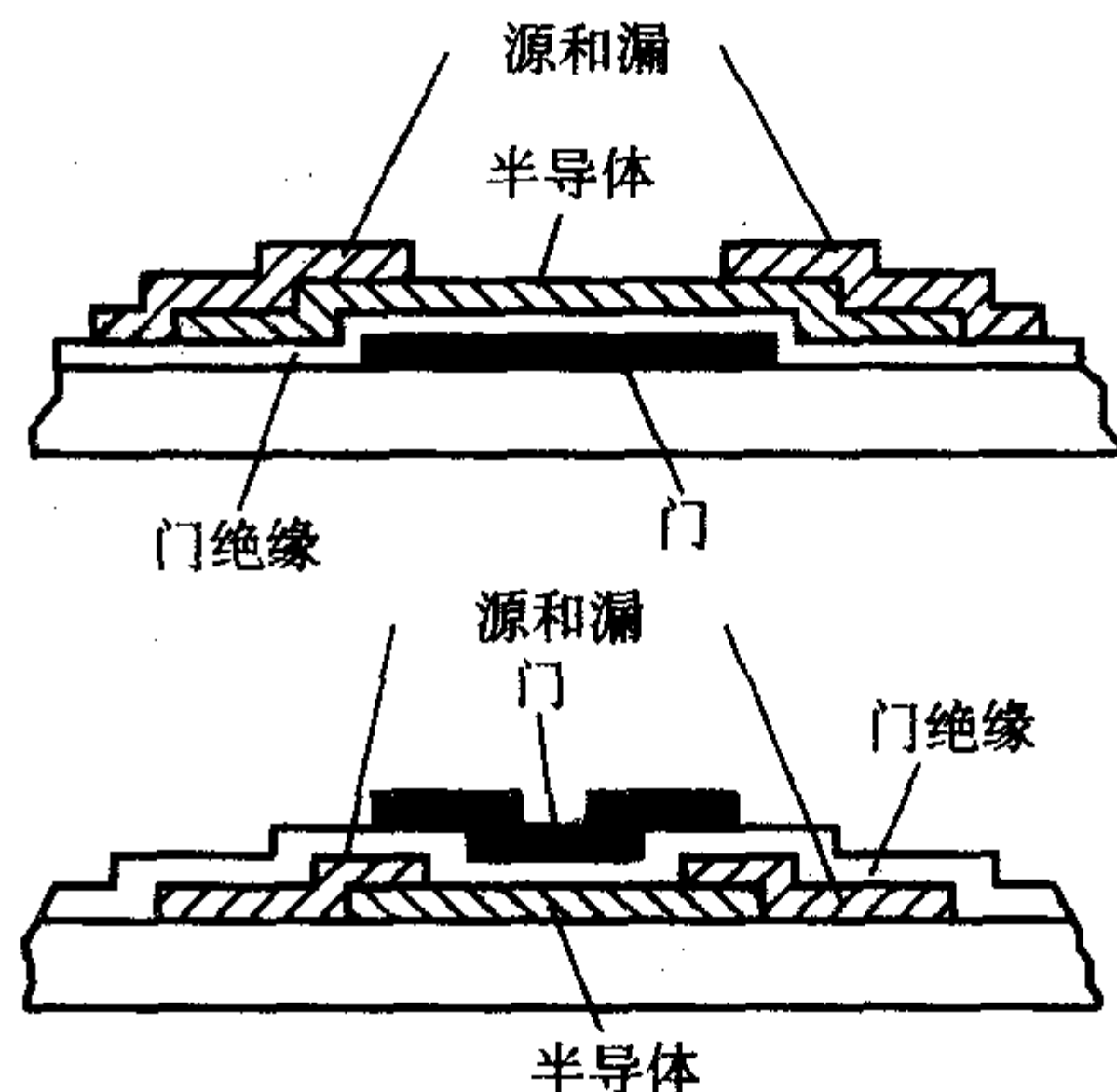


图 9.2-35 TFT 构造示意图

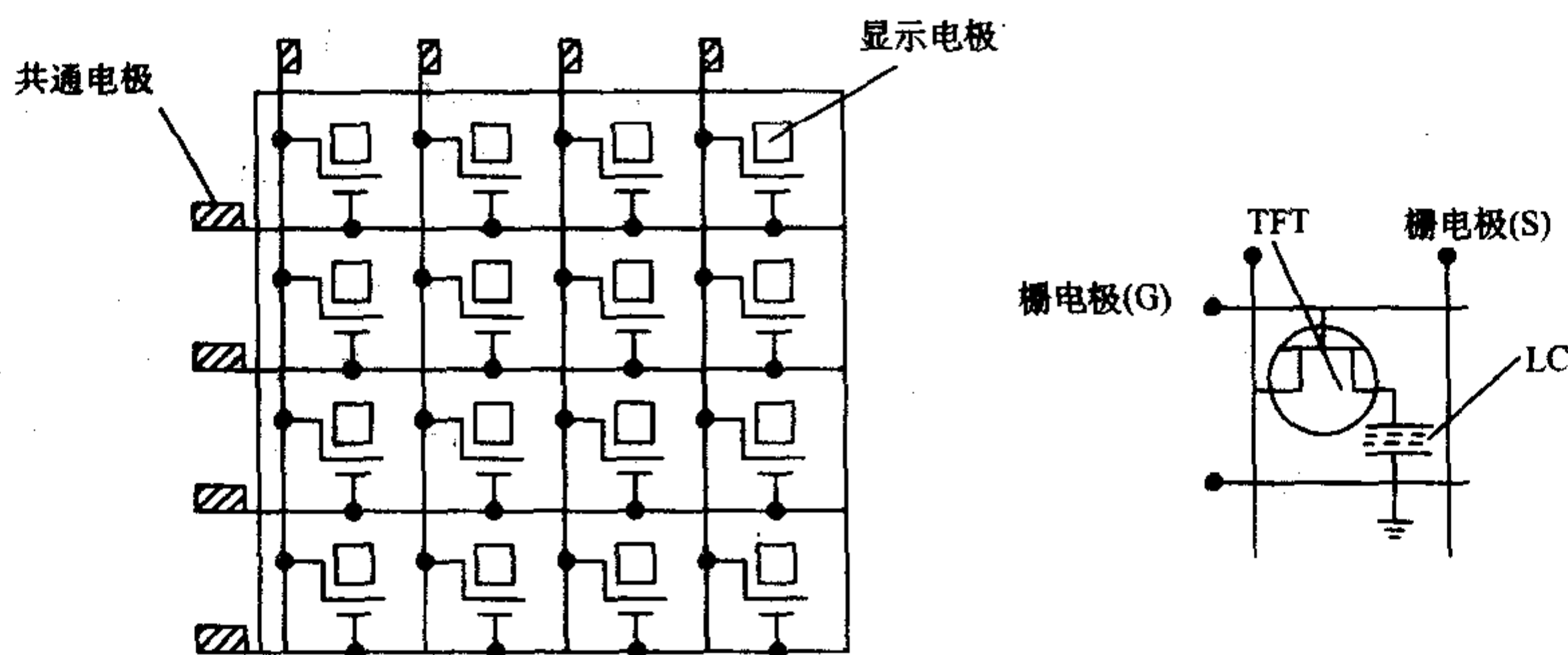


图 9.2-36 AM-LCD (TFT-LCD) 液晶屏结构示意图

温度对 TFT-LCD 的特性有很大的影响，在 -40℃ 下显示器件的响应速度在 1~2 s 内，因而在低温下为保证显示器件正常工作，需要有加热器。TFT-LCD 的 on、off 电流、阈值电压 (温度每升高 1℃，阈值电压降低 0.1 V) 以及液晶材料的电阻率和双折射 (温度每升高 10℃， $\Delta n$  降低 0.003 左右) 在升温过程中均有明显的变化，这就引起了液晶盒的重要特性 (如对比度、视角等) 随温度的变化而发生变化。此外，开口率 (open ratio-显示面积占整个面积的百分比) 的大小也直接影响到显示器件的质量，所以提高开口率是非常重

要的。

TFT-LCD 的制作工艺技术以及对材料和其他相关技术的要求主要包括以下几个方面。

#### (1) a-si 或 p-si TFT 液晶显示屏

1) 高平整度玻璃 TFT-LCD 要求玻璃的不平整度小于 30  $\mu\text{m}/10\text{ mm}$ ，波纹小于 0.03  $\mu\text{m}/10\text{ mm}$ ，粗糙度为 100  $\mu\text{m}$ ，翘度小于 450  $\mu\text{m}/300\text{ mm}$ ，疵点小于 50  $\mu\text{m}$ ，目前大多采用硼玻璃或低钠玻璃。

#### 2) 适用于 TFT 驱动的液晶材料 TFT 显示要求液晶材



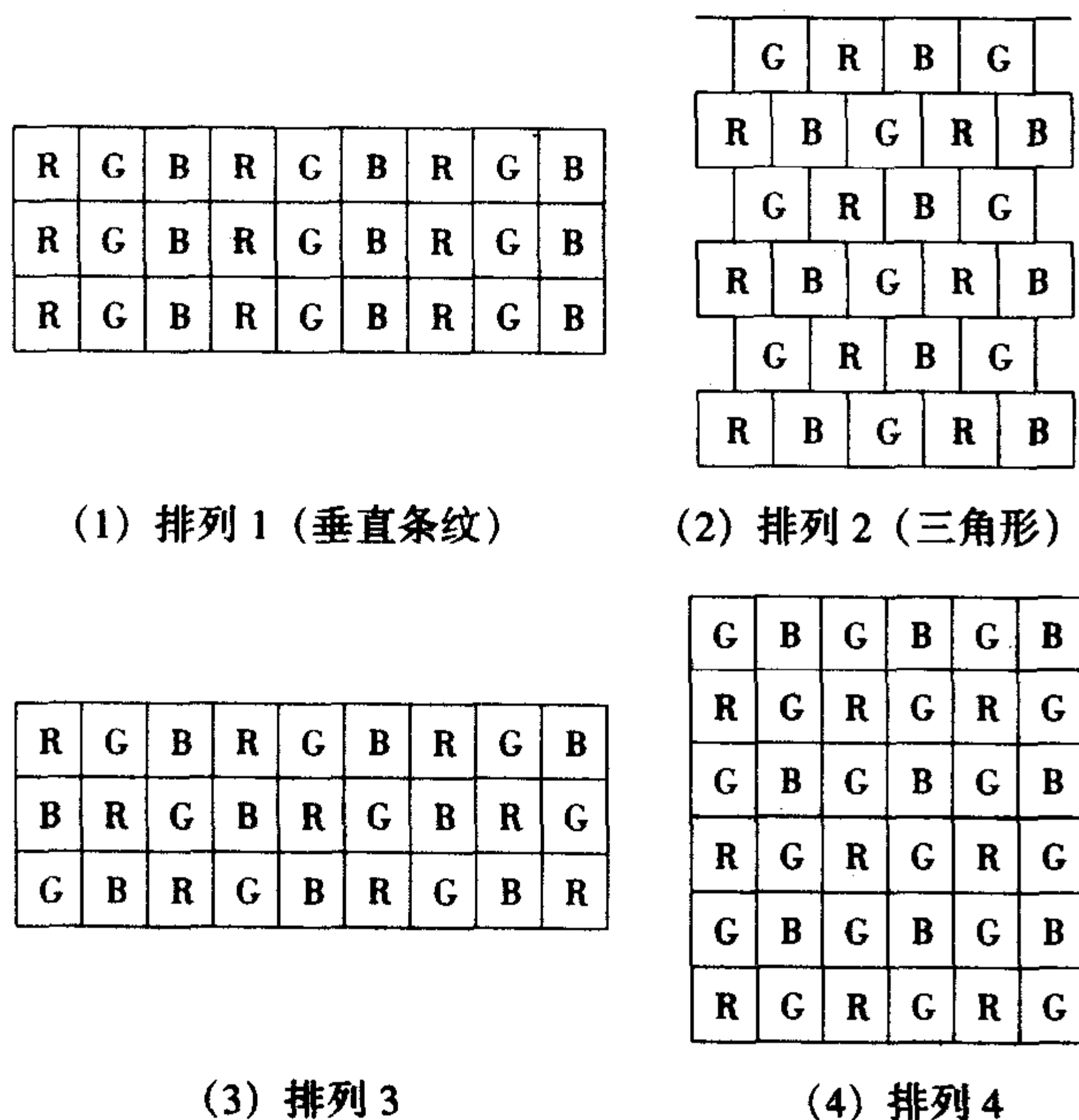


图 9.2-37 彩色滤色层中彩色像素的排列方式

料具超低黏度 ( $< 20 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ,  $20^\circ\text{C}$ )、超高纯度 (电阻率  $> 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ )、低  $\Delta\epsilon$  ( $=5$ )、阈值电压随温度变化小、有良好的稳定性以及电荷保持率高等特点。为了有利于调节灰度, 应使混合液晶的  $k_{33}/k_{11}$  大一些, 利于实现全色显示。

3) TFT 阵列基板 要求阵列基板无缺陷 (无断线等), 因而要采用激光修补技术以提高成品率。

4) 偏振片和滤色层 为实现全色显示, 必须使用高性能的偏振片和彩色滤色层。

5) 辅助材料 TFT-LCD 要求使用低温取向材料和封接材料以及高质量的支撑材料 (spacer)。

(2) 显示屏外围驱动电路

(3) 背光源

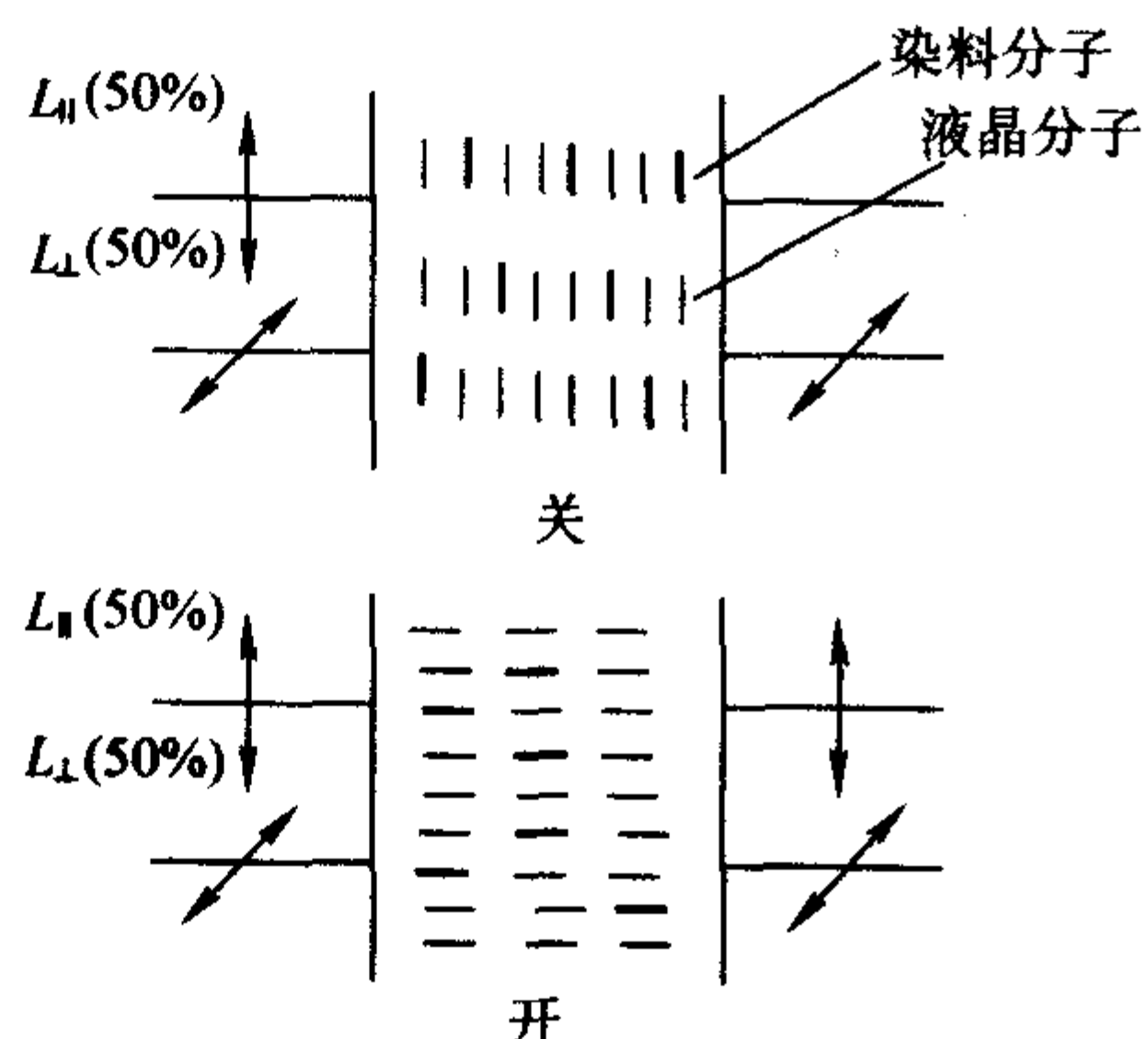
(4) 电视机电路

1) 液晶电视的控制和信号处理电路

2) 微型调谐器

3) 其他电路

目前, TFT-LCD 已经用于直视型电视、大屏幕投影电视、计算机终端显示以及某些军用仪表显示等。在大多数应用场合中, 彩色 AM-LCD 有足够高的彩色全范围 (gamut), 其灰度等级、响应速度、分辨率、功耗以及高的环境可视性均可以与 CRT 相比, 所需要做的工作是进一步改进工艺技术、降低生产成本、增大显示器件尺寸及视角等。



## 2.4 宾-主型液晶显示

### (1) 基本概念

在液晶中加入二向色性染料 (dichroic dye) 后, 形成 GH 型液晶显示用混合液晶材料, 当用这种混合液晶制成显示器件时, 根据所采用的不同显示方式可以不用或少用偏振片, 实现单色或多色显示, 其显示亮度及视角均比 TN 显示要高。当染料分子的跃迁矩 (transition moment) 旋转平均结果与染料分子长轴一致 ( $\beta < 10^\circ$ ), 若偏振光的振动方向与染料分子长轴方向一致时, 发生光的吸收, 这种染料称为正性染料 (P 型染料)。当染料分子的跃迁矩旋转平均结果垂直于染料分子长轴, 若偏振光的振动方向与染料分子长轴平行时, 则不发生光的吸收, 这种染料称为负性染料 (N 型染料)。液晶指向矢  $\vec{n}$ 、染料分子长轴方向、染料分子的跃迁矩方向以及偏振光振动方向之间的关系如图 9.2-38 所示。

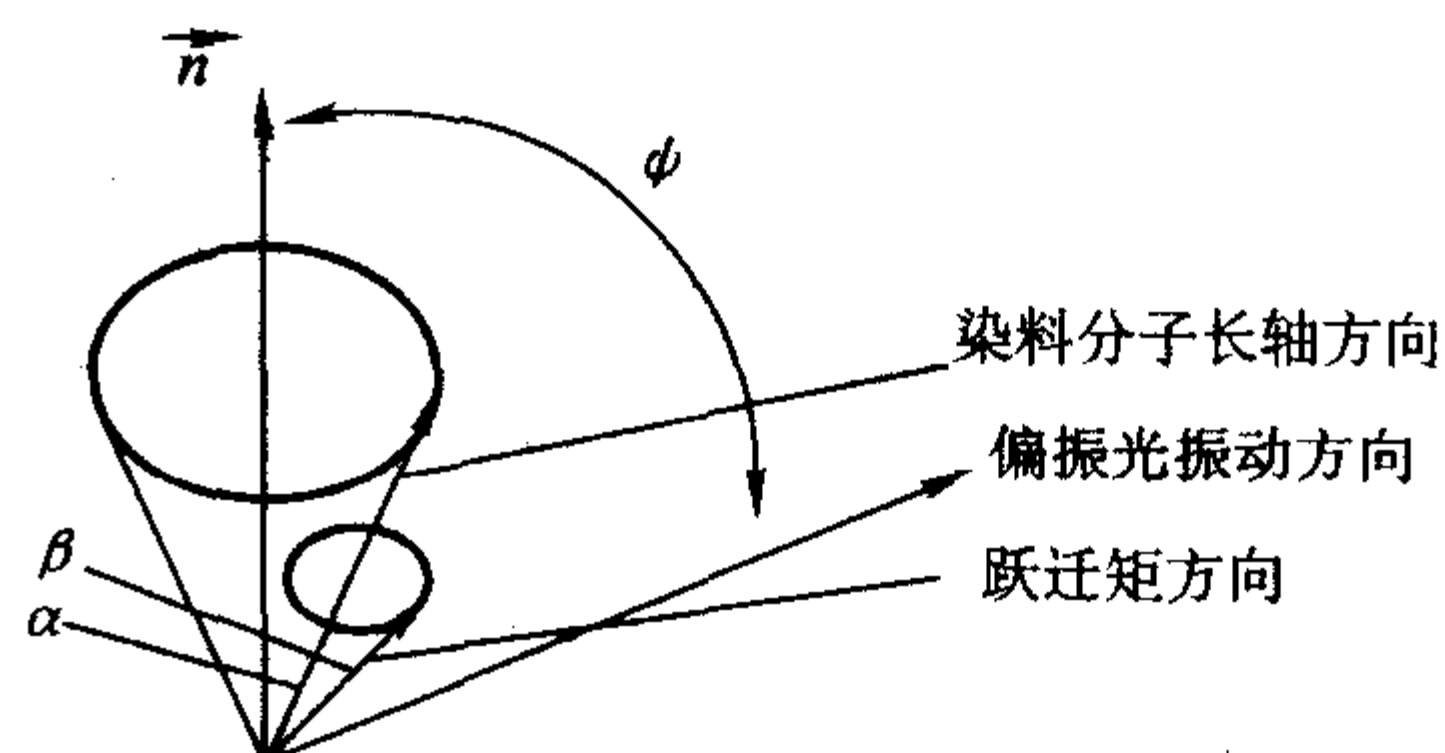


图 9.2-38 液晶指向矢、染料分子长轴、染料分子的跃迁矩以及偏振光振动方向之间关系示意图

### (2) 二向色性染料

在 GH 型液晶显示中使用的二向色性染料必须具备以下条件:

- 1) 在主体液晶中有较高的有序参数。
- 2) 有较高的电阻率 ( $\rho > 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ )。
- 3) 对热、光 (UV) 有高的稳定性。
- 4) 有高的消光系数。
- 5) 在主体液晶中有较大的溶解度。

满足上述要求的染料并不是很多, 目前在 GH 型显示中使用的染料大多数为偶氮型和酞型染料。在 GH 显示中, 染料是很关键的材料, 它直接影响到显示器件的质量, 因而合成性能良好的染料是实现 GH 显示的关键技术之一。

### (3) 单色显示

在 GH 显示中, 如果使用一种染料, 可以得到单色显示, 如选用  $\Delta\epsilon < 0$  的液晶及 P 型染料, 得到负性显示 (即显示字符无色, 背景有颜色), 其显示原理如图 9.2-39 所示。

偏振光振动方向与染料分子长轴方向平行, 吸收, 彩色

偏振光振动方向与染料分子长轴方向垂直, 不吸收, 无色

偏振光振动方向与染料分子长轴方向垂直, 不吸收, 无色

偏振光振动方向与染料分子长轴方向垂直, 不吸收, 无色

图 9.2-39 单色 GH 显示示意图



由于染料在主体液晶中的有序参数不是1,因而在 on 状态时,尽管液晶分子基本上多能随电场取向,但是总有一部分染料分子不能随液晶分子一起取向,这部分染料分子要吸收一部分光,所以在 on 状态下所谓的无色实际上总是带有一点染料分子的颜色,从而影响了对比度,这就是为什么要求染料应具有较高有序参数的原因。

图 9.2-39 中 GH 液晶盒基片内表面作平行排列处理,可以使用一片偏振片来实现单色显示,如采用的偏振片的偏振方向与图中分子排列方向一致,则  $L_{\perp}$  的光不能通过偏振片,在 off 状态时,通过偏振片的偏振光振动方向与分子长轴一致,当光通过液晶层后被染料分子吸收呈彩色。在 on 状态时,偏振光的振动方向与分子长轴垂直,不发生光的吸收,无色。由于只使用一片偏振片,所以显示亮度及视角均有所改善。

为了提高显示亮度,可以采用双层液晶盒达到取消偏振片的目的,其显示原理如图 9.2-40 所示。二个液晶盒的基片内表面都作平行排列处理,但是摩擦方向不同,分子排列方向如图 9.2-40b 所示。当自然光通过第一个液晶盒时,偏振光振动方向与液晶盒中染料分子长轴方向平行的那部分偏振光被吸收,另一个方向的偏振光通过第一个液晶盒进入第二个液晶盒,其振动方向正好与第二个液晶盒中染料分子长轴方向平行,被吸收。所以在关状态时,是彩色(单色)的。在第二个液晶盒上加上电场,使液晶分子的取向方向与第一个液晶盒中液晶分子的取向方向相同,因而当从第一个液晶盒中出来的偏振光进入第二个液晶盒时,不发生光的吸收,无色,从而达到不使用偏振片实现了单色 GH 显示。

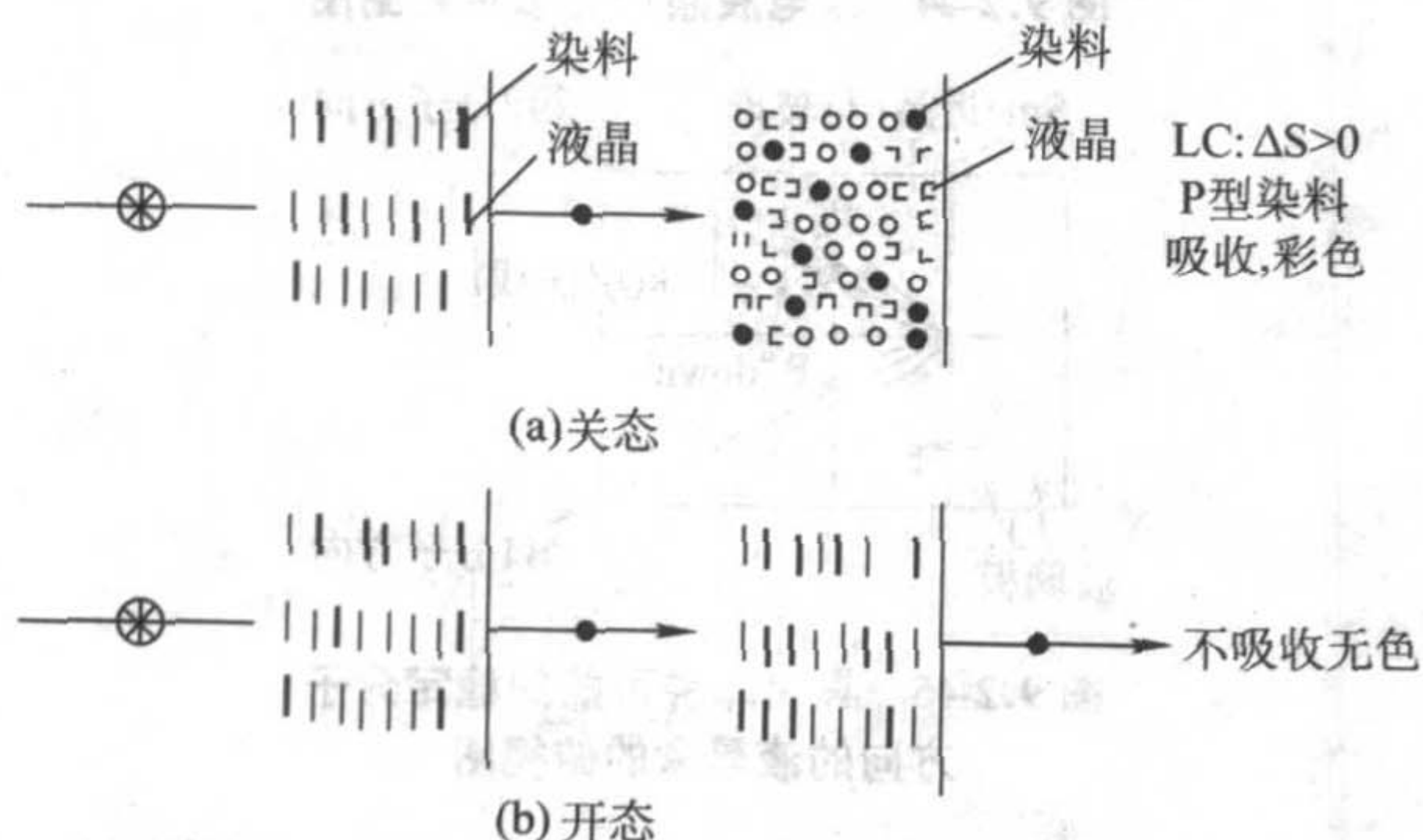


图 9.2-40 双层 GH 显示液晶盒示意图

## 2.5 胆甾-向列相变型液晶显示

为了实现不使用偏振片达到增大对比度和视角的目的,可采用胆甾-向列相变型液晶显示方式,在这种显示方式中仍然使用二向色性染料,但使用的是黑色染料而不是单色染料。从原理上讲,只需要红、黄、蓝三种染料按一定比例混合即可以得到黑色染料,但是由于各种染料吸收峰宽度不同,因而在可见光波长范围内很难使用三种染料使其在不同波长下的吸收率都相同,因而往往使用多种染料来配制黑色染料,使其在不同波长下的吸收率大致相等,从而在可见光波长范围内有大致相同的二色比。

在胆甾-向列 (Ch-N) 型液晶显示中,在 off 状态时液晶呈胆甾相,在 on 状态时呈向列相。在 off 态时,由于胆甾相液晶的螺旋结构使染料分子随液晶分子一同取向,当入射光通过液晶盒,光的偏振方向与染料分子长轴方向一致时,光被吸收。由于染料分子随液晶分子一起取向,因而各个方向上都存在着染料分子,又由于液晶在液晶盒中要旋转若干圈,所以染料分子对光的吸收是很完全的。如果在液晶盒背面贴有反射层,即使有一部分光未被染料吸收,但在反射过

程中也会被染料吸收掉,因而这种显示具有较高的对比度和较大的视角。

图 9.2-41 为胆甾-向列型液晶显示的示意图。在 off 态时,通过液晶层的自然光基本上都被染料所吸收,当加上一个较小的电压时,液晶分子随电场取向,但仍然存在焦锥结构,此时吸收率降低。当加上足够大的电场时,液晶分子基本上都随电场取向,吸收率很小,呈透明态。

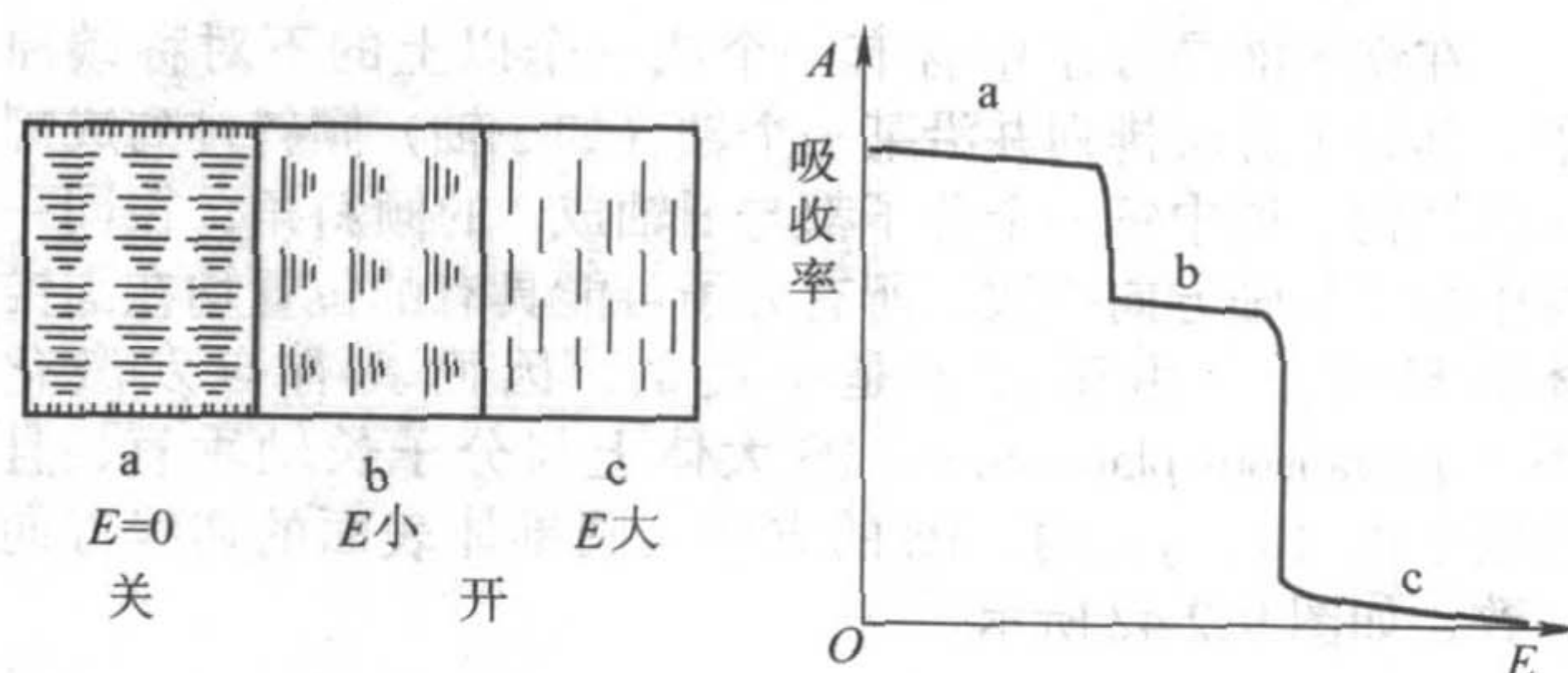


图 9.2-41 胆甾-向列型液晶显示示意图

假设在  $20\mu\text{m}$  厚的 GH 型液晶盒中,螺距  $p = 4\mu\text{m}$ ,则液晶分子在液晶盒中可以旋转 5 圈 ( $5 \times 360^\circ$ ),若液晶盒二个基片内表面均作平行排列处理,则要求液晶盒的厚度基本均匀以保证所有液晶分子在液晶盒中均能旋转 5 圈,否则在液晶盒的不同区域中,有的部分液晶分子旋转 5 圈,有的部分液晶分子旋转不足 5 圈或超过 5 圈,显示画面就会不均匀。为解决这个问题,可以考虑在液晶盒中的一个内表面作平行排列处理,而另一个内表面则作垂直排列处理,由于边界条件的影响强迫液晶分子在整个液晶盒中都能旋转 5 圈,从而使其具有较高的均匀性。

在普通向列相主体液晶中加入黑色染料及光活性添加剂(如 CB15 等),液晶材料的  $\Delta n$ 、染料的有序参数  $S$  以及光活性添加剂的浓度等因素都对显示的对比度及显示画面质量有很大的影响。

当 GH 显示用混液晶材料的螺距较小时,液晶分子在相同厚度的液晶层中旋转的圈数增加,有利于吸收入射光,但要增大工作电压,同时还会引起所谓的记忆效应 (memory effect)。应全面地考虑各种参数之间的匹配,以便得到最佳吸收效果。在一般情况下,  $p\Delta n$  应满足下列关系式

$$p \leq \lambda / \Delta n \quad (\lambda = 0.55 \mu\text{m}) \quad (9.2-14)$$

因而选择不同的液晶时,所需的螺距是不同的,例如:液晶为 E7 ( $\Delta n = 0.22$ ),  $p = 2.5 \mu\text{m}$ ;液晶为 Nr3033 ( $\Delta n = 0.14$ ),  $p = 3.93 \mu\text{m}$ ;液晶为 ZLI3402 ( $\Delta n = 0.08$ ),  $p = 6.88 \mu\text{m}$ ;若所用主体液晶的  $\Delta n = 0.05$ ,则  $p = 11 \mu\text{m}$ 。一般选择  $\Delta n$  较小的液晶材料,使光活性添加剂的用量减小,从而降低工作电压。

这种胆甾-向列液晶显示由于视角较大,可视性较高,尤其是在强光照下仍然很清晰,因而特别适用在野外使用,如战斗机座舱中的某些仪表显示。为了保证显示器件在低温下能正常工作,一般要在液晶盒的后片玻璃上加上一个加热层,以保证在低温下使用时有较快的响应速度。

GH 型显示的液晶盒较厚,因而在反射光下可以看到双重线段,除了后片玻璃要薄一些以外 ( $0.5 \sim 0.7 \text{ mm}$ ),在前片玻璃的外表面可以镀上一层抗反射层 (anti-reflective coating, AR Coating)。玻璃表面对反射光的反射率约为 4%,在镀上一层抗反射层后,若能恰当控制镀层的厚度可以使该镀层的反射强度与玻璃的反射强度相当,但位相相反,所以可以相互抵消,其结果等于没有反射。

抗反射层的折射率  $n' = (n_g)^{1/2} = 1.23$ ,一般可以采用  $\text{MgF}_2$ ,其折射率为 1.38,反射率小于 1%,镀层厚度  $d = \lambda /$



$(4n)'$ ,  $\lambda = 0.55 \mu\text{m}$ ,  $n' = 1.23$ , 则  $d = 0.11 \mu\text{m}$ , 这样的镀膜完全可以抵消玻璃的反射。

为了提高显示的对比度, 可在液晶盒背面加一层反射层, 若加上白色漫反射层效果更佳, 此时若有一部分光通过液晶层时未被吸收, 则在反射层的作用下, 再一次经过液晶层被完全吸收掉。

## 2.6 铁电液晶显示

在铁电液晶分子中含有一个或一个以上的不对称碳原子, 其分子分层排列并沿某一个轴(如  $z$  轴)倾斜排列成螺旋状结构, 层中每一个分子都与  $z$  轴成  $\theta$  的倾斜角, 在同一层中分子长轴方向一致, 所有分子可能具有的位置均在圆锥体的母线上。由于分子是手性的, 因而具有自发极化  $P_s$  (spontaneous polarization),  $P_s$  大体上与分子长轴垂直, 且在层平面 ( $x, y$ ) 内,  $P_s$  的方向与圆锥体表面的切线方向一致, 如图 9.2-42 所示。

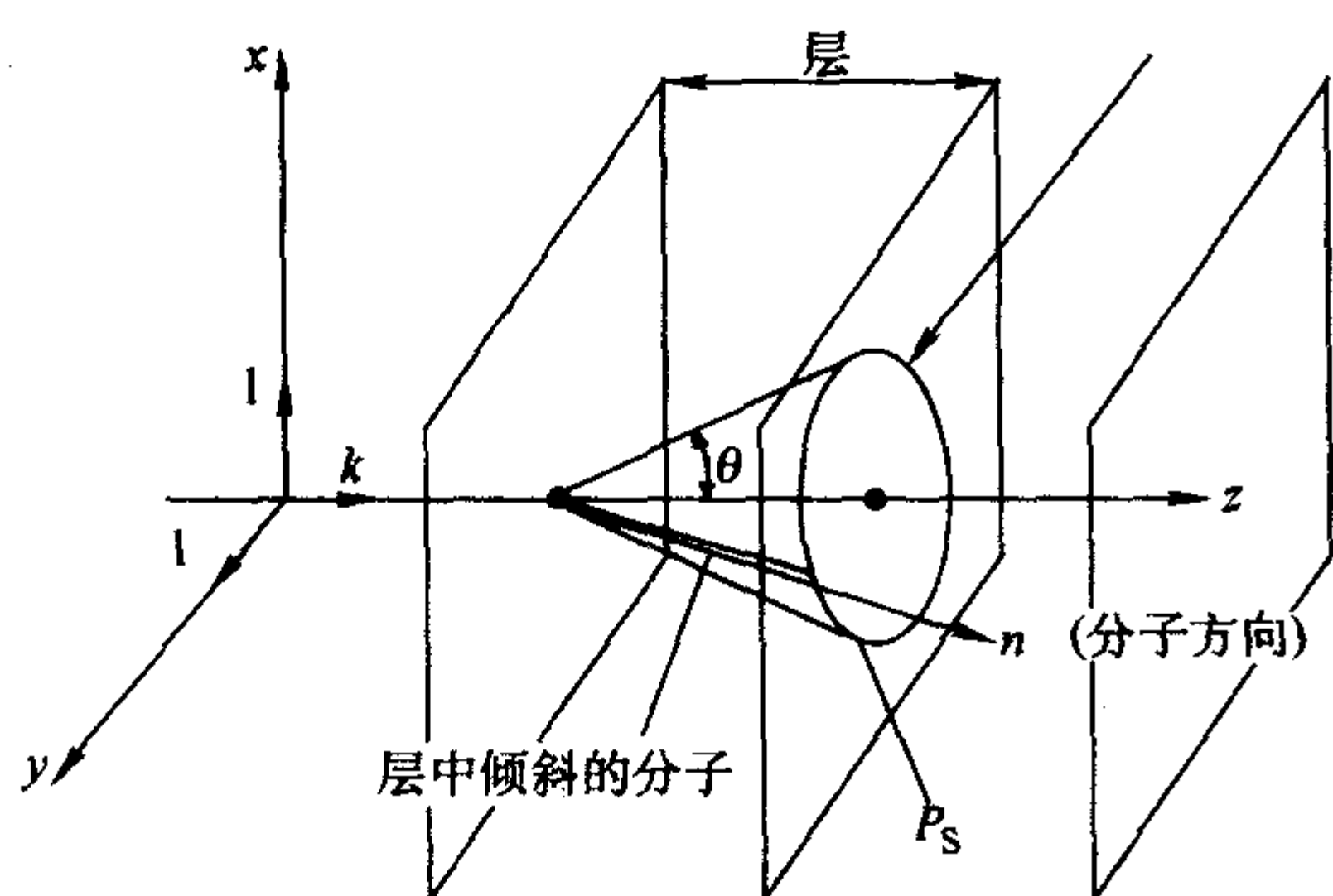


图 9.2-42 铁电液晶层中分子的位置

铁电液晶分子具有永久偶极矩, 当铁电液晶样品分子自发地形成螺旋状结构时, 从宏观上看样品没有铁电性, 即  $\langle P_s \rangle = 0$ , 如图 9.2-43 所示, 因而为了利用铁电液晶的自发极化, 在制备铁电液晶样品时应防止铁电液晶自发地形成螺旋状结构, 要使铁电液晶具有铁电性, 必须满足以下条件:

- 1) 在低于击穿电压下, 液晶具有铁电性。
  - 2) 液晶层的厚度小于螺距。
- 在满足上述条件下, 液晶样品具有铁电性。

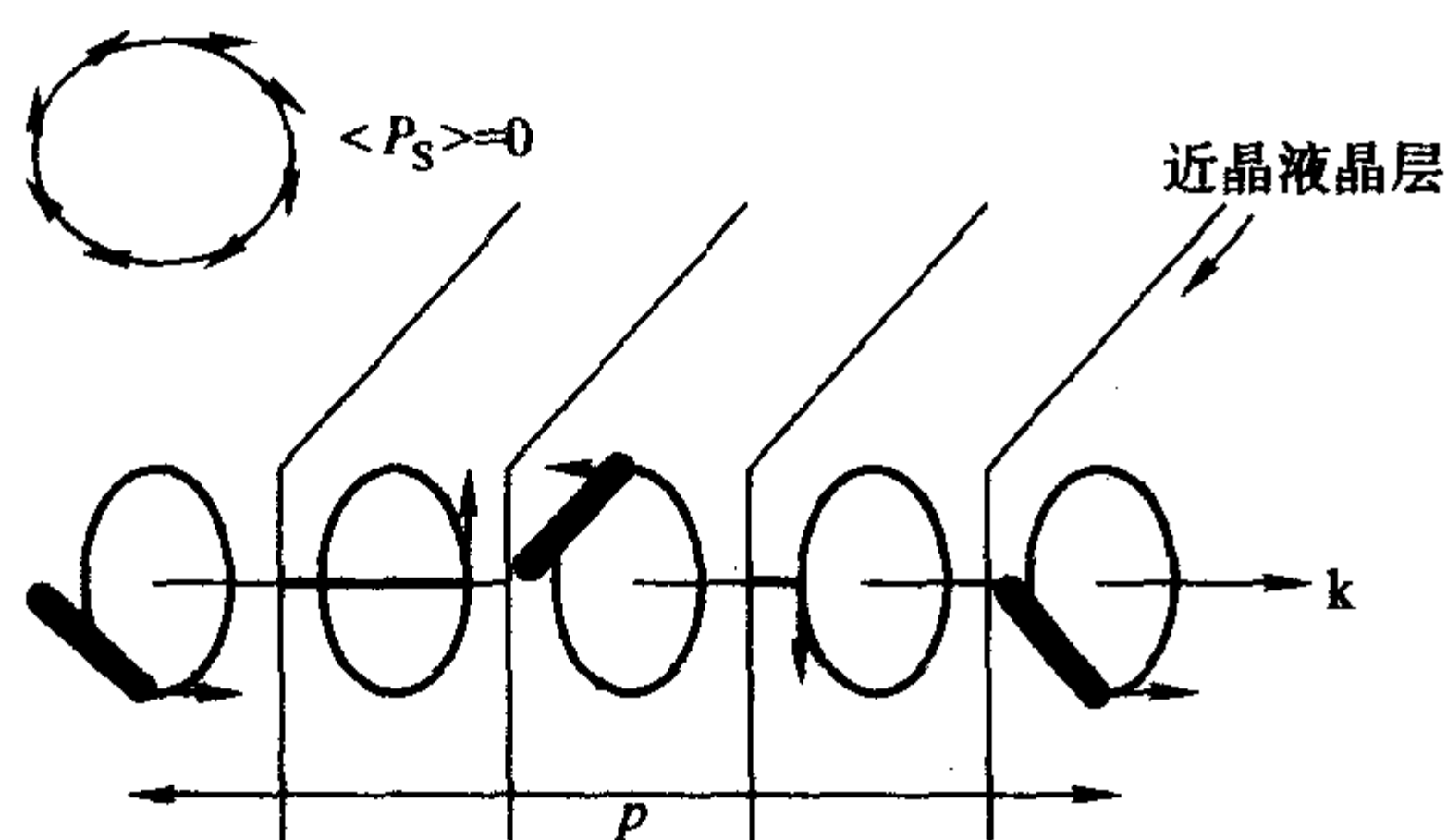


图 9.2-43 铁电液晶分子依次排列的状态

为了实现铁电液晶显示, Clark 和 Lagerwall 设计了表面稳定的铁电液晶盒 (surface stabilized ferroelectric liquid crystal cell), 即 SSFLC 盒, 这种液晶盒的厚度 ( $d$ ) 小于螺距 ( $p$ ), 并在上下基片表面作排列处理, 所得到的边界条件是平面边界条件, 因而沿  $z$  轴样品有均匀的取向, 即在同一层中具有相同的分子取向, 从而使分子在表面上具有平面取向, 有效

地抑制了螺旋结构的产生, 这个边界条件的影响以及分子必须在圆锥体母线上排列的限制使得层内液晶分子的取向只有两个基本状态——均匀态和扭曲态。均匀态的特征是从一个平面到另一个平面有均匀的分子取向 [分子取向是在 ( $x, y$ ) 平面内的投影矢量  $C$  与  $x$  轴的夹角  $\varphi$  是常数], 当  $\varphi = \pi/2$  时称为 “Up” 态, 当  $\varphi = \pi/2$  时称为 “Down” 态, 如图 9.2-44 所示和均匀的  $P_s$  取向, 因而产生了均匀的铁电态, 由于对称性 (在平面表面  $P_s$  有相同的取向) 和材料的手性很容易引起扭曲态的产生。

如果液晶盒的二个内表面作均匀态排列处理, 加上电场时铁电液晶分子可能在 Up 和 Down 二个状态之间转换, 在这种情况下, 所有分子 (包括表面上的分子) 都可以从一个方向转换到另一个方向, 并且能够维持在这些方向上, 因而这种装置是双稳态的, 如图 9.2-45 所示。

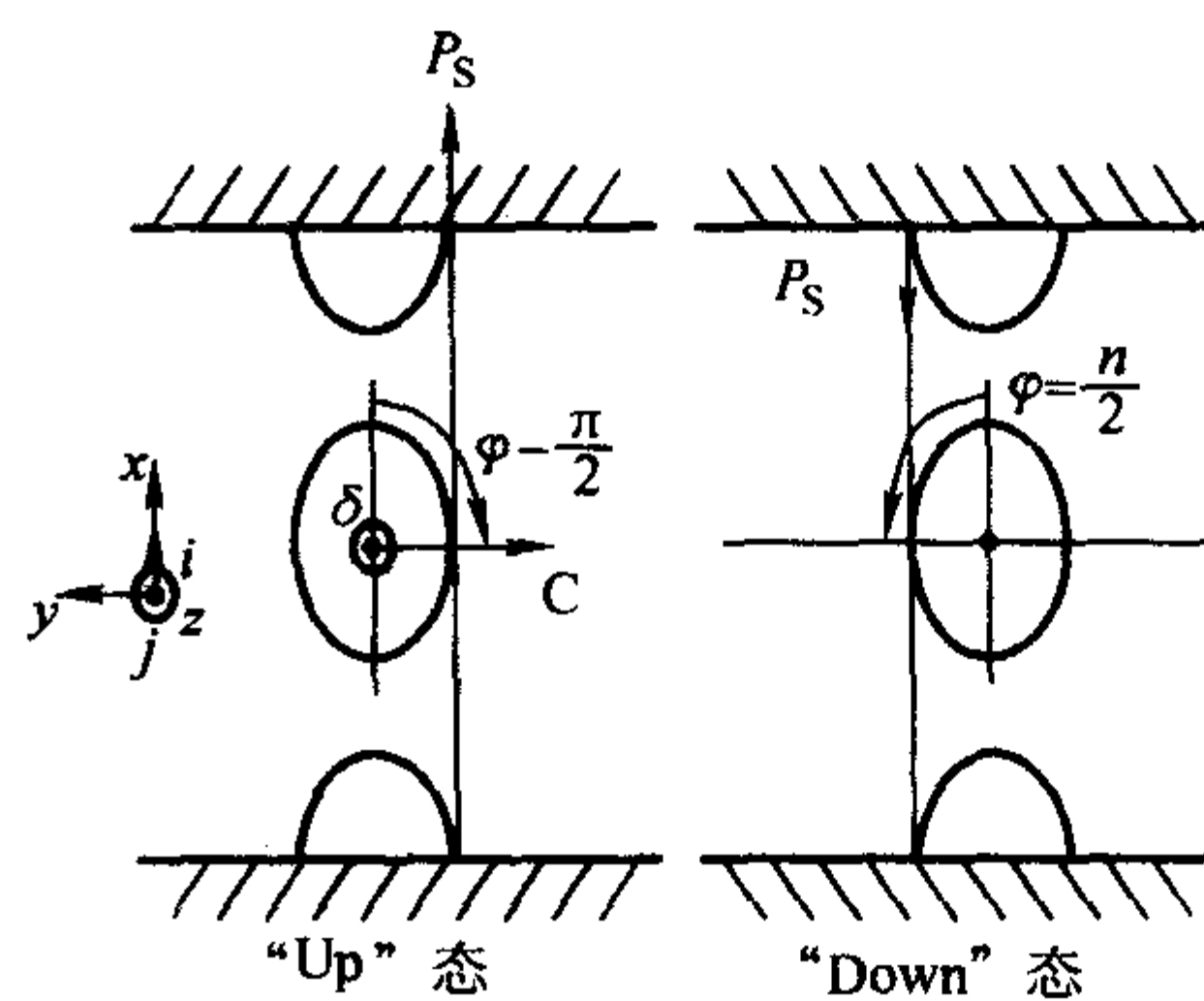


图 9.2-44 铁电液晶均匀态示意图

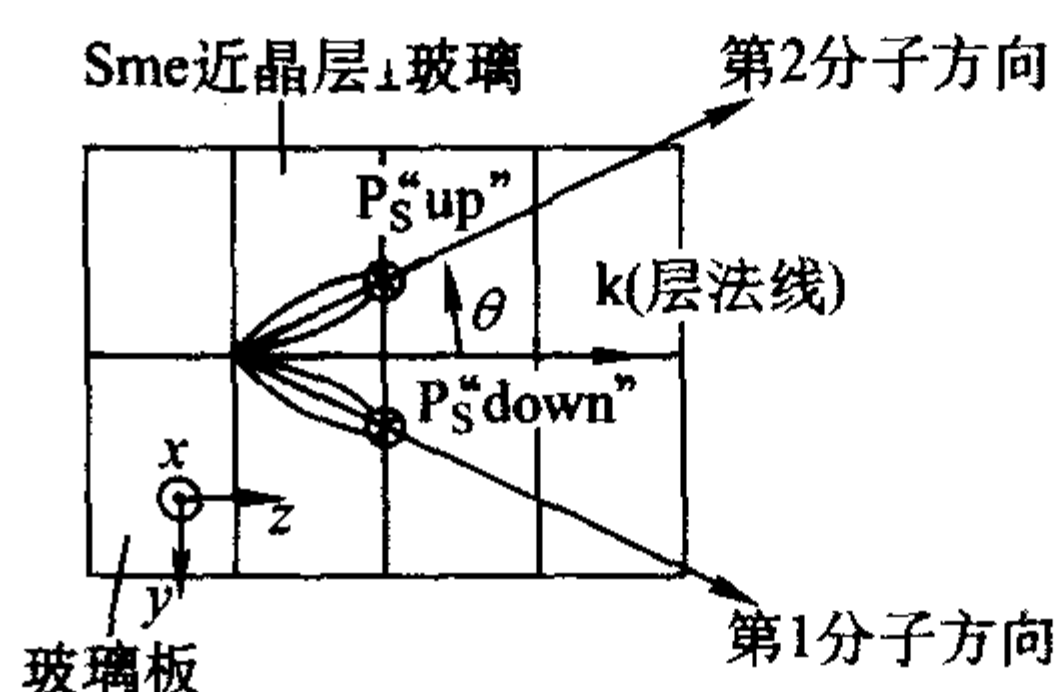


图 9.2-45 具有二种可能的稳定分子方向的液晶盒的俯视图

把这种液晶盒放在二片线性偏振片之间 (表面摩擦方向与二片偏振片均成  $45^\circ$  角) 其中一片偏振片平行于方向 1 (见图 9.2-46a), 加电场使分子排列成方向 1, 此时分子排列方向与进入液晶盒的偏振光 ( $e$  光) 方向一致, 光进入液晶盒并通过整个液晶层仍为线性偏振光, 方向不变, 但不能通过第二个偏振片, 为暗场。加上另一个电场, 使分子排列方向由 1 变为 2 (见图 9.2-46b), 进入液晶盒的线性偏振光分解成二部分, 并以不同的速度向前传播, 但频率不变, 位相不同, 因而线性偏振光变成圆偏振光, 经过第二个偏振片时,

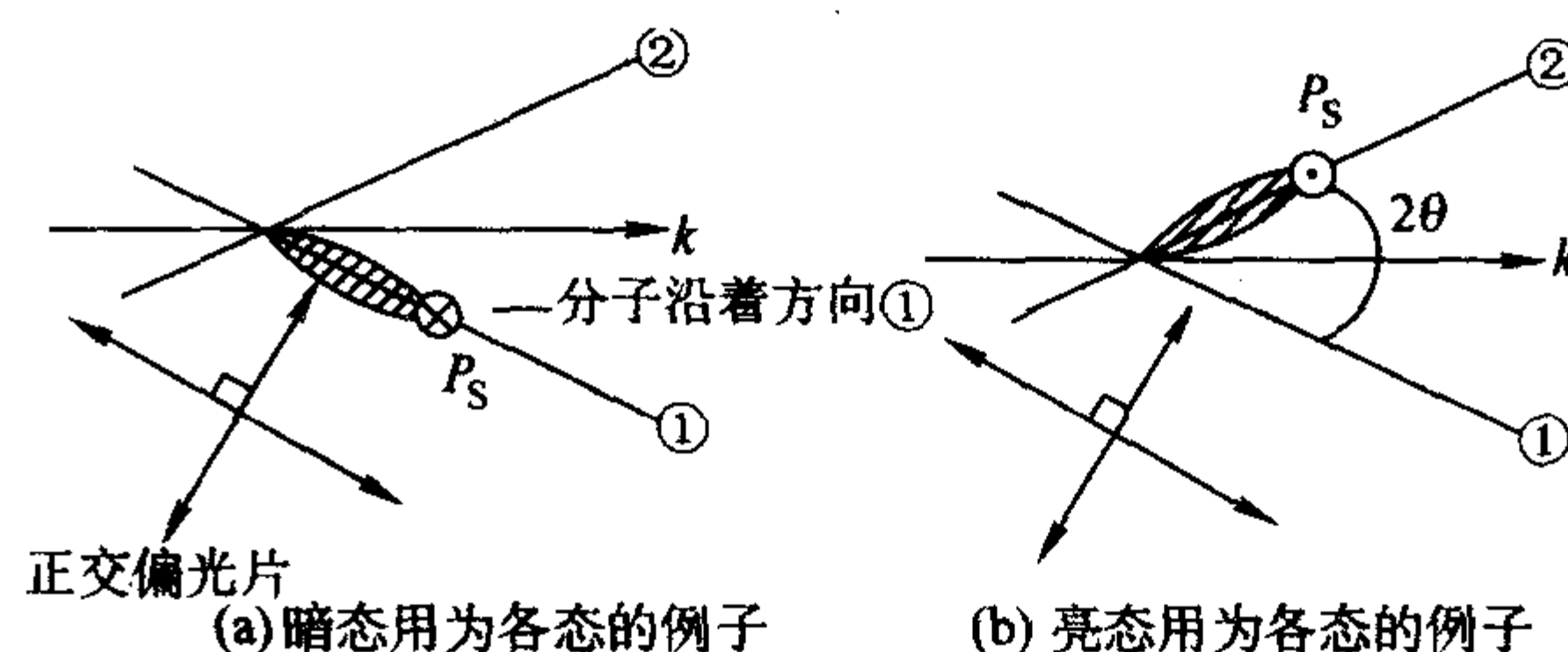


图 9.2-46 双折射型液晶盒中的暗场和亮场



圆偏振光又变成线偏振光, 可以通过第二个偏振片, 为亮场。当所加电场交替变化时, 液晶盒在暗场和亮场之间变化。铁电液晶盒很薄, 且在二种状态下均可以用电场驱动, 因而这种显示响应速度很快, 一般可达  $10 \sim 100 \mu\text{m}$ , 双稳态的存在使分子可以稳定地停留在某一个状态, 因而又具有存贮功能, 这种显示方式称为双折射型显示。

通过理论分析, 为了得到黑白显示模式, 液晶盒的厚度必须满足下式

$$d < 0.259/\Delta n \quad (9.2-15)$$

通常所用的  $S_C^*$  相液晶混合物的  $\Delta n$  大约在  $0.1 \sim 0.2$  之间, 因而液晶盒厚的范围为  $1.3 \leq d \leq 2.6 \mu\text{m}$ 。

在方向 1 和方向 2 之间, 液晶分子之间的夹角为  $2\theta$ ,  $2\theta$  的最佳值为  $45^\circ$ , 一般情况下只要  $2\theta$  大于  $20^\circ$  也是可以接受的。

在 SSFLC 盒中, 表面排列处理是非常重要的, 它直接影响到显示器件的质量, 通过近晶相排列可使液晶层排列良好, 并使分子具有二种稳定的平面排列。实验发现, 摩擦聚合物并使  $K$  平行于摩擦方向, 在  $S_A$  相时近晶层是很容易得到良好的排列的。这就要求铁电液晶混合物的相序应为:  $I \rightarrow N^* \rightarrow S_A \rightarrow S_C^*$  或  $I \rightarrow S_A \rightarrow S_C^*$ , 相序为  $I \rightarrow N^* \rightarrow S_C^*$  的铁电液晶混合物要得到良好的近晶层排列是很困难的, 良好的  $S_C^*$  排列应满足以下要求:

- 1) 行于摩擦方向且摩擦均匀, 要求在  $S_C^*$  相温度以上出现  $S_A$  相。
- 2) 没有锯齿形 (zigzag) 缺陷 (由排列层的种类和质量以及二个基片的摩擦方向决定)。
- 3) 在近晶层内得到均匀态。
- 4) 稳定态的二个分子方向之间的夹角要高 (由液晶的性质所决定)。

为了满足铁电液晶显示的要求, 近年来化学家们合成并调制了多种性能良好的铁电液晶混合物, 这些混合物应符合以下要求:

- 1) 有较小的蒸气压, 在可见光谱范围内吸收率很低。
- 2) 有宽的  $S_C^*$  相温度范围。
- 3) 相序为  $S_C^* S_A N^* I$  以保证得到良好的排列质量。
- 4) 在胆甾相和  $S_C^*$  相内具有补偿的螺距。
- 5) 在工作温度范围内锥角接近  $22.5^\circ$ , 以便在高多路驱动双折射型模式中得到良。
- 6) 好的对比度。
- 7)  $\Delta n$  与  $d$  相匹配, 当  $d$  为  $2 \mu\text{m}$  时,  $\Delta n$  大约为 0.14。
- 8) 响应速度快。
- 9) 旋转黏度低。
- 10)  $P_s$  一般在  $10 \sim 20 \text{ nc/cm}^2$  之间。
- 11) 小的负介电各向异性。
- 12) 清亮点不是太高。

## 2.7 聚合物分散型液晶显示

到目前为止, 所描述的各种液晶显示方式都工作在透明态—吸收态或透明态—反射态之间, 聚合物分散型液晶显示则工作在散射态—透明态之间。形成 PDLC 的基本方式是将低分子液晶与聚合物粘接剂相混合形成微米级的液晶微滴 (droplets), 然后在一定条件下形成 PDLC 膜。向列相液晶微滴强烈地散射光, 其外形是白色混浊或半透明 (translucent) 的, 当在二片导电玻璃中间夹上一层  $20 \mu\text{m}$  左右厚的 PDLC 膜时, 加上电场, PDLC 膜将从混浊状态变为透明状态, 所加的电场使液晶微滴内的液晶分子排列, 其折射率与聚合物的折射率相匹配时, 呈透明状态, 电压除去后, 又恢复到原始状态, 如图 9.2-47 所示, 在散射态时向列相液晶微滴任意

取向, 透明态时, 液晶微滴中的向列相液晶随电场取向。

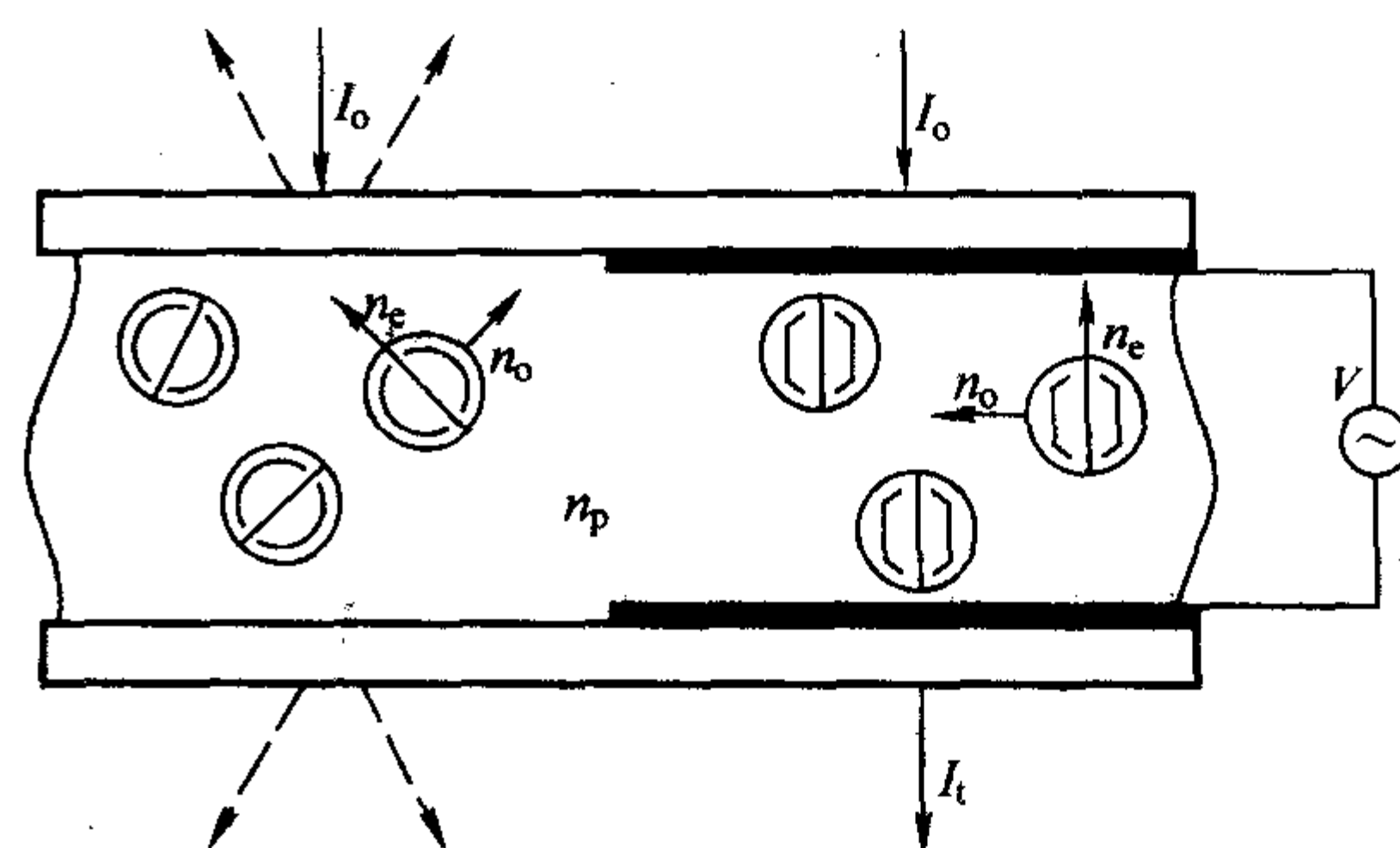


图 9.2-47 PDLC 光调示意图

在静态条件下, 液晶微滴在很大程度上受到边界条件的影响, 其形状是椭球状的, 称为双极构型, 如图 9.2-48 所示。在大多数 PDLC 材料中可以观察到这种构型。

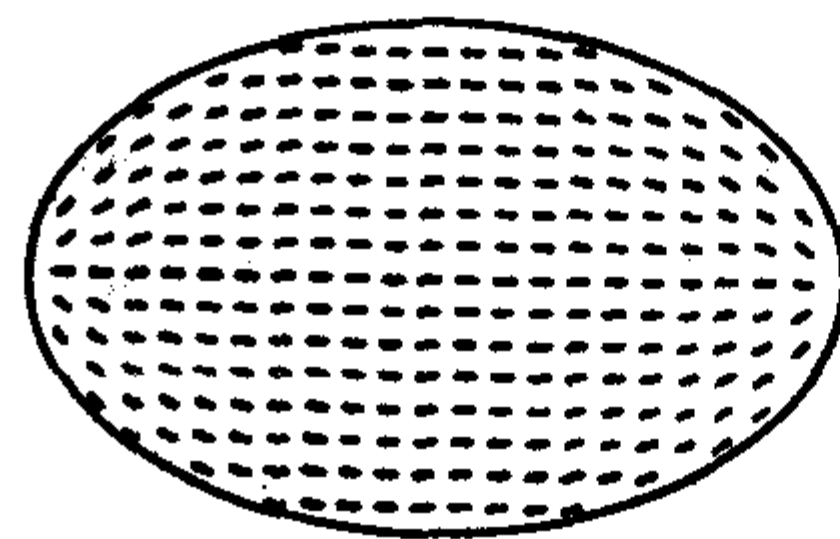


图 9.2-48 PDLC 中液晶微滴的双极构型

这种显示方式不使用偏振片, 因而降低了光的损失, 在直接式和投影型显示时均使其亮度增大。可以在 ITO 导电塑料膜上实现弯曲形显示, 可以做成大面积显示 (如窗帘及其他电光光阀) 而不需要传统的 TN 显示制造工艺技术。由于不需要取向层和封盒工艺, 因而制造工艺简单、成本下降。这种显示的响应速度可降至毫秒级, 因而可以实现电视显示。

在 PDLC 显示中, 为了得到足够大的散射效果, 要求液晶的  $\Delta n$  大于 0.2, 其次要求聚合物材料的折射率 ( $n_p$ ) 与液晶材料的  $n_o$  相匹配。在静态时 ( $E=0$ ), 由于  $n_p > n_o$ , 入射光被 PDLC 膜散射, PDLC 膜呈现乳白色, 而且  $n_p$  与  $n_o$  的差越大, 散射效果越好。在动态时 ( $E>0$ ), 由于  $n_p = n_o$ , 光透过 PDLC 膜, 膜呈透明态,  $n_p$  与  $n_o$  越接近, 膜就越透明。在  $\Delta\epsilon > 0$  的向列相液晶中, 液晶分子随电场取向, 因而液晶分子垂直于 PDLC 膜。

此外, 入射光通过 PDLC 膜的散射程度还取决于散射颗粒 (droplets) 的大小和数量, 为了得到较好的散射效果, 要求散射颗粒的大小接近散射光的波长, 通常为  $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ 。由于散射颗粒的大小比 PDLC 膜的厚度小得多, 所以入射光在穿过 PDLC 膜之前被散射了许多次, 从而得到很好的散射效果。

形成 PDLC 膜的方法主要有以下几种。

- 1) 聚合作用下的相分离 (polymerization induced phase separation, PIPS) 将聚合物材料与低分子液晶相混合, 形成均匀的溶液, 有时还混合有其他的化学试剂及固化剂来加速反应, 调节聚合物的折射率  $n_p$  使之与液晶的  $n_o$  相匹配, 以便改善显示的电光特性。例如用 Epon828 与 E7 相混合, 加入固化剂, 其重量比为 1:1:1, 在  $70^\circ\text{C}$  下加热使其固化。也可以使用紫外固化的环氧树脂, 加入光引发剂, 在 UV 光照射下固化。随着聚合物分子的增长, 液晶在其中的溶解度逐渐降低, 直到液晶相分离形成液晶微滴为止。液晶微滴的大小是由聚合作用的速率、所用液晶和聚合物的类型以及诸如黏度、扩散速度以及液晶在聚合物中的溶解度等因素所控



制。在热固化中,聚合速率是由固化温度和材料的相对浓度所控制的。在光固化中,则是由光强所控制的。

研究表明,这种方法可以制备  $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$  的液晶微滴,在显示应用中,液晶微滴的直径范围大约为  $0.3 \sim 3.0 \mu\text{m}$  之间。

2) 热产生的相分离 (thermally induced phase separation, TIPS) 控制液晶和热塑性材料所形成溶液的冷却速度可以制备 PDLC 膜 (加热到熔点以上), TIPS 法对于熔融低于其热分解温度的热塑性材料是可行的。当温度升高时,聚合物和液晶形成均匀溶液,与 PIPS 法相似,在溶液也可以包括其它的化学试剂来调节显示的电光特性,冷却均匀的溶液时引起相分离,液晶微滴的大小是由冷却速率来控制的,同时也与材料的多种参数有关,其中包括黏度、化学位等。

在 TIPS 方法中,液晶的含量比热固化或光固化时所用的液晶要高,如果在液晶微滴形成过程中加上电场,用同样的热塑性材料可以得到排列的液晶微滴,在液晶微滴形成以后将电场除去,人们发现形成了双极构型的液晶微滴,并且能够保持这个取向。

3) 溶剂产生的相分离 (solvent induced phase separation, SIPS) 将在分解温度以上的熔融的热塑性材料与液晶一起溶解在溶剂中,随着溶剂的挥发而引起相分离。液晶和聚合物溶解在溶剂中形成均匀的溶液,然后加热将溶剂除去引起相分离,冷却时聚合物固化。最终在聚合物黏合剂中形成液晶微滴,液晶微滴的大小取决于溶剂除去的速度。

4) 用微胶囊 (encapsulation) 形成 PDLC (nematic curvilinear aligned phase, NCAP) 将向列相液晶与水溶性的聚合物 (如 PVA) 混合,混合物经机械搅拌形成乳浊液 (emulsion),将乳浊液涂在透明导电的基片上,使其自然干燥,然后与另一片导电基片粘合在一起形成 PDLC 膜。用这种方法可以得到对比度高的光阀。除 PVA 以外,其他材料,如聚丙烯酸铵 (ammonium polyacrylate) 或明胶 (gelatin),也可以用来作为包液晶微胶囊的介质。

在 PDLC 制作过程中加入染料可实现单色显示,与 TFT 一起可实现 AM-PDLC 显示。图 9.2-49 为 PDLC 投影显示示意图。

用这种方法制成的投影显示有以下优点:光调制器的特性完全由散射最小吸收决定,映像的亮度不降低 (由于不使用偏振片),光线在投影器内与轴线高度平行,对比度可超过 100:1,由于不使用偏振片,因而不需要补偿片即可以实现全色显示,很容易调节响应速度而得到实时 (real time)

或电视显示。图中 PDLC 与介电镜 (dielectric mirrors) 一起使用得到彩色投影。由于阈值电压不是足够的陡峭,因而不能用于高分辨率电视的有源矩阵显示中。

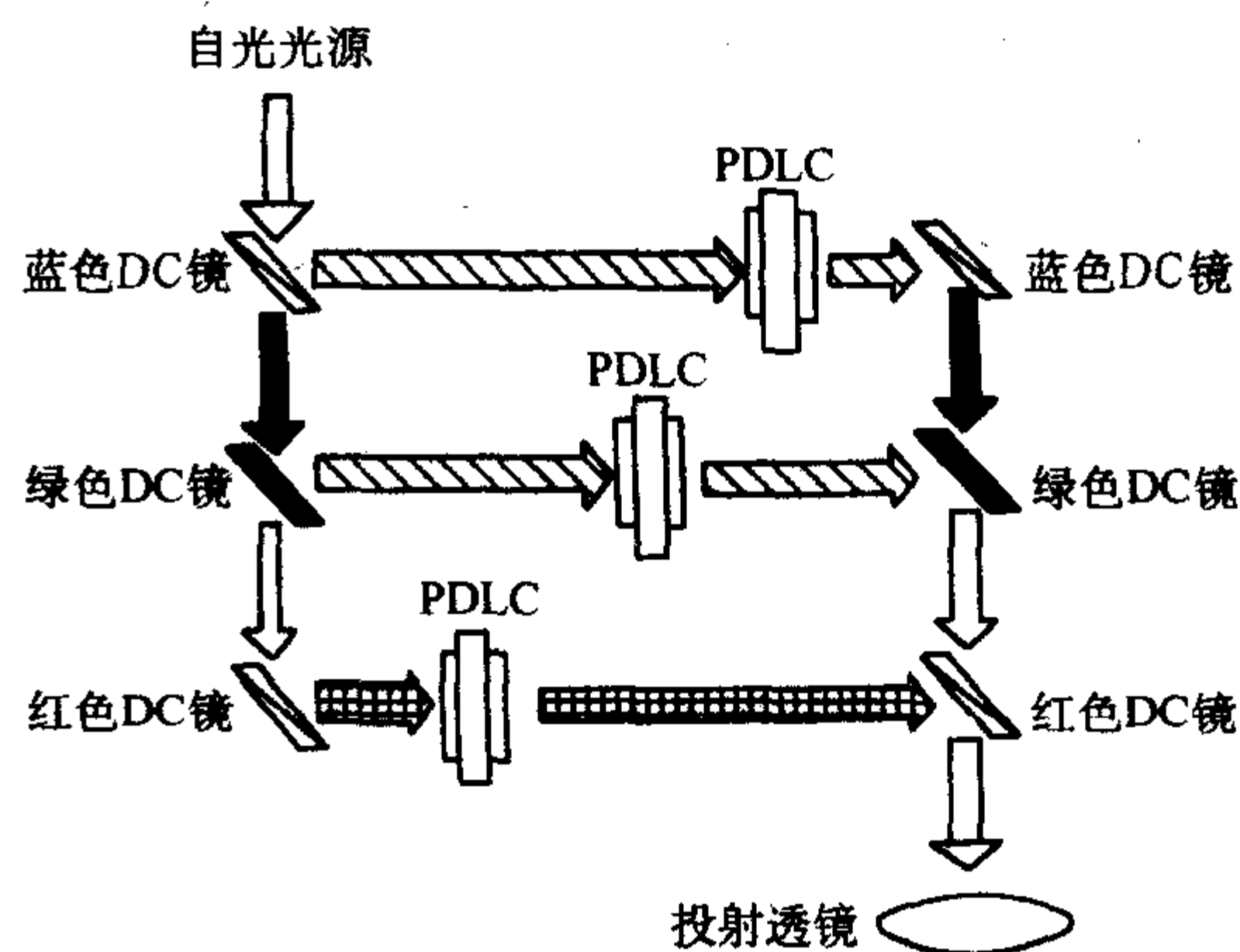


图 9.2-49 PDLC 作光阀的全色投影显示示意图

以上讨论的 PDLC 显示,在不加电场时呈散射态,在电场作用下呈透明态,近年来人们对反型 PDLC 显示 (即不加电场时呈透明态,加电场时呈散射态) 进行了大量的研究,如使用  $\Delta\epsilon < 0$  的液晶,并使用一些有机硅烷类化合物参与 PDLC 的形成过程,使液晶微滴内的液晶分子长轴与 PDLC 膜垂直,在不加电场时呈透明态。在电场作用下,液晶分子随电场取向,呈散射态,如图 9.2-50 所示。这种显示方式如要应用于实际中,仍有不少问题需要进一步解决。

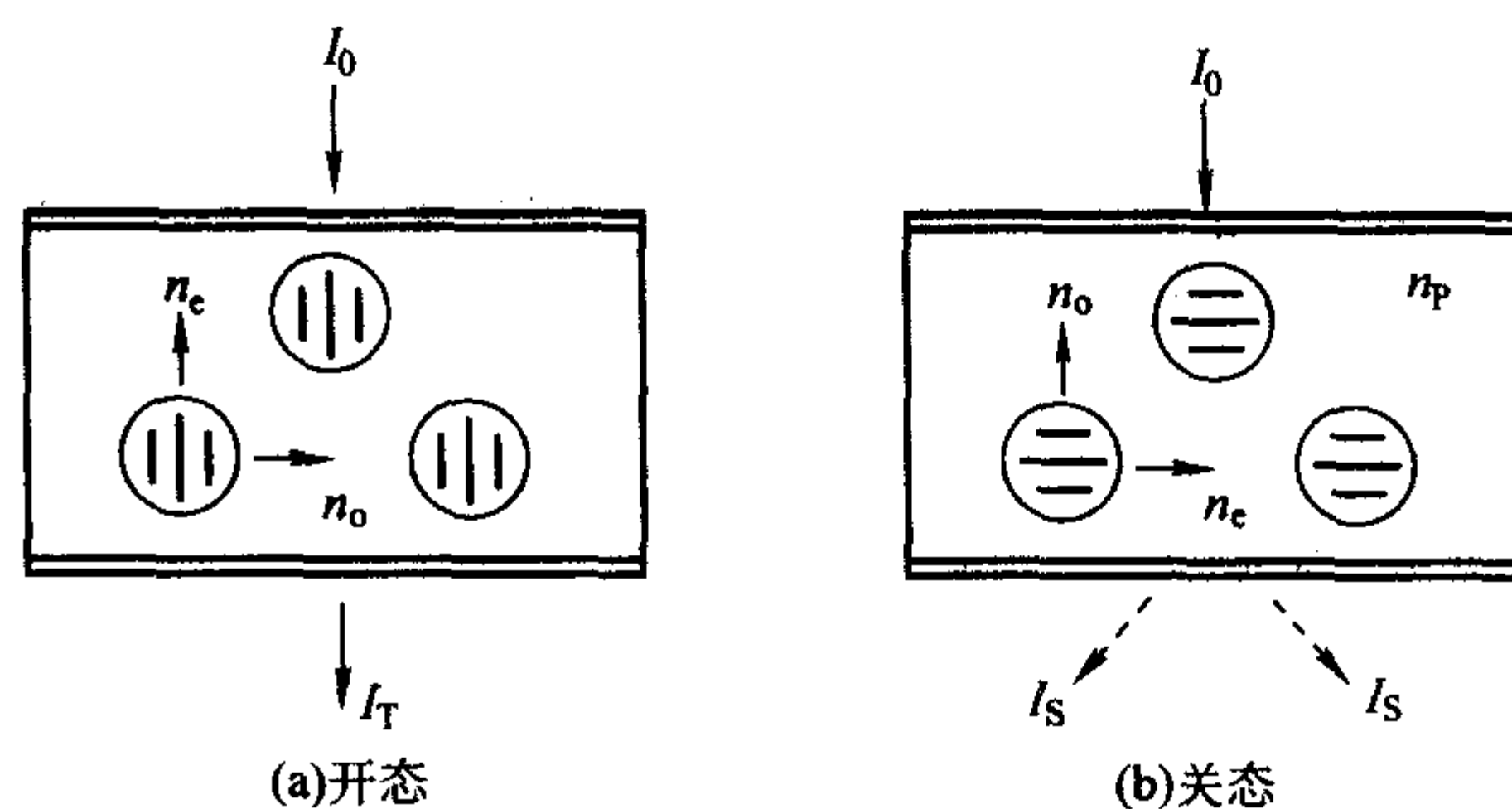


图 9.2-50 反型 PDLC 显示示意图

编写: 唐洪 (清华大学)  
漂晓 (清华大学)



# 第3章 有机电致发光显示

有机电致发光 (organic light emitting diodes, OLED) 显示是借助化学功能材料, 将电能直接转换成光能的一种新型技术。其发光机理与荧光类似, 但其激励机理及能量来源不同。普通荧光是高能量的入射光激励导致, 而电致发光的能量则来自电能。

OLED 的研究始于 20 世纪 60 年代。1963 年, Pope 等人采用单层夹心式结构, 利用蒽单晶作为发光层制作了发光器件, 揭开了有机电致发光研究的序幕。但是, 这个发光器件驱动电压高 ( $\sim 100\text{ V}$ )、发光效率和亮度都比较低, 未能引起广泛的重视, 此后二十年间, 有机电致发光的研究一直停滞不前。

1987 年, 美国 Kodak 公司的邓青云等人首次采用双层结构, 以芳香二胺类衍生物为空穴传输材料, 8-羟基喹啉铝 ( $\text{Alq}_3$ ) 为发光材料, 制备出高量子效率 (1%)、高发光效率 ( $> 1.5\text{ lm/W}$ )、高亮度 ( $> 1\,000\text{ cd/m}^2$ ) 和低驱动电压 ( $< 10\text{ V}$ ) 的 OLED 器件。器件性能的突破性进展重新激发了人们对 OLED 的浓厚兴趣, 相关领域的研究迅速活跃起来。

1990 年, 剑桥大学 Cavendish 实验室的 J. A. Burroughes 等人以聚对苯撑乙烯 (PPV) 为发光层材料制成了聚合物 OLED 器件, 该工作在科技界引起了强烈反响, 从而开辟了发光器件的又一个广阔领域——聚合物薄膜电致发光器件, 并展示出了 OLED 器件更具挑战性的应用前景。聚合物电致发光薄膜被美国评为 1992 年化学领域十大成果之一。

有机固体的最低能量激发态分为单线态和三线态, 前者导致荧光发射, 后者导致磷光发射。根据自旋统计估算, 在 OLED 器件中, 空穴和电子复合形成单线态激子的最高几率为 25%, 即采用荧光材料的 OLED 器件的最高内量子效率为 25%。传统的 OLED 器件利用的都是发光材料单线态激子的荧光发射, 而高达 75% 以上的三线态激子没能得到利用, 以非辐射的方式失活。实现三线态激子以发光的形式释放能量, 理论上可以使 OLED 器件的最高内量子效率达到 100%。1998 年美国普林斯顿大学的 S. R. Forrest 小组报道了用于有机电致发光的磷光材料 PtOEP, 其最大发射峰位于 650 nm, 半峰宽只有 70 nm 左右, 是一种纯正和饱和的红光材料, 器件最高内量子效率达到 23%。磷光材料的应用大幅度提高 OLED 器件的亮度和效率。

目前, OLED 日益受到人们的关注, 这方面的研究在世界范围内迅速展开, 器件性能得到了大幅度的提高。发光亮度方面, 已经达到  $10^5\text{ cd/m}^2$  数量级。器件的稳定性也得到了很大提高, 红、绿、蓝光器件的半衰期均超过 10 000 h (起始亮度分别为红光  $800\text{ cd/m}^2$ , 绿光  $1\,000\text{ cd/m}^2$ , 蓝光  $600\text{ cd/m}^2$ ), 基本达到便携产品的要求。发光效率方面, 最新报道的磷光器件的内量子效率高达  $(87 \pm 7)\%$ , 已接近理论极限 100%。

目前从事 OLED 开发和产业化工作的公司有 100 多家, 许多著名的大公司如: Philips、Pioneer、Toshiba、NEC、Kodak、Sanyo、Samsung、Sony、LG、Intel、Motorola 等纷纷加入其中。我国从 80 年代末开始进行 OLED 的相关研究工作, 目前已有多家企业、高校参与其中。清华大学化学系从 1996 年起开始 OLED 研究, 于 2000 年 5 月成立清华大学有机光电子实验室, 2003 年 11 月在此基础上成立了有机光电子与分子工程教育部重点实验室。在此期间, 建成了大陆第一个 OLED 超净实验室, 并与相关企业合作于 2001 年完成了大陆第一条 OLED 中试生产线的建设; 并率先在国内开展了 OLED 软屏显示的研究,

于 2002 年研发并生产出国内第一款彩色手机 OLED 显示屏, 目前正在加快推进大生产线的建设。

## 1 有机电致发光显示技术

### 1.1 特点和应用

为什么 OLED 从 1987 年开始到现在短短 10 余年时间内会取得如此巨大的发展, 并且吸引了工业界如此浓厚的兴趣呢? 这里有深刻的背景原因: 以计算机应用和信息高速公路为特点的信息时代的到来, 客观上对显示器提出了更高的要求——超薄、大屏幕、全色显示。

在目前的各类显示器中, 阴极射线管 (CRT) 占据了重要的位置。但是 CRT 面临着难以克服的缺点: 体积大、笨重、功耗大、难于携带, 平板化已成为显示器发展的一个重要趋势。在目前的平板显示技术中, 20 世纪 80 年代开始得到广泛使用的液晶显示器 (LCD) 代表了显示器平板化的趋势。LCD 具有体积小、重量轻、功耗低的优点, 但是 LCD 仍然不是最理想的显示器。其主要的问题是: 视角小、响应速度慢 (毫秒级)、温度特性差 (不能在低温下使用), 另外 LCD 自身不能发光, 其显示依赖于背光源或环境光。因此, 在中小尺寸 (10 in 以下) 平板显示领域中, LCD 的垄断地位正受到新的显示技术——有机电致发光显示的挑战。同目前 LCD 相比, OLED 显示器的特点如下:

- 1) 主动型发光, 视角宽 (可达  $170^\circ$ );
- 2) 响应速度快, 是 LCD 的 1 000 倍;
- 3) 低温性能良好;
- 4) 可制成弯曲软屏和透明显示屏;
- 5) 生产成本低廉。

OLED 显示器具有广阔的应用前景, 例如: 可用作液晶显示器的背光源, 制作电子笔记本、寻呼机以及移动电话上的便携式显示器等。从原理上来看, OLED 是实现壁挂式和可卷曲可折式显示器的最理想的技术, 而最具吸引力的则是制作大屏幕彩色薄膜电视机。另外, 作为一种全固化的显示器件, OLED 显示器还具有经久耐用的特点, 从而在许多特殊场合下具有应用优势。例如: 用在舰船、飞机、坦克上需经受激烈震动的环境中, 可以实现真正把显示屏带到野外, 带进严寒地区, 带到宇宙。

OLED 技术在过去 10 多年的时间里取得了巨大的进展, 就器件的发光亮度、发光效率和寿命而言, OLED 器件已经基本达到实用的要求。1997 年, 日本先锋公司开始销售配备有绿色 OLED 点阵显示器 (256 ~ 64) 的车载调频接收机, 同年, 日本出光兴产研制出 5 in QVGA (1/4 视频图形阵列) 全彩色 OLED 显示器; 1998 年, 日本 NEC 公司、先锋公司各自研制出 5 in 无源驱动全彩色 QVGA OLED 显示器; 1999 年, 先锋公司销售配备有多色 OLED 点阵显示器的车载音响设备; 2000 年, Motorola 公司推出采用 OLED 显示屏的手机; 2001 年 Sony 公司展示了 13 in 的 OLED 全彩显示屏。2003 年 5 月, Samsung 公司推出了 15 in 全彩 OLED 显示器, 能耗仅 6.5 W, 证明了电致发光可以用于大型平板显示。Sony、DuPont、Philips 等公司也展示了包括软屏显示器在内的样品。随着产业化前景的日趋明朗, 今后数年这一领域的发展速度将大大加快, 竞争将会愈发激烈。2003 年 3 月, 日本三洋公司与美国柯达公司联合推出了采用全彩有源驱动显示器的数码相机, 标志着有机电致发光显示的产业化又迈出了坚实的



一步。整体上讲, OLED 的产业化工作已经开始, 其中无源驱动器件已经达到批量生产水平, 有源驱动器件目前尚处在研究开发阶段。2005 年 5 月, Samsung 电子展示了 40 in 全彩色有源驱动 OLED 电视机, 预示了 OLED 作为大屏幕平板显示的广阔前景。

## 1.2 结构和原理

OLED 器件由 ITO 阳极和金属阴极以及夹在其中的有机薄膜组成, 用低压直流驱动, 当 ITO 一侧加正向偏压, 金属电极一侧加负向偏压时, 从 ITO 一侧可以观察到光辐射。目前主要有四种典型的结构, 如图 9.3-1 所示。



图 9.3-1 OLED 器件的结构示意图

图中 I 为单层夹心式结构, II、III 为双层结构, IV 为三层结构。阳极 ITO 为透明的导电玻璃, 阴极为镁银合金 (Mg:Ag, 物质的量比为 10:1), 由真空热蒸镀制得。选择阴极金属材料的基本原则是其功函数尽可能低, 使阴极电子能在低压激发并注入到发光层中。常用的阴极电极材料还有 Li、Ca、In、Al 等。

OLED 器件的效率和寿命与器件结构的设计密切相关, 合理地设计器件结构, 对提高器件性能是十分重要的。器件的具体结构应根据发光层的半导体性质来决定。当发光层主要以电子导电为主, 发光层中的多数载流子为电子, 少数载流子为空穴, 这时应提高空穴的注入密度才能有效地提高发光亮度, 此时宜采用双层结构, 加入空穴传输层。当发光层主要以空穴导电为主, 发光层中的多数载流子为空穴, 少数载流子为电子时, 应提高电子的注入密度才能有效地提高发光亮度, 此时宜加入一层电子传输层。当发光层材料既能输运电子又能输运空穴时, 可以采用三层结构。

在三层结构的基础上, 近几年又出现了两种新的器件结构, 其中之一是在 ITO 和空穴传输材料之间加入一层铜酞菁 (CuPc) 缓冲层作为空穴注入层, 其效果是大大延长了器件的工作寿命。第二种新结构是为了保证电极与有机物之间的良好接触及电子的有效注入, 在金属和有机物之间加一层很薄的 MgO 或 LiF 缓冲层作为电子注入层, 这种结构降低了器件的驱动电压, 并使器件的效率和亮度大大提高。如图 9.3-2 所示就是一个多层结构的 OLED 器件。

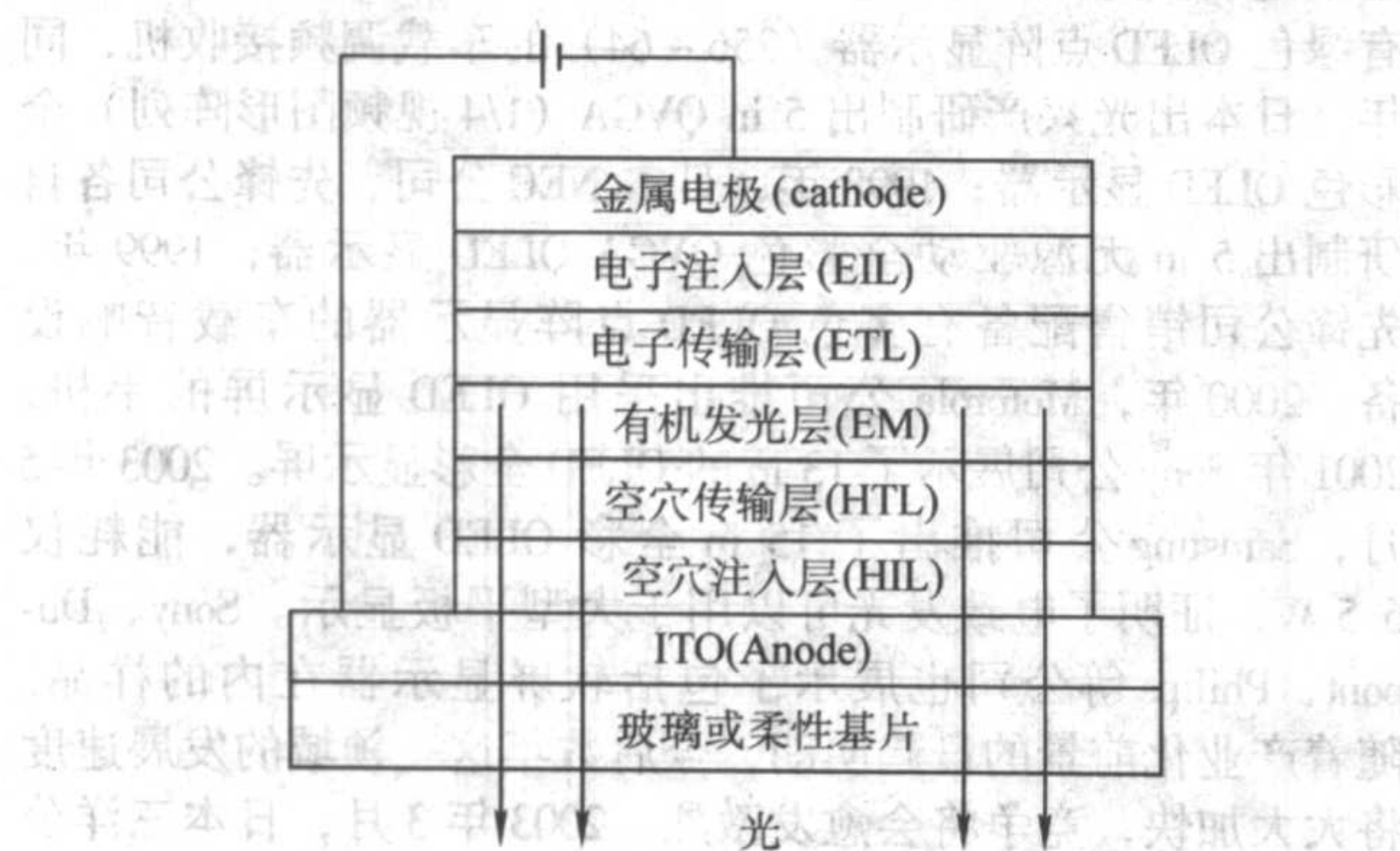


图 9.3-2 多层结构的 OLED 器件

目前, 对 OLED 发光机理的研究还不透彻, 其发光机制尚未有定论。人们普遍接受的是能带理论模型, 认为 OLED 发光属于注入式发光, 即在外电场的作用下, 电子或空穴从电极注入到有机层中, 形成带正电或负电的极化子 (polaron)。极化子在外加电场的作用下发生移动, 和带相反电荷的极化子形成极化子激子 (polaron exciton), 接着在发光层中发生辐射复合而发光。具体地说, 复合发光的过程分为下面五个阶段, 如图 9.3-3 所示。

- 1) 载流子的注入: 电子和空穴分别从阳极和阴极注入到有机层中;
- 2) 载流子的迁移: 载流子分别从电子和空穴传输层向发光层迁移;
- 3) 载流子复合: 空穴和电子在发光层中相遇、结合并产生激子;
- 4) 激子迁移: 激子迁移时不能传递电荷, 但可以运载能量, 其扩散长度只与它的浓度梯度有关, 而与电场的高低无关;
- 5) 激子的辐射衰减: 激发态能量通过辐射失活, 产生光子, 释放光能。

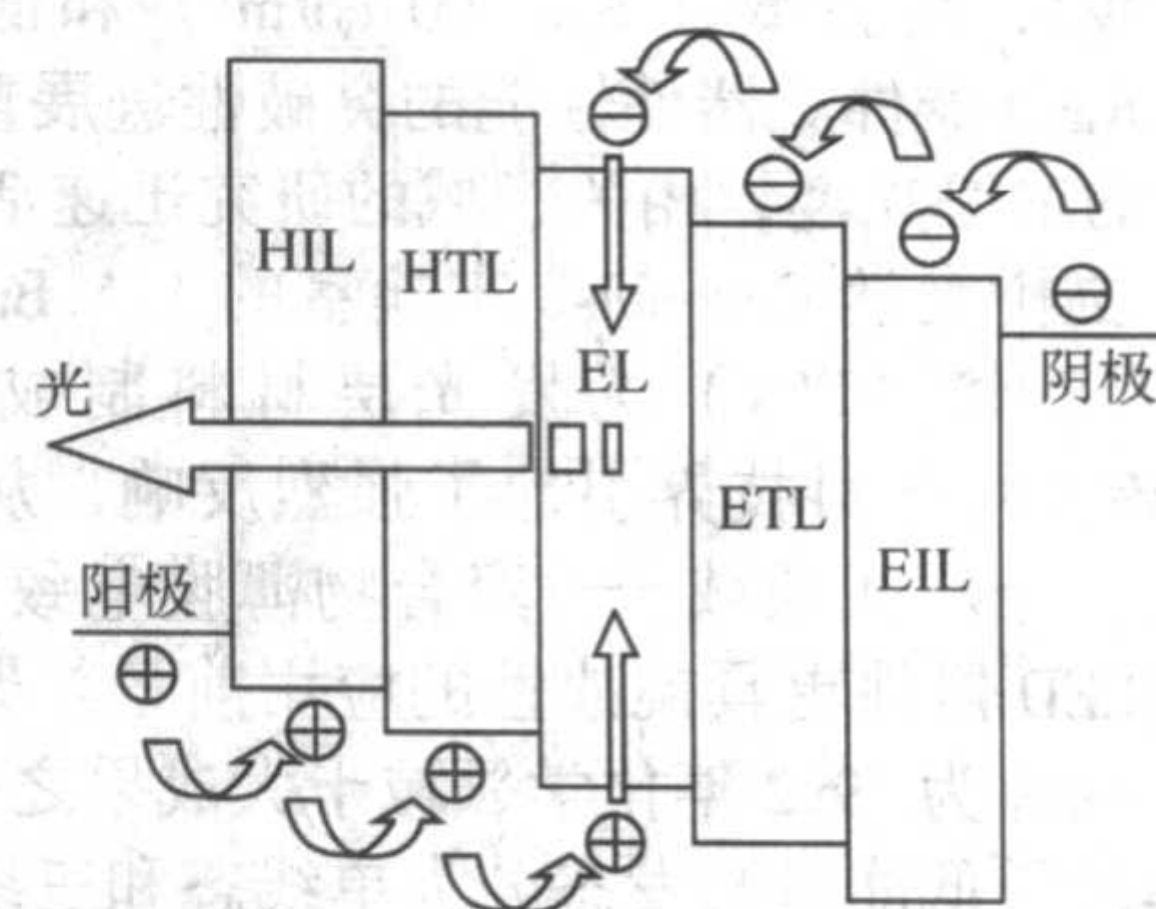


图 9.3-3 多层器件中的电子、空穴复合发光过程

载流子的注入是在电场的作用下完成的。载流子的传输过程一般被认为是一种电化学氧化-还原过程。例如空穴传输是一种夺电子氧化过程, 而电子传输则是一种接受电子还原过程。载流子的复合和发光则被认为是电子的跳跃和弛豫过程。

这里所提到的电子、空穴传输层和发光层均由有机材料 (包括小分子和高分子两大类) 制备。由于 OLED 器件具有发光二极管 (light emitting diodes, LED) 整流与发光的特性, 因此小分子有机电致发光器件亦被称为 OLED (organic light emitting diodes), 高分子有机电致发光器件则被称为 PLED (polymeric light emitting diodes)。无论是在 OLED, 还是 PLED 的研制中, 材料的选择都是至关重要。材料性质、器件结构和制作工艺决定了器件的性能, 而器件究竟采用哪种结构也视所采用的材料的性质而定。

## 1.3 制备工艺

OLED 的制备工艺主要涉及薄膜工艺和表面处理技术, 图 9.3-4 是简单基板制备 OLED 的工艺流程。制备过程中的关键技术包括 ITO 基片的处理、有机/聚合物功能薄膜的制备和封装技术。



图 9.3-4 OLED 的制备工艺示意图

对 ITO 薄膜进行处理是为了改变 ITO 的表面状态, 使得



ITO 的表面能级与空穴传输层的能级相匹配。现在常用的 ITO 表面处理方法有紫外线-臭氧 (UV-Ozone) 处理和等离子体 (plasma) 处理两种。有机功能薄膜的制备工艺技术可以分为干法和湿法两种。在制备聚合物发光二极管时, 常常采用旋转涂覆 (Spin coating) 和喷墨打印技术 (Ink-jet printing), 称之为湿法工艺; 而对有机小分子器件的制备, 则通常采用真空热蒸镀技术, 称之为干法工艺。在 OLED 制备过程中的另一个关键技术就是, 在最后封装之前对器件的预封装。一般采用无机材料, 比如  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$  和  $\text{In}_2\text{O}_3$  等对器件进行预封装。然后再用环氧树脂和平板玻璃进行最终封装。下面我们主要介绍两种新型的 OLED 制备技术: 喷墨打印和丝网印刷技术。

#### (1) 喷墨打印技术制备 OLED 器件

在聚合物 OLED 器件的制备中, 聚合物薄膜通常采用旋涂制备。旋涂的优点是能实现大面积均匀成膜, 但缺点是无法控制成膜区域, 因此只能制备单色器件, 另外旋涂对聚合物溶液的利用率也很低, 仅有 1% 的溶液沉积于基片上, 99% 的溶液都被在旋涂过程中浪费了。而采用喷墨打印技术, 不仅可以制备彩色器件, 而且对溶液的利用率也提高到 95%。这项技术发明的时间并不长, 但发展很快。

与旋涂选用的聚合物溶液不同, 喷墨打印技术要求选用与之相匹配的聚合物溶液, 在选择高性能聚合物材料的同时, 还必须对溶剂进行优化。溶剂的选择非常重要, 因为这影响到打印后形成膜层的形貌, 进而影响到器件的效率和寿命等性能。喷墨打印中选用的聚合物溶液必须不会堵塞喷嘴; 聚合物溶液必须有适当的黏度和表面能, 以保证喷出的“墨滴”方向、体积是可以重复的; 而且还要考虑“墨滴”能浸润基片表面, 保证烘干后成膜均匀、平整。因此, 旋涂中常用的易挥发的甲苯、二甲苯等溶剂就不能满足喷墨打印的要求, 需要采用高沸点的溶剂, 如三甲苯、四甲苯, 或采用混合溶剂。喷墨打印也对打印技术提出了挑战, 如喷嘴能喷出更加精细的墨滴, 喷出墨滴能够精确定位, 保证墨滴的重复性等。

喷墨打印技术被认为是最适于制备大面积 OLED 显示面板的技术。各大公司都纷纷研发喷墨打印制备 OLED 的技术。喷墨打印还能同有机晶体管集成电路制备结合起来, 充分展现这一技术的发展潜力。如果喷墨技术进一步发展, 半导体元件的生产设备有可能会大幅度缩小体积并节省能源, 批量生产也有可能成为现实。

#### (2) 丝网印刷制备 OLED 器件

丝网印刷技术是传统印刷技术的一种, 具有适用范围广、制版费用低、适应性强、生产效率高等特点, 因而被誉为“万能印刷”。在 OLED 器件制备中采用丝网印刷技术, 可以方便地实现大面积图形制备。与常用的真空蒸镀技术相比, 不需要真空设备, 成本低廉; 与旋涂技术相比对有机溶液的利用率大大提高, 因此日益引起研究人员的关注。

传统的丝网印刷方法制备的膜层厚度通常在几微米到几十微米, 制备薄膜有一定的难度, 而 OLED 中的有机材料载流子迁移率很低, 膜厚增加会导致 OLED 器件驱动电压升高。为了解决这一问题, 人们开始研究厚膜 OLED 器件。Yamamori 等采用超强酸盐掺杂空穴传输层, 提高了传输层的载流子迁移率, 从而降低了厚膜 OLED 器件的驱动电压, 在空穴传输层厚度为  $1\ \mu\text{m}$  时, 仍可用低于 10 V 的电压驱动。

丝网印刷在 OLED 领域中的应用才刚刚起步, 但可以预见这是一项很有潜力的技术, 而且还可用于制备太阳能电池等多种有机光电器件。

### 1.4 彩色化技术

全彩色和大面积的平板显示器是 OLED 发展的最重要目

标之一。通过材料设计, 有机材料的发光可以覆盖整个可见光区, 对于单个 OLED 器件, 还可以通过能量传递, 在有机基质材料中掺杂荧光或磷光染料来获得高效率、长寿命和所希望的发光颜色的器件。

全彩色图像显示需要获得在可见波长范围连续可调的颜色, 目前 OLED 获得彩色显示的主要方案有如下三种。

方式一是分别制备红、绿、蓝 (即 RGB) 三原色的发光中心, 然后调节三种颜色不同发光强度的组合, 产生真彩色。红、绿、蓝三色独立发光是目前采用最多的发光模式, 技术重点在于提高发光材料的色纯度与效率。目前, 不论是小分子器件还是聚合物器件均面临的问题是蓝光材料的色纯、效率和寿命有待提高。

方式二是首先制备发白光的器件, 然后通过滤色膜得到三原色, 重新组合三原色从而实现彩色显示。由于白光在彩色化和照明等方面有很好的应用前景, 白光材料和器件的研究取得了较大的进展。由白光实现彩色化的难点在于实现高效率、高纯度的白色发光, 而最大的优点则在于可直接应用 LCD 的彩色滤光片, 但是在透光效率方面, 相对于红绿蓝三色独立发光而言要稍差。

方式三是首先制备发蓝光的器件, 然后通过蓝光激发其它层材料分别得到红光和绿光, 从而进一步得到彩色显示。由于必须加入显示全彩的色转换层物质, 所以制备工艺相对复杂、成本高。目前还存在红光转换效率不高等问题。

根据现阶段的工艺技术水平, 方式一已用于产业化产生中。对于小分子器件, 除了进一步提高红、蓝发光器件的效率和寿命外, 精密的像素制备也需要高质量的蒸镀模板。

## 2 有机电致发光显示材料分类

众所周知, 有机材料比无机材料丰富得多, 所以当有机电致发光兴起的时候, 新型有机电致发光材料也层出不穷, 这为高性能材料的选择和全色发光的实现打下了良好的基础。

用于 OLED 的材料, 有许多基本的性能要求。在操作性方面, 首先要求好的成膜性, 以降低缺陷形成的几率。其次要有好的耐热性, 确保在使用过程中, 材料在长时间的高温操作下不致变质。另外, 高的玻璃化转变温度也是必要的, 以保证材料的无定形薄膜的稳定性。光电特性方面的要求是材料要具有适当的电离能和电子亲合势, 以降低载流子传输的势垒。高的载流子传输速度, 则可以减小器件的响应时间。分子受激发和发光的效率越高, 电能的损耗就会越小。另外, 电化学稳定性和色纯度也是重要的性能指标。

简单说来, 可用于电致发光的有机材料应该具备以下特性:

- 1) 在可见光区域内具有较高的荧光量子效率或良好的半导体特性, 即能有效地传导电子或空穴;
- 2) 高质量的成膜特性;
- 3) 良好的稳定性 (包括热、光和电) 和机械加工性能。

1987 年以来, 人们投入了大量的精力去开发各种材料。目前, 用于有机电致发光的材料种类很多, 按照材料所属的有机物类别来分, OLED 材料大致可分为小分子和聚合物两大类。

目前来看, 在电致发光的应用中, 小分子化合物与聚合物各有特点, 难分优劣。与聚合物相比, 小分子有两方面的突出优点: 一是分子结构确定, 易于合成和纯化。小分子材料可以通过重结晶、色谱柱分离、分区升华等传统手段来进行提纯操作, 从而得到高纯的材料。众所周知, 所用材料的纯度在电致发光中是极为重要的, 材料的高纯度可以减少发光猝灭、延长器件寿命。二是小分子化合物大多采用真空蒸镀成膜, 容易形成致密而纯净的薄膜。但是传统的真空蒸镀设备复杂, 成本较高。



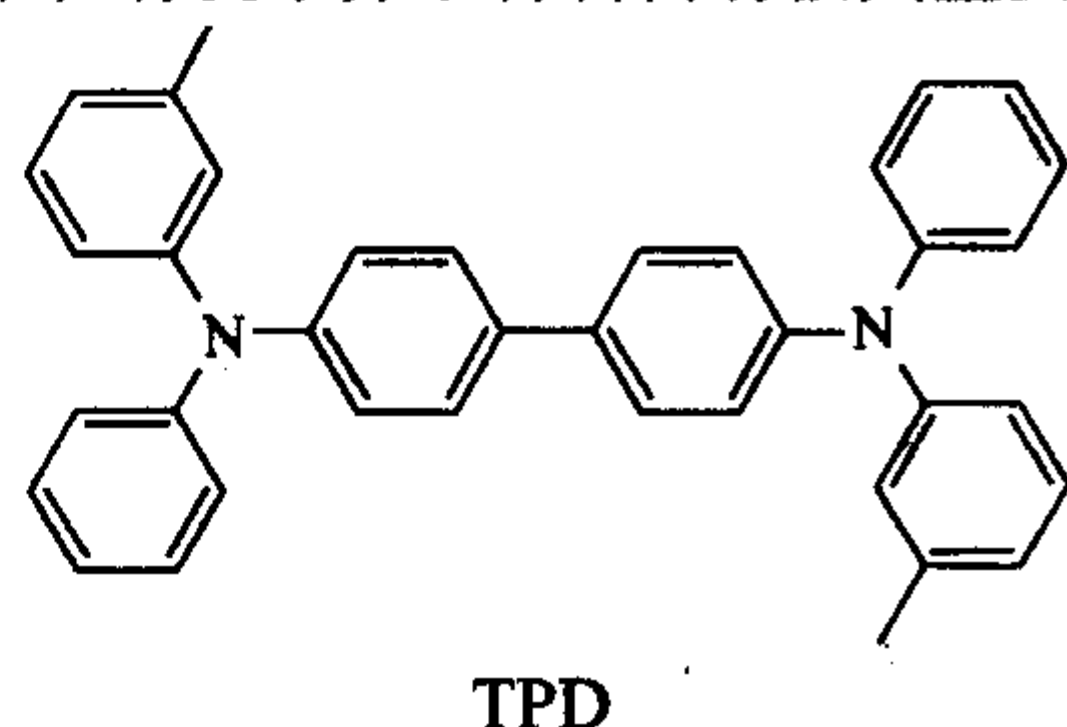
相比之下, 聚合物分子量大, 不易升华, 多采用湿法制膜, 如旋转涂覆 (Spin coating)、喷墨打印技术 (Ink-jet printing)、丝网印刷 (Screen printing) 等制膜技术。这些技术相对于真空蒸镀而言, 工艺简单, 设备低廉, 从而在批量生产中有成本优势。但是这种湿法制膜技术在制备多层膜结构时, 由于溶剂的使用经常会导致前一层膜的损坏。因此小分子化合物在制备多层膜复杂结构时有显而易见的优点, 这些优点在制作点阵和多色电致发光器件中表现得更为明显。聚合物的优点是, 分子量大, 材料稳定性好, 理论上讲有利于延长器件的使用寿命; 另外, 聚合物材料的柔韧性更好, 有望在柔性显示中得到使用。

总体上说, 小分子材料器件的工艺较为成熟, 目前已进入产业化阶段, 但是小分子材料的开发仍在继续, 随着材料和工艺两方面的进步, 小分子材料的器件性能会进一步提高; 而聚合物作为很有前途的一个研究方向, 也正在加快推进产业化进程, 为有机电致发光显示的发展带来强有力的推进。

下文我们将分类介绍小分子和聚合物有机电致发光材料。

### 3 小分子有机电致发光材料

在有机电致发光材料中, 有机小分子材料占有极其重要

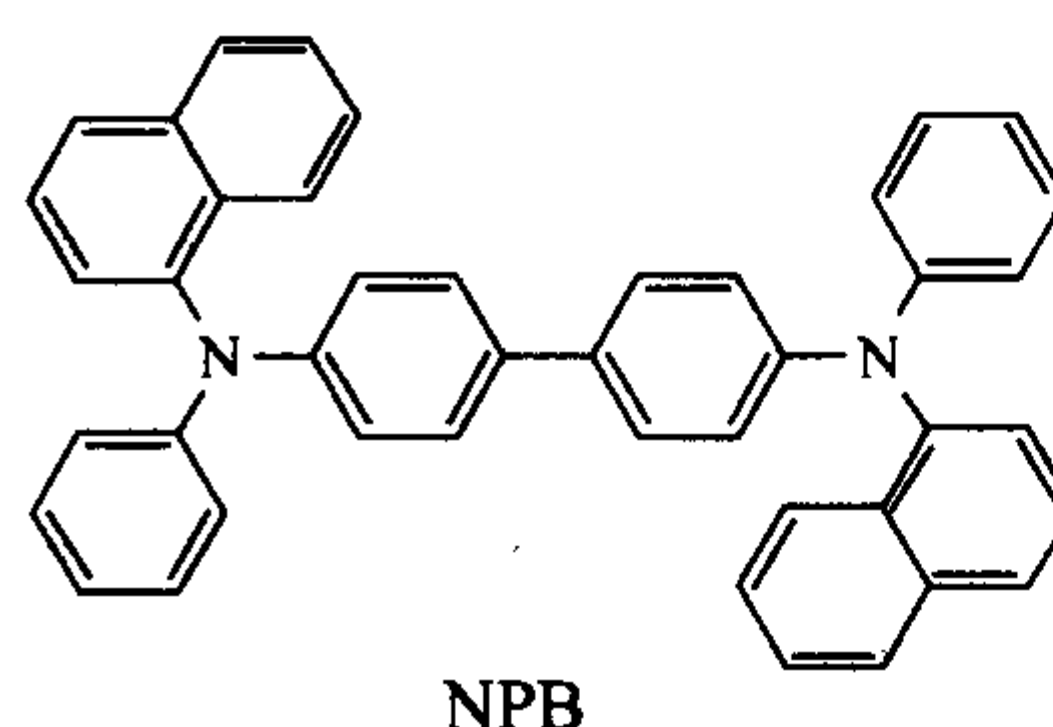


*N*, *N'*-二苯基-*N*, *N'*-二(3-甲基苯基)-1, 1'-联苯-4, 4'-二胺 (TPD) 是较早使用的空穴传输材料。不足之处在于它的玻璃化转变温度仅为 60℃ 左右, 稳定性不好。人们从三苯胺的结构出发, 通过桥连 (bridging), 星形分子结构 (Star-shaped) 和螺原子连接 (Spiro-linked) 等思路进行改性, 以提高 TPD 的热稳定性和成膜性能, 并由此产生了许

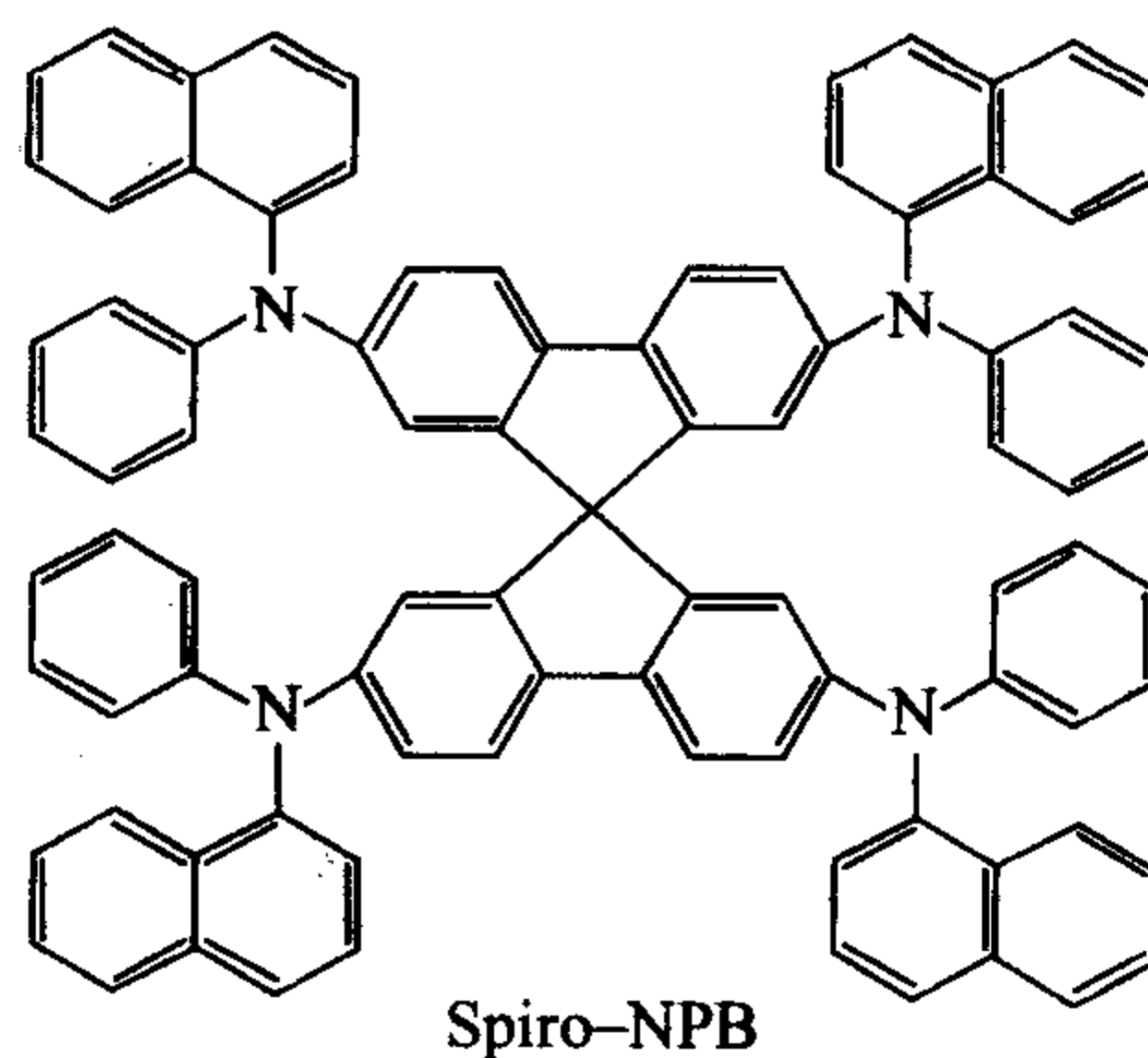
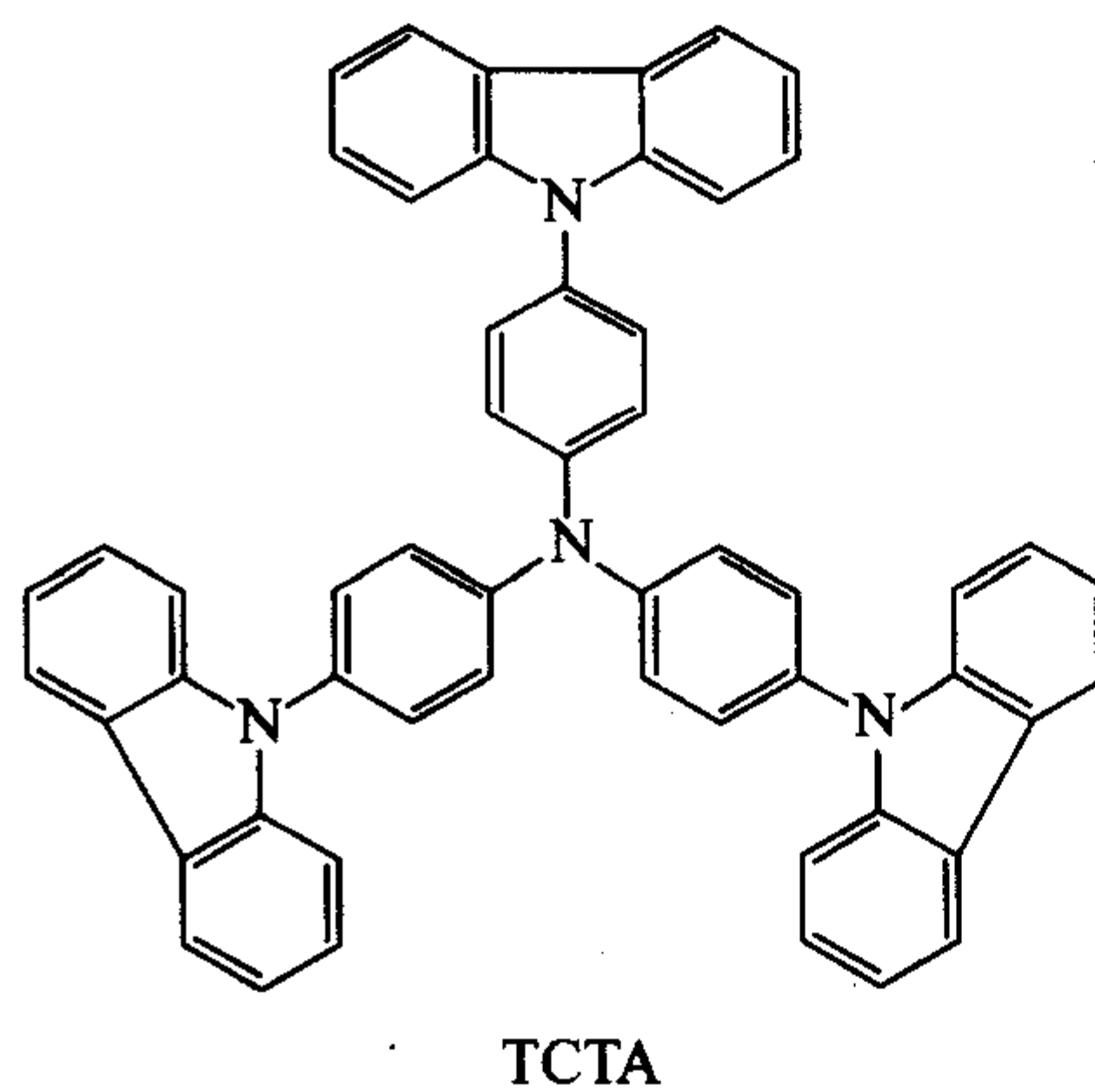
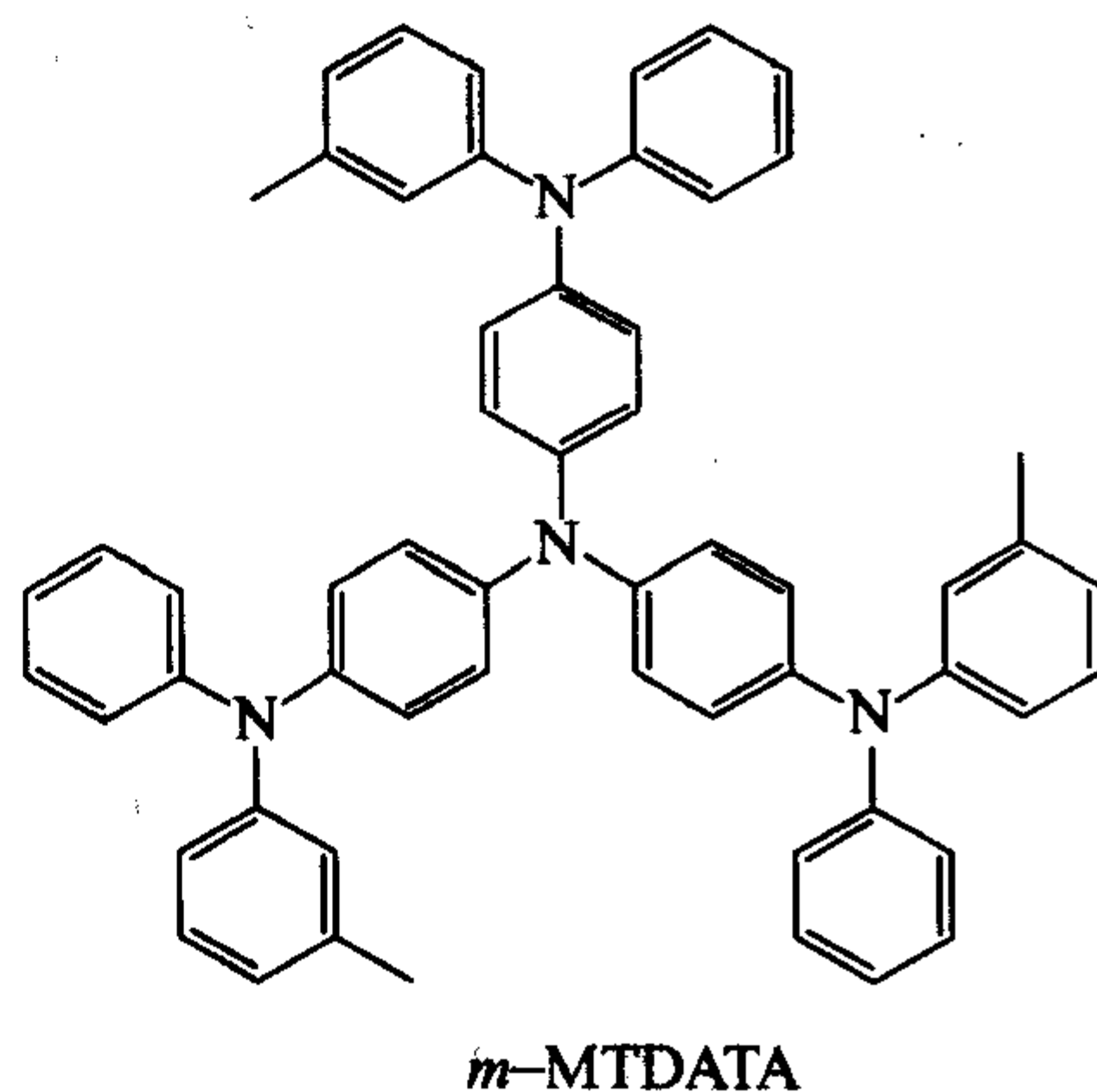
的地位。按照材料在器件中所承担的功能类别来分, 小分子有机电致发光材料又可分为: 空穴传输材料、发光材料、电子传输材料。此外近年来还出现了一些其他功能的材料, 如为了改善有机材料与电极之间的界面势垒, 增强载流子的注入而引入载流子注入材料, 包括空穴注入和电子注入材料, 有时也称这类材料为缓冲层材料。由于它们在器件中所承担的功能不同, 所以各自有不同的物性要求。

#### 3.1 空穴传输材料

这类材料在分子结构上表现为富电子体系, 具有较强的电子给予能力 (易氧化)。自从 1987 年第一个高性能的有机电致发光器件被报道以来, 空穴传输层的作用便受到了极大的重视, 以三苯胺衍生物和一些聚合物为代表的空穴传输材料, 在近 10 年中获得了极大的发展。研究分析表明, 空穴传输材料的不稳定性限制了器件寿命的进一步提高, 这一点在小分子器件中表现尤为显著, 材料稳定性的一个最重要的参数就是玻璃化转变温度 ( $T_g$ )。因此, 大多数关于空穴传输材料的研究, 是以提高玻璃化转变温度为目标而展开的。

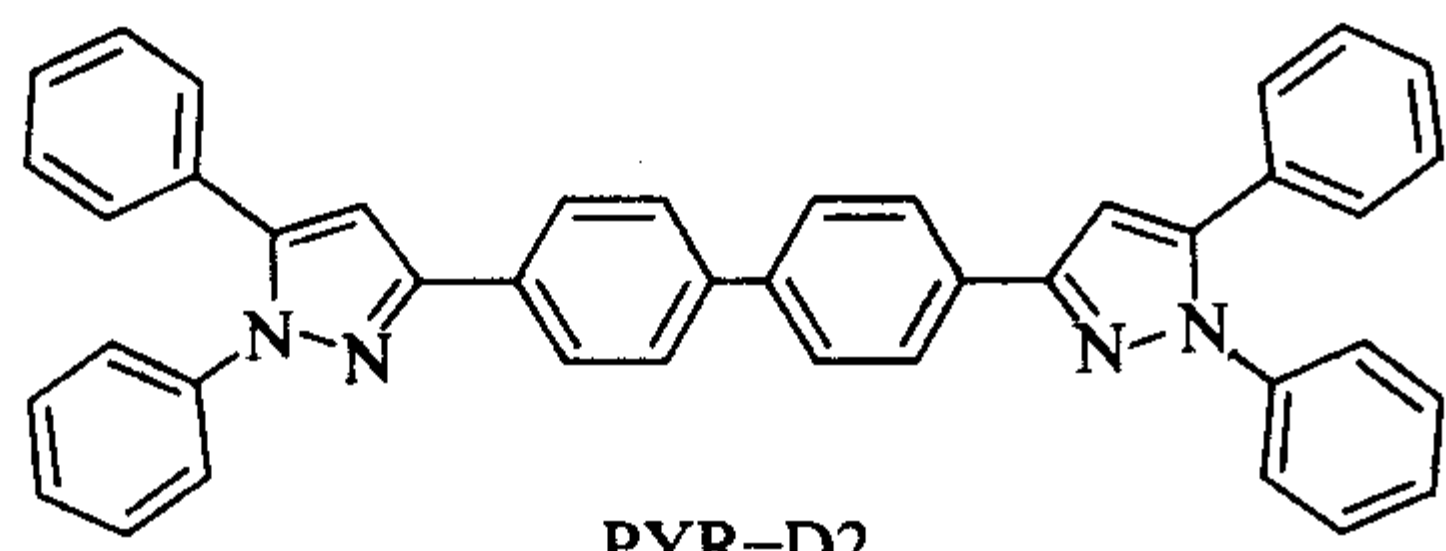


多优良的空穴传输材料。*N*, *N'*-二苯基-*N*, *N'*-二(1-萘基)-1, 1'-联苯-4, 4'-二胺 (NPB) 是目前广泛采用的空穴传输材料,  $T_g = 96^\circ\text{C}$ ,  $I_p = 5.7\text{ eV}$ 。MTDATA, TCTA 具有星形的分子结构, 其中 TCTA,  $T_g = 150^\circ\text{C}$ ,  $I_p = 5.7\text{ eV}$ 。Covin 公司的 Spiro-NPB,  $T_g$  提高至 147℃。





非胺系列的空穴传输材料是另一个研究方向,如六烷氧基取代的三苯基衍生物、咪唑衍生物、吡啶衍生物等。

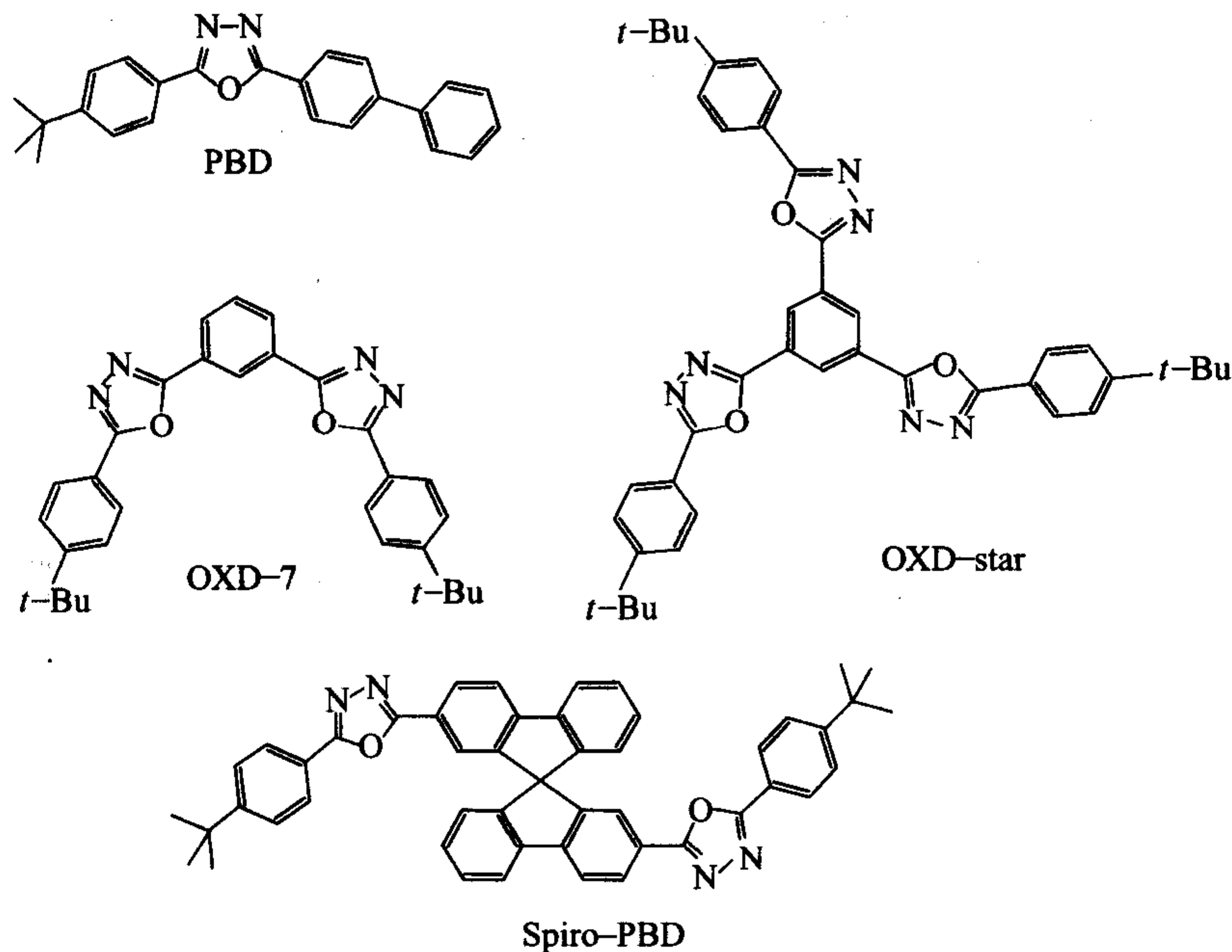


PYR-D2

由报导的文献中可以看出,目前的空穴传输材料的稳定性已经获得较大的提高。当然作为空穴传输材料不仅要求其具有很高的玻璃化转变温度和很好的无定形膜稳定性,更重要的依然是要具有优良的空穴传输性能。电离势( $I_p$ )是空穴传输材料分子设计中需要考虑的另一个重要因素。实验已经证实,当空穴传输材料和阳极界面处形成很小的势垒时,器件的稳定性会相应有所改善。对于三苯胺类衍生物,其分子中氮原子上的孤对电子的有效离域是获得高空穴迁移率的必要保证。

### 3.2 电子传输材料

现在采用的器件结构中电子传输层与发光层大多是合并



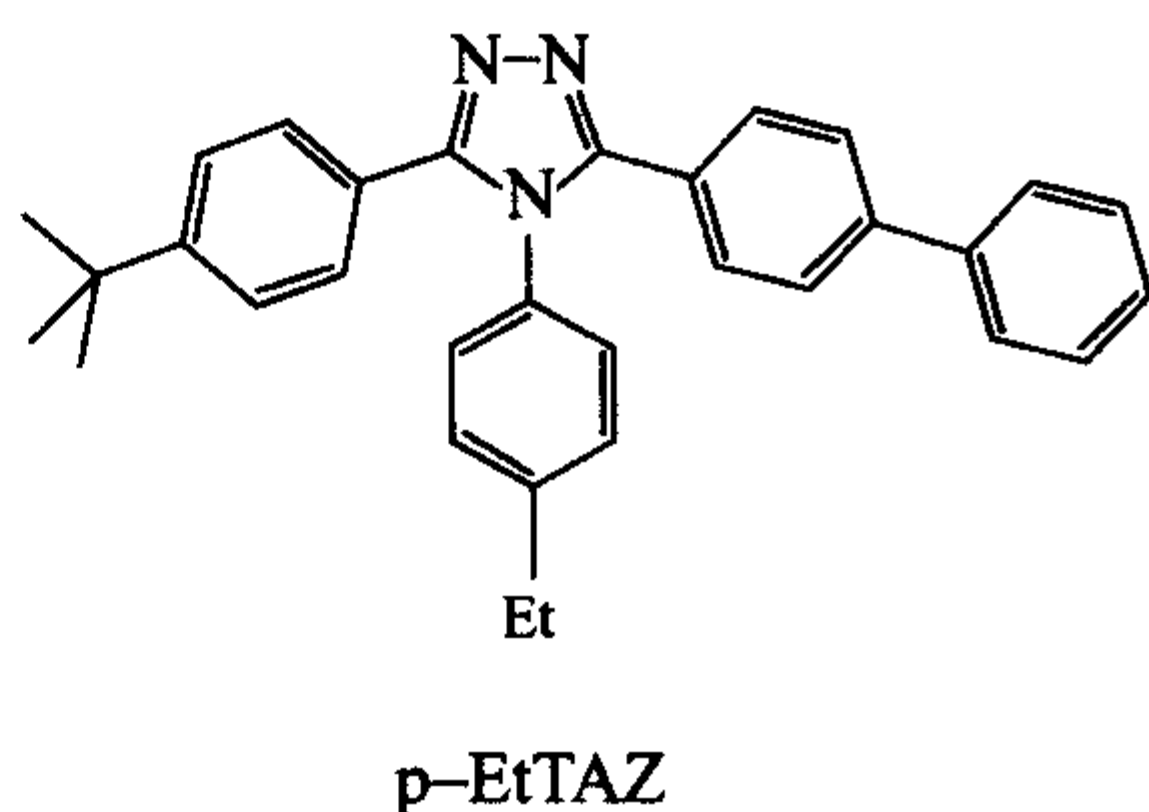
目前专门设计用于电子传输材料的化合物也开始陆续见于报导,这方面的材料有寡聚噻吩的衍生物 BMB-2T、BMB-3T、TPBI,三唑衍生物(TAZ)、噻唑衍生物、全氟代的芳

的,因此专门用于电子传输的有机材料目前还不多。这类材料在分子结构上表现为缺电子体系,具有较强的电子接受能力,可以形成较为稳定的负离子。优秀的电子传输材料应具备如下特性:

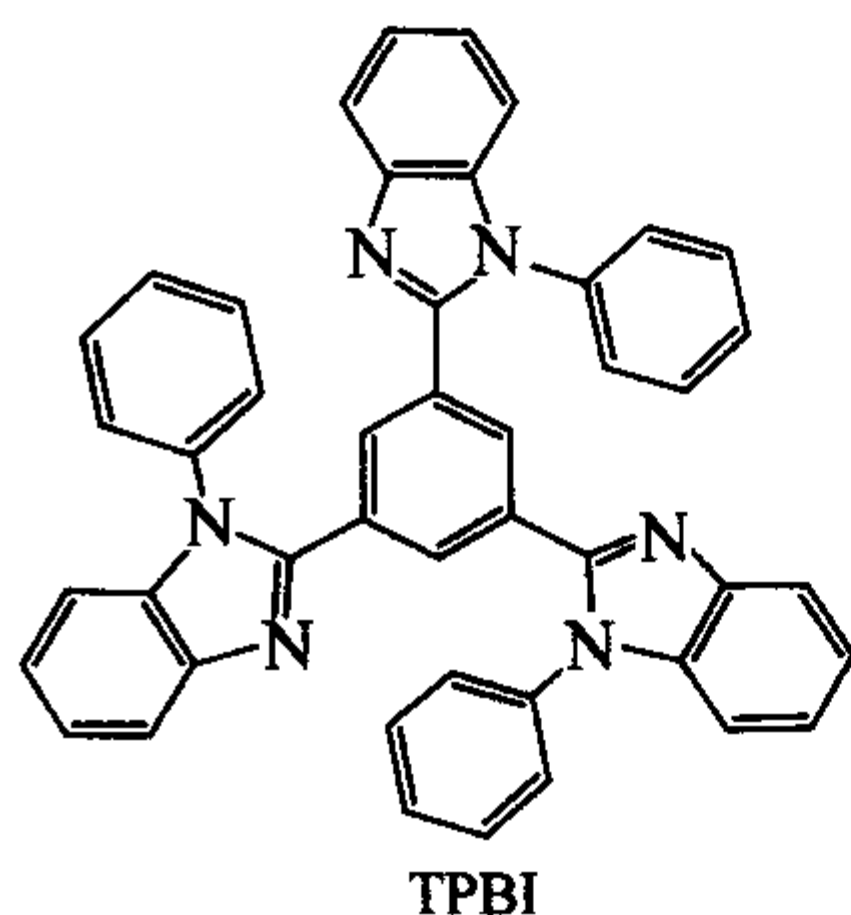
- 1) 较高的电子迁移率,利于电子传输;
- 2) 相对较高的电子亲和能,有利于电子注入;
- 3) 相对较大的电离能,有利于阻挡空穴;
- 4) 激发能量高于发光层的激发能量;
- 5) 不能与发光层形成激基复合物;
- 6) 良好的成膜性和热稳定性。

这类材料包括金属螯合物、多环共轭芳香化合物、噻唑衍生物以及香豆素衍生物。其中噻二唑类(OXDs)化合物是一类典型的电子传输材料,使用较早的是PBD,但是PBD容易结晶,从而影响器件的稳定性。为改善其热稳定性和成膜性,双噻二唑类化合物(OXD-7)、星型(Starburst)噻二唑、螺原子连接(Spiro-PBD)噻二唑类被开发出来。这些材料具有更高的热稳定性,更不易结晶。其中,Spiro-PBD具有较高的玻璃化温度( $T_g = 163^\circ\text{C}$ ),并能形成良好的无定形薄膜。

香化合物等,其中TPBI兼具有电子传输和空穴阻挡性能。多氟代联苯类化合物、含硅化合物是新一代的电子传输材料,其中全氟代对六联苯的电子迁移率可达 $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

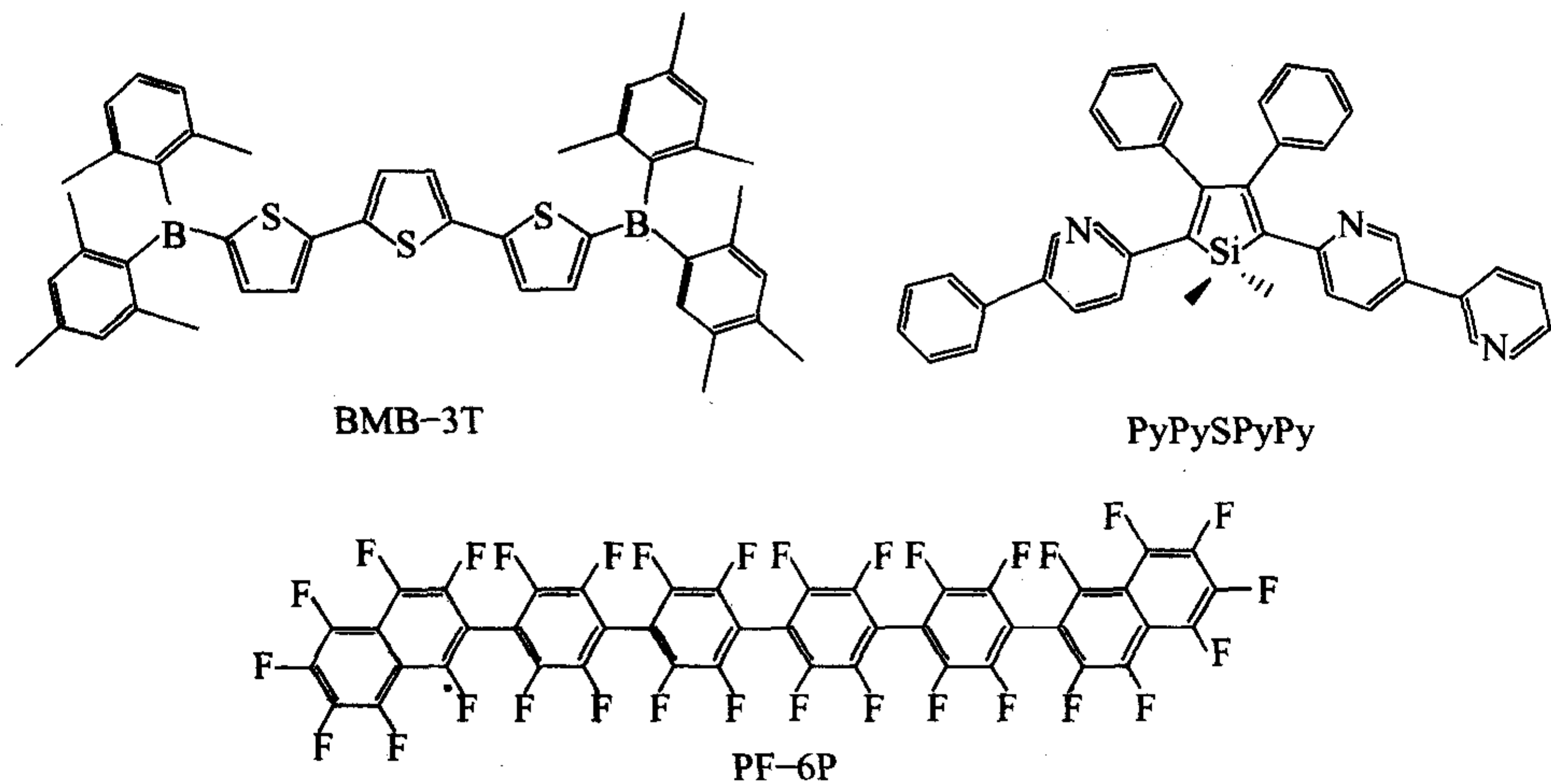


p-EtTAZ



TPBI





### 3.3 发光材料

发光材料是器件中最终承担发光功能的物质，它对器件性能的影响是显而易见的，发光材料的发光效率、发光色度、发光寿命都直接影响着器件的性能。早期，人们把是否具有高荧光量子效率作为选择发光材料的标准，认为高荧光量子效率预示了高电致发光效率。但近来的研究表明，荧光效率高的物质并不一定是很好的电致发光材料。在选择材料时，除考虑能否获得较高的电致发光效率和亮度外，良好的成膜特性、热稳定性和化学稳定性也是需要考虑的重要因素。

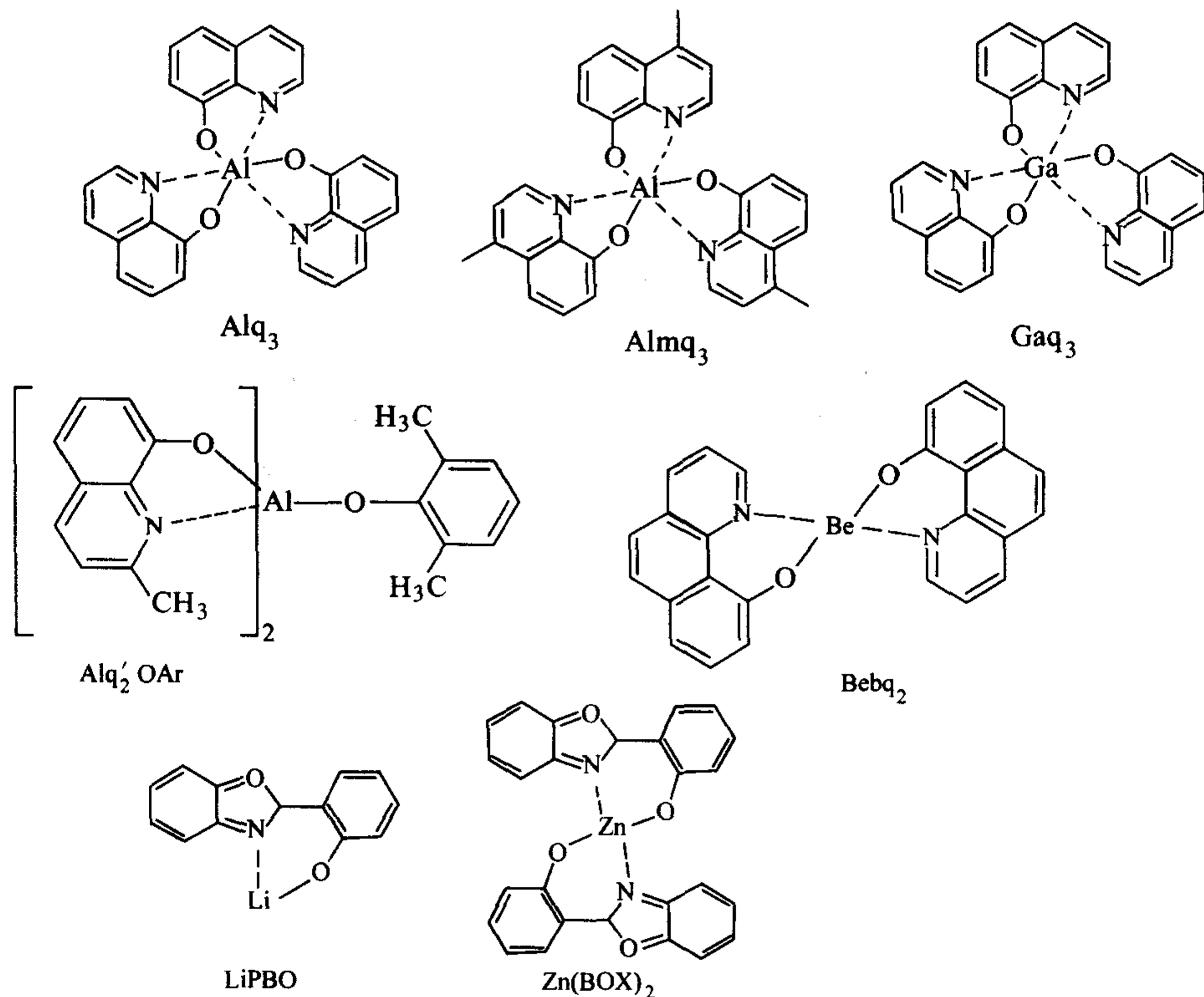
发光材料大致有两种，一种是具有一定的载流子传输性，在电致发光器件中可以单独成层的主体发光材料；另一种是不具有载流子传输性，只能以掺杂方式使用的发光染料。按照分子结构不同发光材料大致又可分为：金属络合物和有机小分子。

#### 3.3.1 金属络合物发光材料

金属络合物的性质介于有机与无机物之间，既有有机物的高荧光量子效率的优点，又有无机物的稳定性好的特点，因此

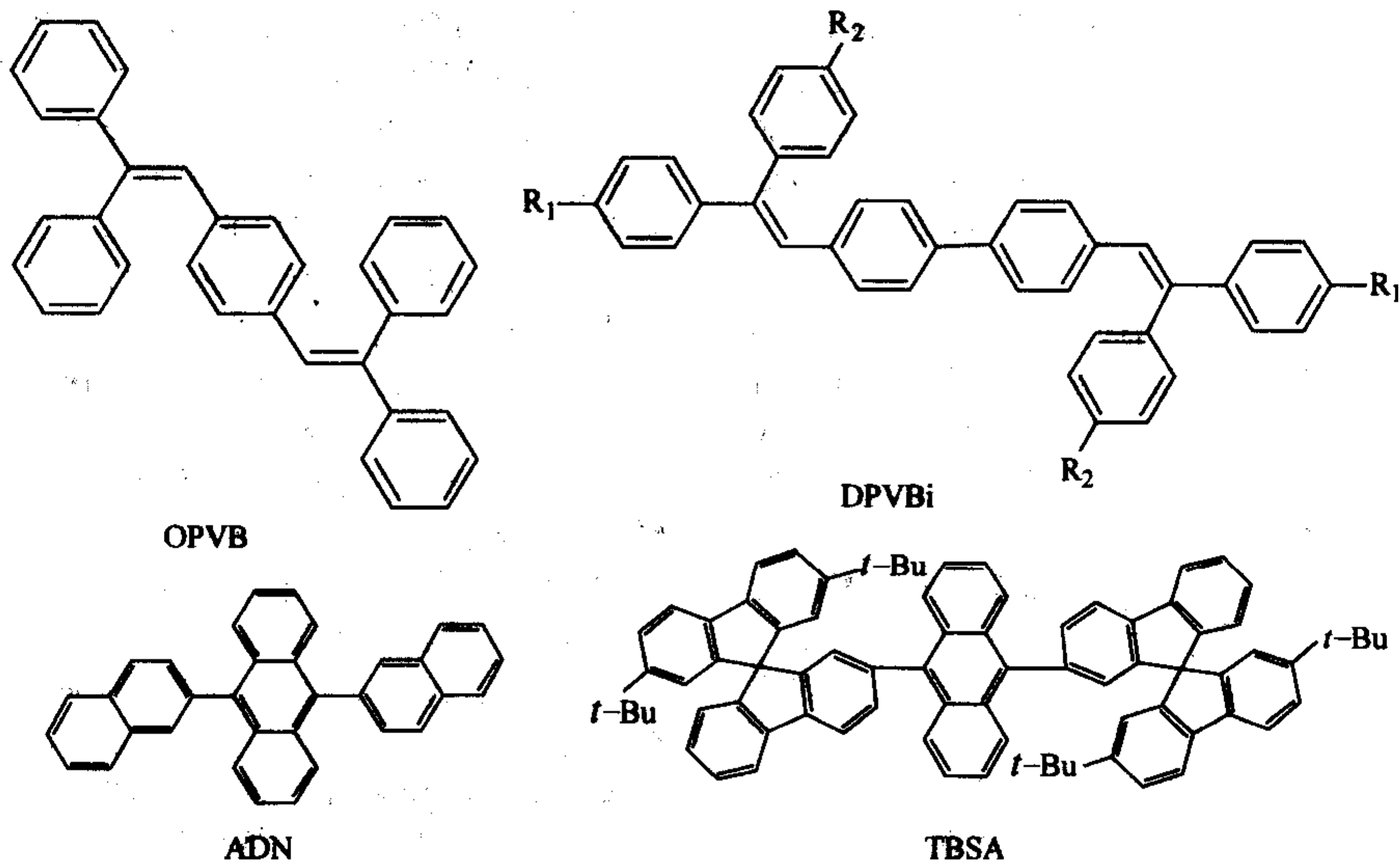
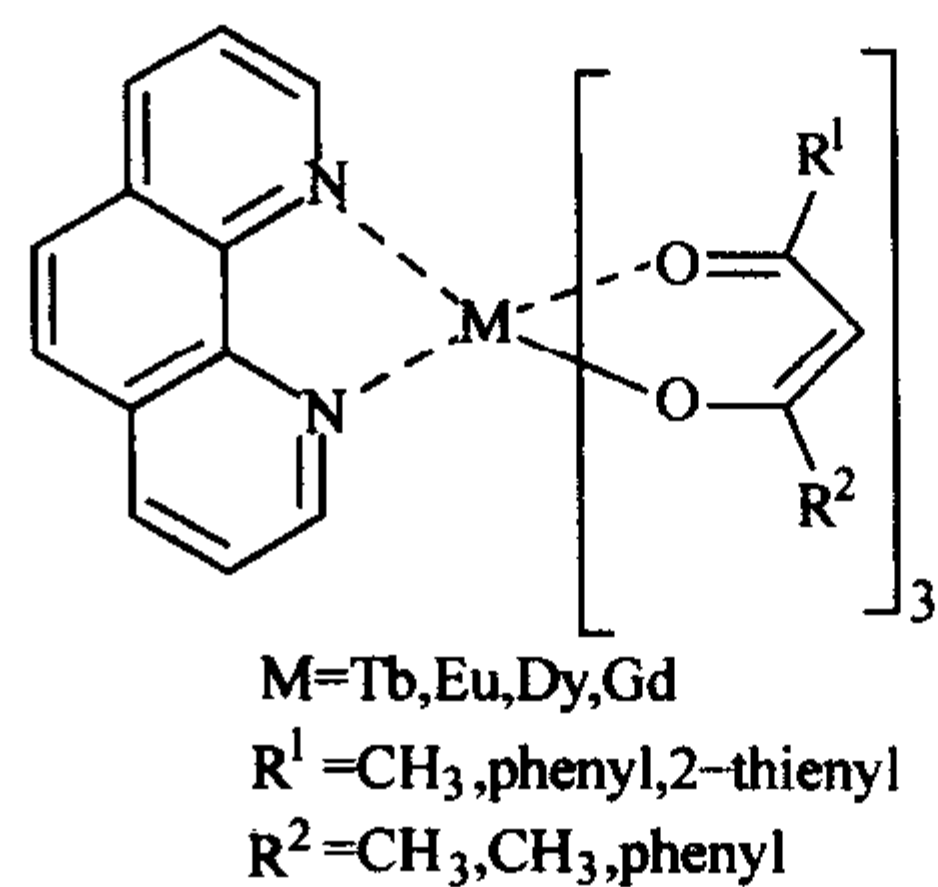
被认为是最有应用前景的一类发光材料。用于电致发光的金属络合物，必须具有可分离性、热稳定性、高的固态荧光量子效率、易真空蒸镀成膜并同时具有一定的电子传输能力。按照发光机制的不同，用于 OLED 的金属络合物发光材料又可分为：①配体发光型络合物；②中心离子发光型络合物。

8-羟基喹啉铝 ( $\text{Alq}_3$ ) 及其衍生物是配体发光型络合物，也是最早用于 OLED 的金属络合物。其中  $\text{Alq}_3$  是目前应用最普遍的一种电子传输发光材料。采用  $\text{Alq}_3$  作为电子传输发光层的经典电致发光器件的发光颜色为绿色。同时  $\text{Alq}_3$  还作为最常用的主体材料通过掺杂实现高效率的绿光、黄光和红光发射。 $\text{Alq}_3$  的衍生物很多，大部分是在配体和中心离子上进行修饰，代表性的有发绿光的 4-甲基-8-羟基喹啉铝、发黄绿光的 8-羟基喹啉镓 ( $\text{GaQ}_3$ )、发蓝绿光的双(2-甲基-8-羟基喹啉)铝合苯氧 ( $\text{Alq}'_2\text{Oph}$ )、发绿光的 10-羟基苯并喹啉铍 ( $\text{Bebq}_2$ )。此外发蓝光的络合物还有苯并噁唑和苯并噻唑类络合物  $\text{Zn}(\text{BOX})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{BTZ})_2$ 、LiPBO、希弗碱类络合物 AZM1 等，发红光的络合物有卟啉锌等。





大多数稀土发光络合物是中心离子发光型络合物,其发光主要来自稀土离子本身的 d 电子和 f 电子的跃迁,因其发光谱带窄、发光亮度高而引起了人们的浓厚兴趣。最常见的发光稀土离子有  $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$  等,其中  $\text{Tb}^{3+}$  络合物为绿光材料,  $\text{Eu}^{3+}$  络合物为红光材料,主要是作为掺杂染料。但是至今,基于稀土络合物的电致发光器件的稳定性和亮度尚不理想。

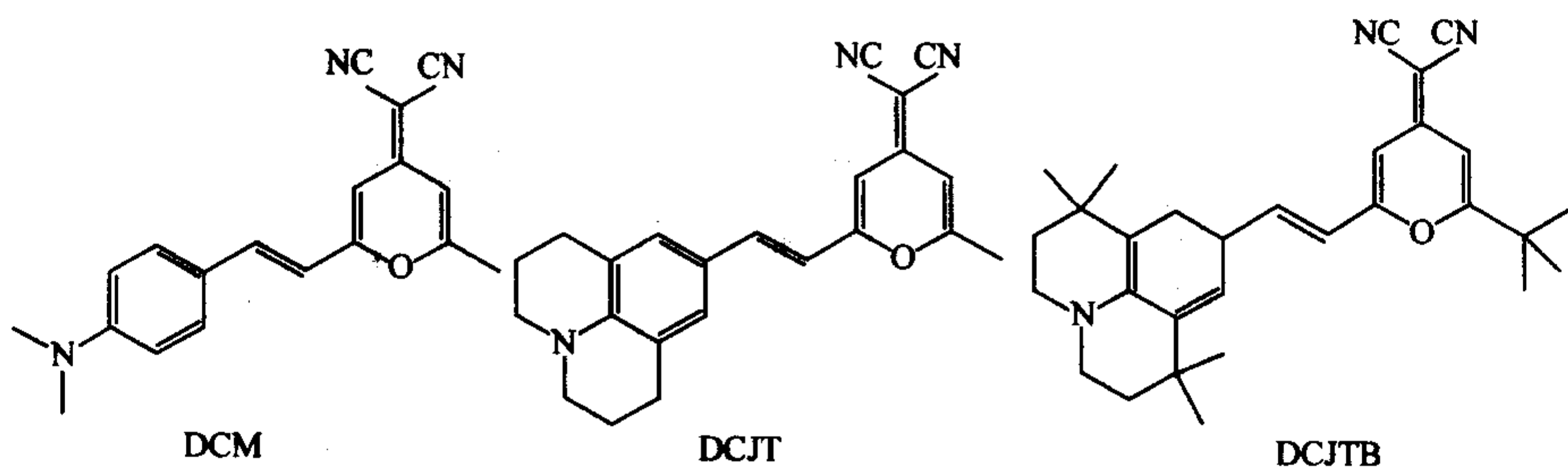


### 3.3.2 有机小分子发光材料

除 8-羟基喹啉类金属络合物以外,一些有机荧光小分子也可用作主体发光材料,主要是芳香烃类化合物和杂环化合物,包括噻二唑类、三氮唑类、二苯乙烯类、苯并咪唑类、蒽类、联苯类等,这些化合物大多是从蓝色发光材料的角度开发的,其中出光兴产的均二烯系列和 Kodak 的蒽系列就是

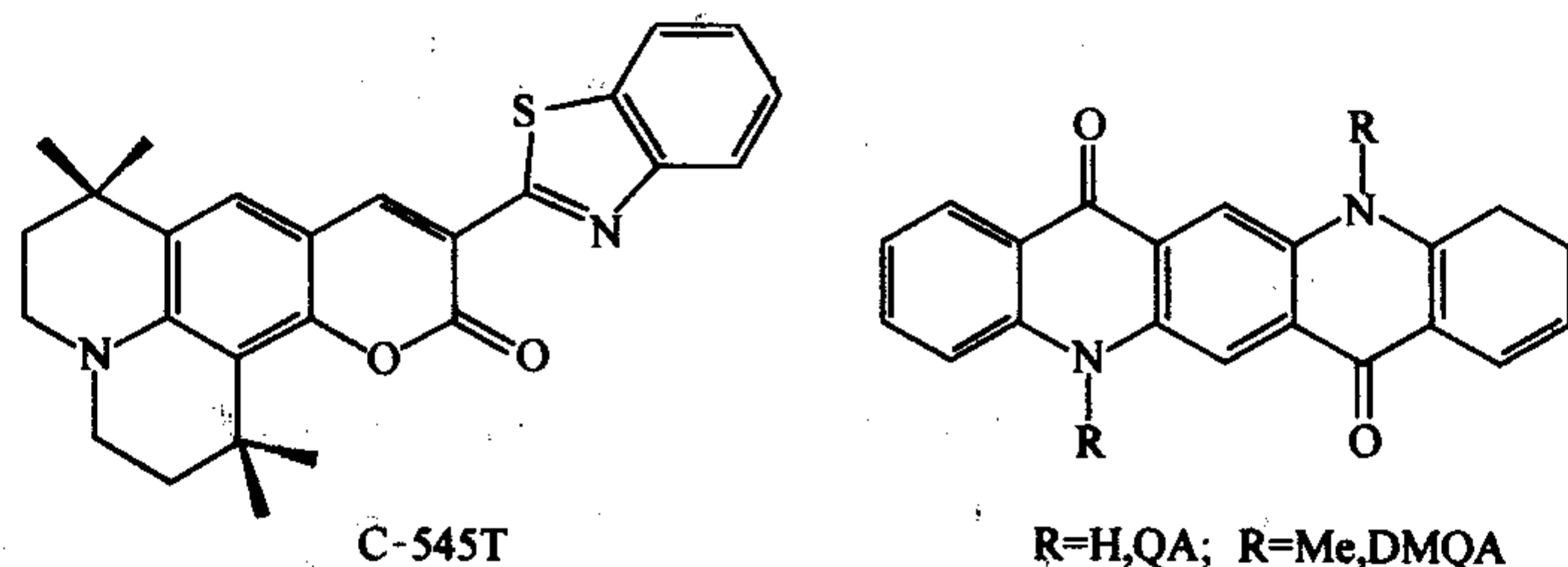
优秀的蓝色发光材料。

有机染料是一类数量众多的化合物,其中一部分具有优良的特性,例如许多激光染料具有较高的荧光量子效率和良好的稳定性,可以作为发光材料用于有机电致发光。在红光材料方面,常见的是柯达的 DCM 系列荧光染料,其中 DCJTb 性能最佳。



绿光材料是目前较为成熟的材料体系。常见的有香豆素 (Coumarin) 系列的 C545T 和 C545TB 以及喹吖啶 (QA) 系列

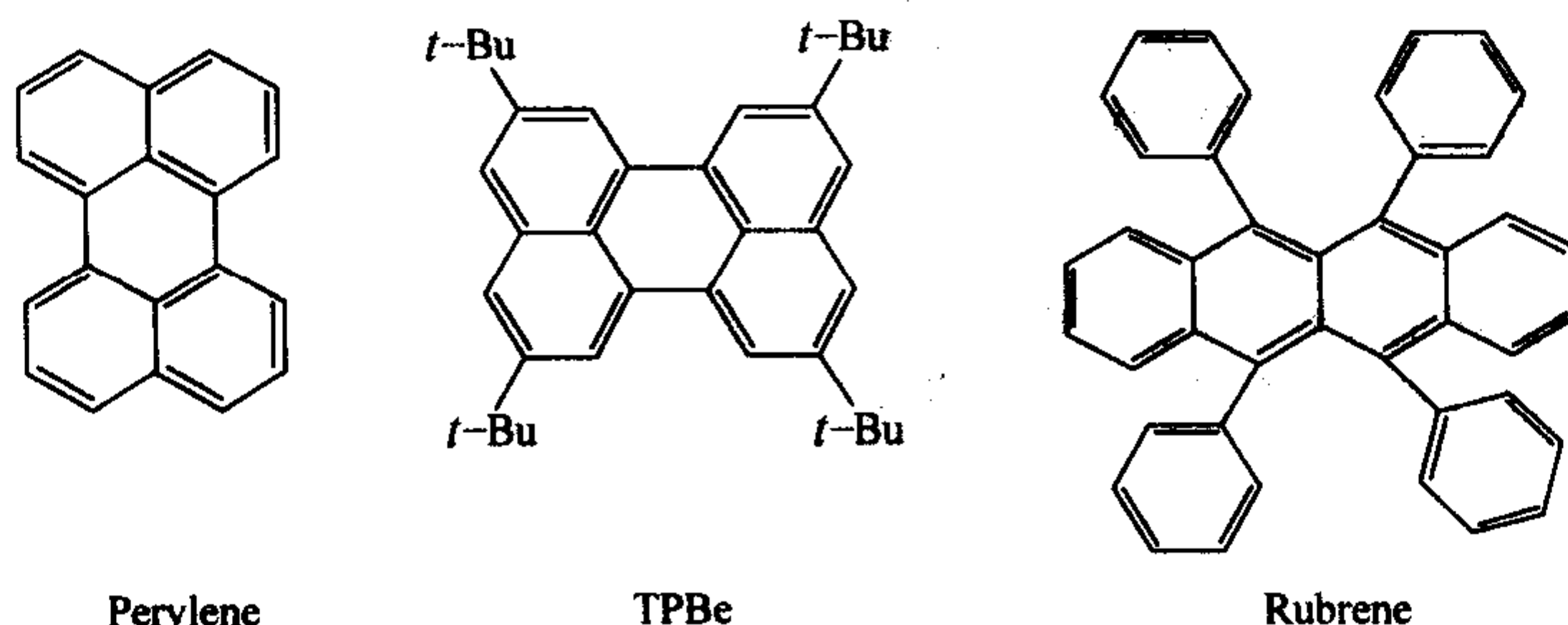
的 N, N-二甲基喹吖啶 (DMQA)。



芘 (Perylene) 和四叔丁基芘 (TPBe) 是目前使用较多的蓝光染料。目前见诸报道的纯正的蓝光材料较少,深蓝光发

光材料的发光效率普遍很低,因此蓝光材料的开发是值得进一步研究的课题。





在白光材料方面,目前并没有商品化的单一材料,都是用蓝光和黄光材料或红绿蓝三色材料组合而成,例如 Kodak 的白光用 TBPc 及红荧烯(Rubrene)组成。由于白光是组合光,在不同电压下驱动时蓝光与黄光的表现不尽相同,而且材料的寿命也不相同,因此色坐标会有一些变化。如何提高白光器件的综合性能,也是目前研究的一个热点。

### 3.3.3 三重态发光材料

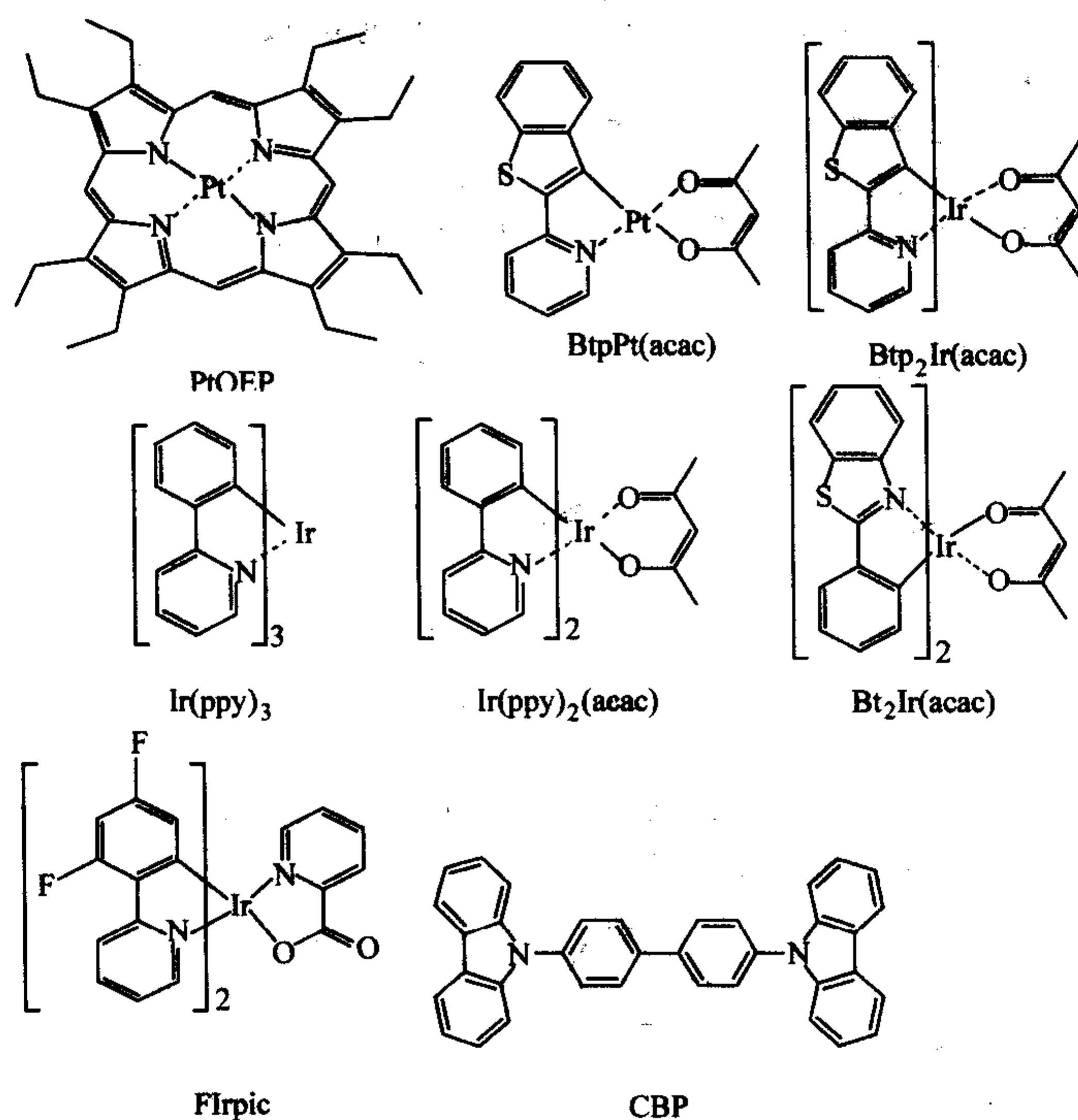
对于有机电致发光器件来说,器件的发光量子效率是各种因素的综合反映,也是衡量器件品质的一个重要指标。对于上述的荧光材料即单重态发光材料来说,它只能利用形成的单重态激子,因此利用单重态发光材料的有机电致发光器件的内量子效率最高为 25%。而对于三重态发光材料来说,它能利用形成的所有激子,因此,利用三重态发光材料的有机电致发光器件的内量子效率理论上可以达到 100%,是单重态发光材料的四倍。可见,采用三重态发光材料可以大幅度提高有机电致发光器件的内量子效率。

1998 年美国普林斯顿大学的 Forrest 小组报道了以八乙基卟啉铂(PtOEP)作为客体发光材料掺杂在 Alq<sub>3</sub> 中的 OLED 的研究,其特别之处在于 PtOEP 是一种磷光材料,器件的内量子效率达到 23%,从实践上证明了磷光材料确实

能够大幅度提高器件的量子效率。

用于 OLED 的磷光发光材料要求其在室温下具有较强的发射。对于纯粹的有机分子,在室温下它们的磷光发射通常都非常弱。如果在分子中引入重原子,由于强烈的自旋-轨道耦合作用,磷光发射将大大加强,有可能导致室温下较强磷光发射。此外,从实用的角度来考虑,用于 OLED 的发光材料必需具有足够的光、热稳定性。因此,用含有重金属原子的有机金属络合物是良好的三重态发光材料。

目前,三重态发光材料发展很快,其发光颜色覆盖了整个可见光区域,从红光到蓝光的三重态发光材料都有报道。除 PtOEP 之外,红光材料中还有 2-吡啶-苯并噻吩铱乙酰丙酮 [Btp<sub>2</sub>Ir(acac)] 和 2-吡啶-苯并噻吩铂乙酰丙酮 [BtpPt(acac)]。一些金属铱的络合物和铱的络合物也表现了很好的三重态红光发射。目前绿光三重态材料最丰富,代表性的是 Ir(ppy)<sub>3</sub>, Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac)。对于三重态蓝光材料,要求其配体的单重态能量在紫外区,因此三重态材料实现蓝色发光比较困难。双-(2-(2',4'-二氟)-苯基)-吡啶-(皮考林酸)合铱络合物(FIrpic)是最早见诸文献报道的三重态蓝光材料,其最大发射峰位于 470 nm。



这些三重态发光材料通常只能作为染料掺杂在合适的主体材料中使用。目前常用的主体材料是 CBP,相应的绿光和红光三重态发光器件效率较高。但 CBP:FIrpic 蓝光器件的效率相对较低,这主要是因为二者的能量匹配不佳。可见三重态蓝光器件的开发不仅在蓝光染料,还需要寻找与之相匹

配的高能隙的主体材料。

总之,三重态发光材料充分利用了激发三重态的能量,从根本上提高了器件的外量子效率。但是,三重态发光材料和器件的研究仍存在一些问題:首先是室温磷光材料较少,材料的选择范围不大,尤其是蓝色发光材料更少;其次,由



于磷光寿命长易使发光饱和,存在三重态-三重态湮灭,因此在高电流密度下磷光器件的效率下降很快;与单重态发光器件相比,三重态蓝、绿发光器件的寿命仍需提高。

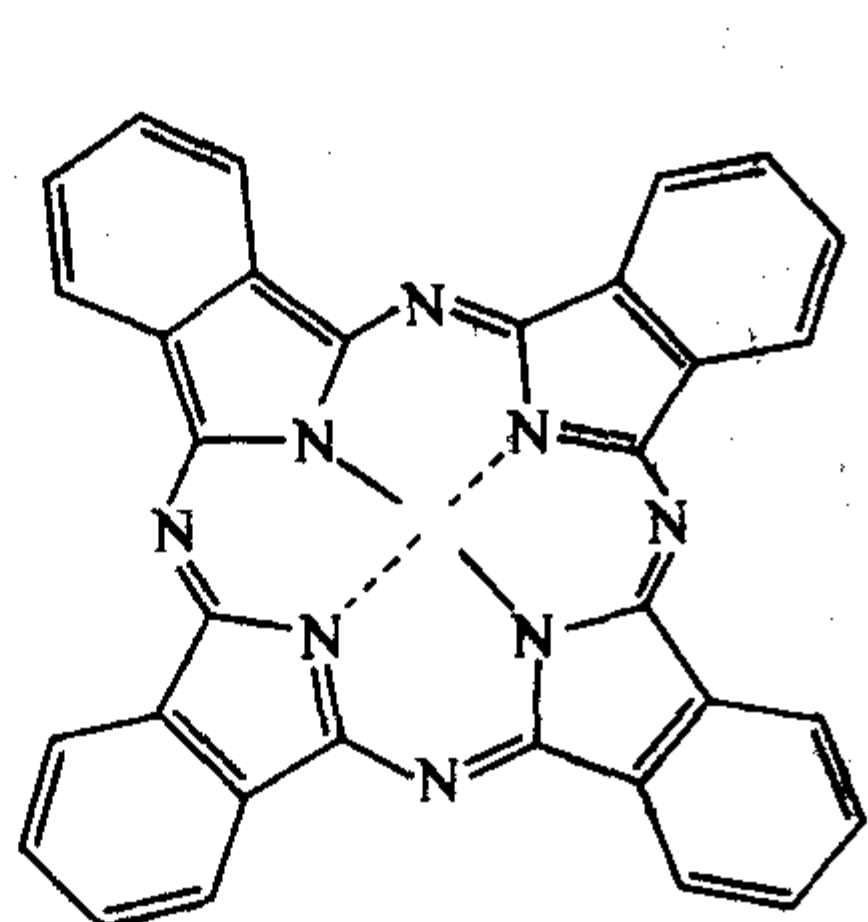
### 3.4 其他小分子材料

对于小分子 OLED 材料而言,除载流子传输材料和发光材料外,还有一些重要的辅助材料,例如电极修饰材料和阻挡层材料。这些材料的引入可以显著提高器件的亮度、效率

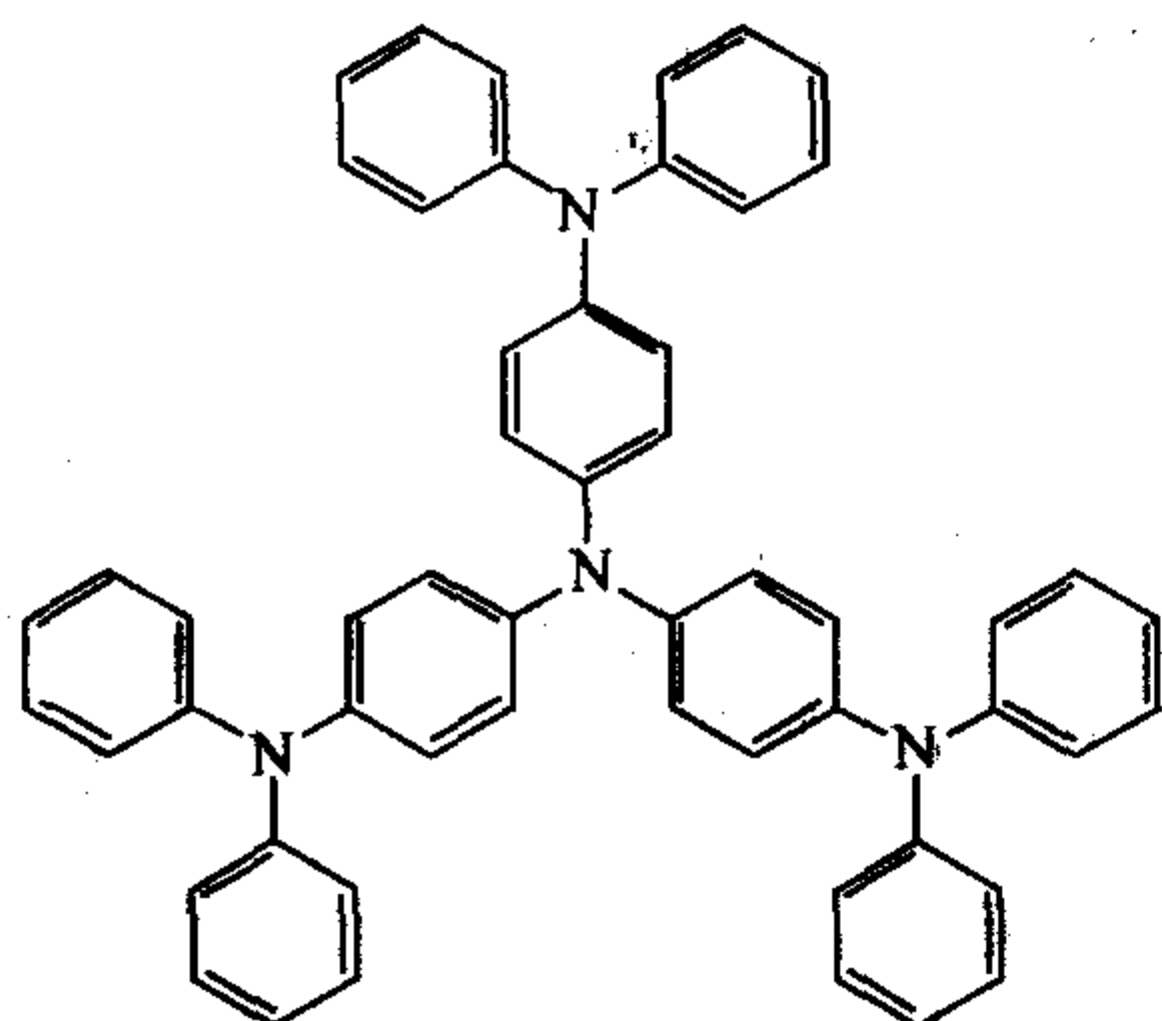
及稳定性,对高性能器件的制备起着至关重要的作用。

#### (1) 电极修饰材料

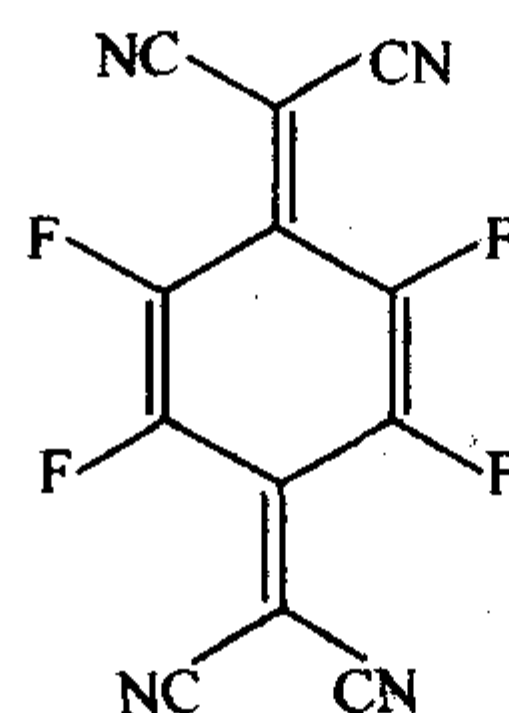
对电极修饰的目的一般是降低电极与有机材料的界面势垒,有利于载流子的注入,因此电极修饰材料又称载流子注入材料,有空穴注入材料和电子注入材料之分。比较常用的空穴注入材料有铜酞菁(CuPc)和 TDATA 掺杂  $F_4$ -TCNQ。对阴极修饰最成功的例子是 LiF, LiF 的引入可以显著提高电子注入效率。



CuPc

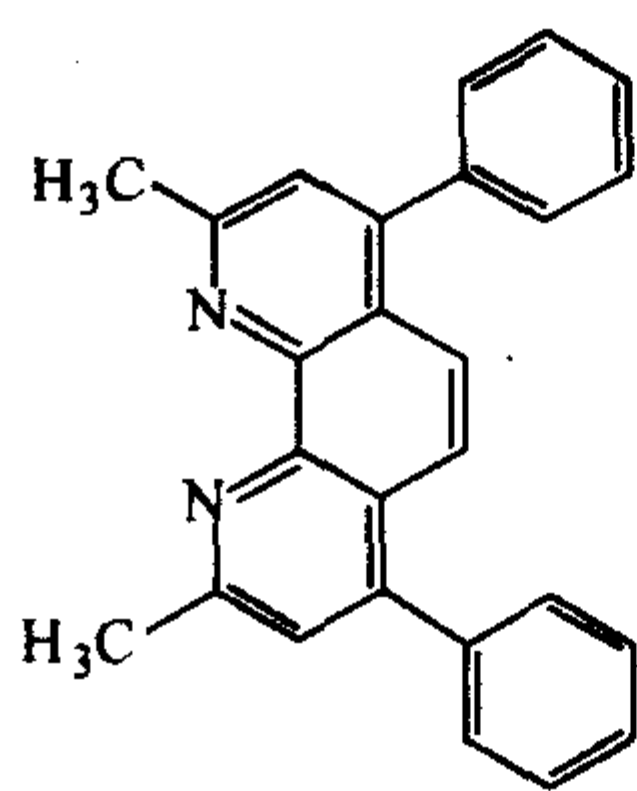


TDATA

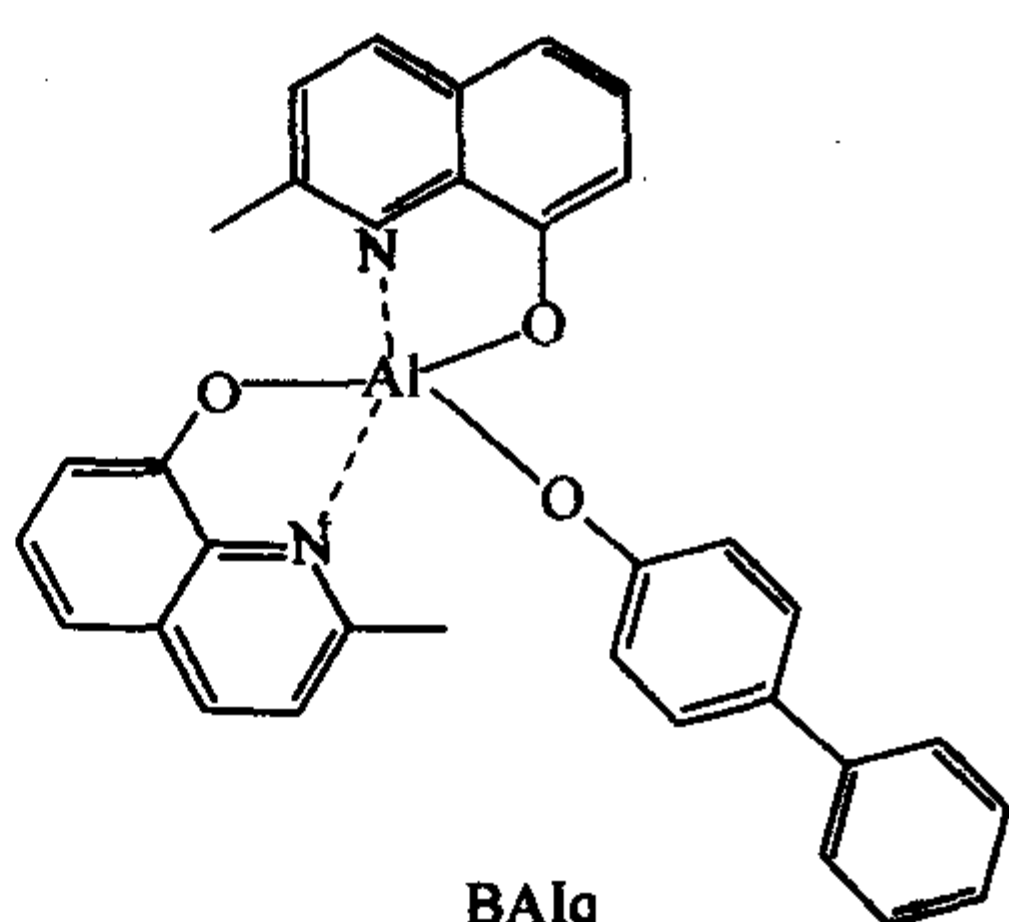
 $F_4$ -TCNQ

#### (2) 阻挡层材料

有机材料的载流子传输能力较之无机材料低很多,现在比较成熟的三芳胺类空穴传输材料的空穴迁移率可达  $10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。而最常用的电子传输材料  $\text{Alq}_3$  的电子迁移率只有  $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。由于空穴传输材料的空穴迁移率一般比电子传输材料  $\text{Alq}_3$  的电子迁移率要大一个数量级以上,所以在经典的多层 OLED 器件(ITO/HTL/EM/ETL/Cathode)中载流子传输不平衡,从而导致大量的无效复合,使得器件的效率较低。为平衡载流子的传输,有两条途径:其一是开发具有更高电子迁移率的电子传输材料;其二是引入空穴阻挡层,阻止空穴载流子的传输。第一途径目前的成功主要是含氟有机材料;第二途径比较成功的材料是浴铜灵(BCP),其他的空穴阻挡层材料还有 SALq 和 BALq,这类材料在三线态发光器件中尤其重要。



BCP



BALq

## 4 聚合物有机电致发光材料

1990年,英国剑桥大学的 Burroughes 等人首次报道了共轭聚合物薄膜电致发光现象,开创了聚合物电致发光研究的新时代。他们发现聚对苯撑乙烯(PPV)及其衍生物是一种性能优良的电致发光材料。以 PPV 作发光层制备的电致发光器件,在直流低电压(约 14 V)驱动下发黄绿色光。随后各国科学家立即将注意力集中在共轭聚合物的合成及其电致发光性能的研究上,仅仅几年时间就使聚合物电致发光器件的性能接近了实用水平。

聚合物具有很好的电、热稳定性和机械加工性能,发光亮度和效率均很高,发光波长易于调节,可以实现各种颜色的发光。聚合物电致发光器件制备方法简单、灵活,易实现

大面积显示,特别是近几年出现的薄膜全色显示,引起了研究者的极大兴趣。目前这一领域的研究非常活跃,尤其是日本、美国、英国等正在加速其产业化的进程。

### 4.1 聚合物电致发光材料的分类

在聚合物电致发光器件中,聚合物所起的作用归纳起来有如下4个方面:

- 1) 用作发光材料;
- 2) 用作空穴传输材料;
- 3) 用作电子传输材料;
- 4) 本身是光电惰性的,由低分子量的发光材料分散在其中形成的共混材料,即聚合物作为载流子传输层或发光层的基质材料。

用作发光材料的聚合物材料同样应具备以下条件:在可见光区域具有较高的荧光量子效率;具有良好的半导体性质;能够有效地传导电子或空穴;具有良好的成膜性能,稳定性和机械加工性能。

在结构上,电致发光聚合物材料主要有下面三大类:

- 1) 具有隔离发色团结构的主链聚合物。这类材料又可分为几类:①聚芳撑类及其衍生物,如聚对苯撑(PPP)及其衍生物类,聚噻吩(PAT)及其衍生物类,聚吡咯(PAP)、聚咪唑(PAF)、聚吡啶(PPY)及其衍生物类等。②聚芳撑乙炔类及其衍生物,如聚对苯撑乙炔(PPV)及其衍生物,聚噻吩乙炔(PTV)、聚萘乙炔(PNV)、聚吡啶乙炔(PPYV)及其衍生物类。③其他:如聚烷基芳、聚碳酸酯、聚酯等;

- 2) 侧链悬挂型发光聚合物,如聚乙烯吡唑;

- 3) 在上述基本聚合物主链中引入电子传输结构或空穴传输结构的所谓多功能聚合物电致发光材料。

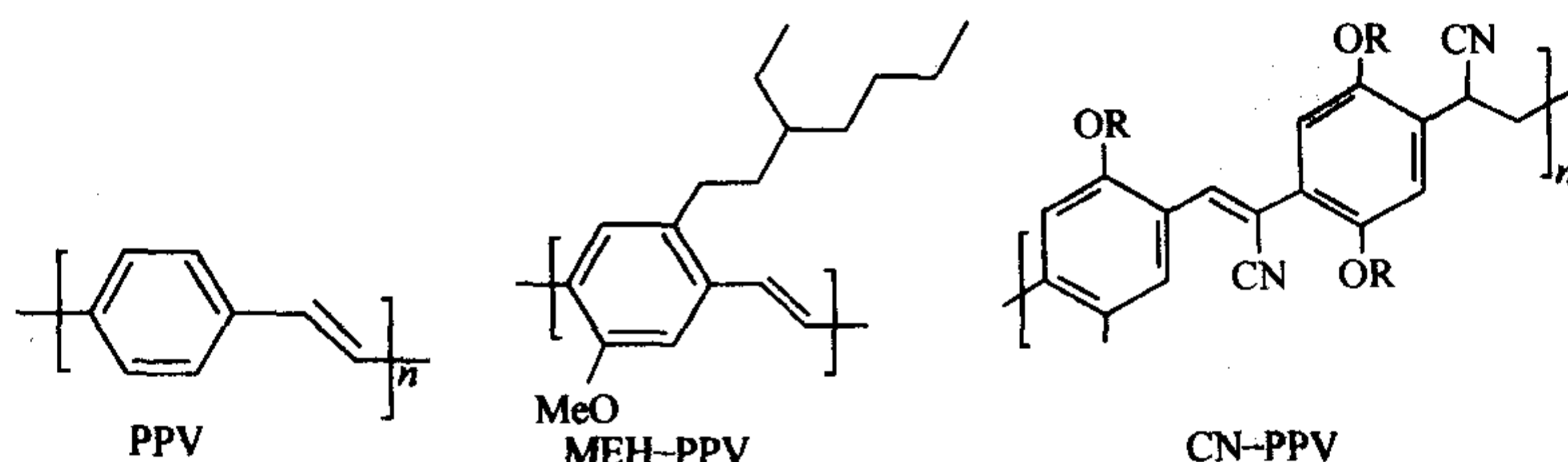
下文我们主要介绍几类常用的聚合物电致发光材料。

### 4.2 PPV 及其衍生物

PPV 及其衍生物是目前研究最多,应用最广泛的一类聚合物电致发光材料,属聚芳撑乙炔类主链共轭聚合物,其主要特点为:

- 1) 具备电子、空穴传输和发光功能;
- 2) 通过共轭链骨架上取代基的修饰或通过控制共轭链的长度,可以得到不同波长的发射光。





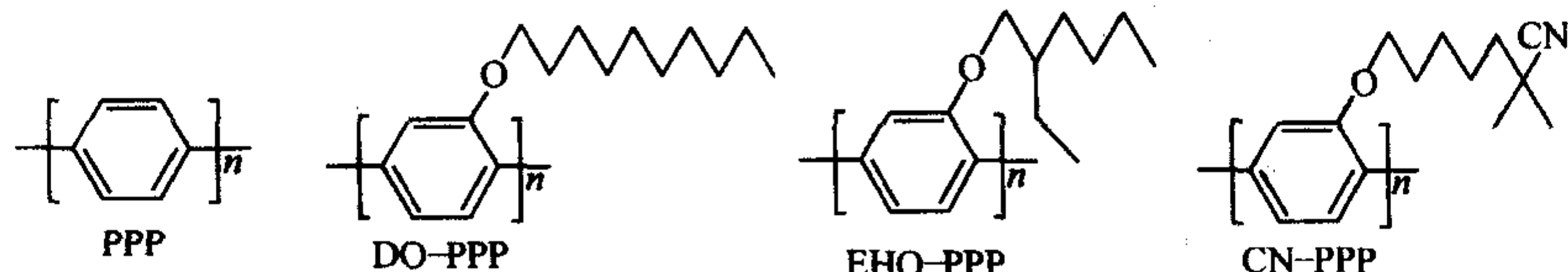
聚对苯撑乙炔 (PPV) 是这类聚合物的母体, 在 1990 年第一次成功地被用于电致发光, 当时的器件结构为 ITO/PPV/Al, 器件于 14 V 开始发出黄绿色光, 波长为 551 nm, 外量子效率仅为 0.05%。但这一研究成果极大地启发了研究者的思路。

由于 PPV 不溶于有机溶剂, 器件的制备比较复杂。人们通过取代基修饰或采用共聚合的策略, 不仅改善了 PPV 的溶解性, 同时有效地改变了 PPV 的禁带宽度, 从而实现了发光波长的调节。至今已开发出了各种各样的 PPV 衍生物, 典型的有 MEH-PPV 和 CN-PPV 等, 其中最著名的就是 Heeger 等人于 1991 年报道的 MEH-PPV, 即聚 [2-甲氧基-5-(2'-乙基)-己氧基-1,4-苯乙炔], MEH-PPV 在常规有机溶剂中均具有良好的溶解性能。由于取代基的作用, MEH-PPV 的发光波长发生红移, 发橙色光。另外, 大位阻的取代基破坏了聚合物的结晶性能, 从而提高了电致发光效率。采用旋涂方式制备的单层器件 ITO/MEH-PPV/Ca, 发光波长为 591 nm, 该器件的外量子效率达到 1%。CN-PPV, 即聚 [2,5-己氧基-对苯基-氰基乙烯], 是一种交替共聚物, 它是用等

量的 2,5-二取代对苯二甲醛与亚苯基-1,4-二乙氰通过 Knoevenagel 缩合制得。CN-PPV 具有明亮的红色荧光, 最大发光波长为 590 nm, 可溶于氯仿通过旋涂制成高质量的薄膜。同时, 氰基的引入, 提高了 CN-PPV 的电子亲合力, 与 PPV 一起制备的双层器件具有更高的发光效率。此外, 向 PPV 中引入空间位阻和非平面的结构, 或非共轭基团, 均可增大其禁带宽度, 实现发光蓝移, 如苯基取代的 PPPV (聚 2-苯基-1,4-苯乙炔) 的发光波长蓝移至 480~495 nm。

#### 4.3 聚苯及其衍生物

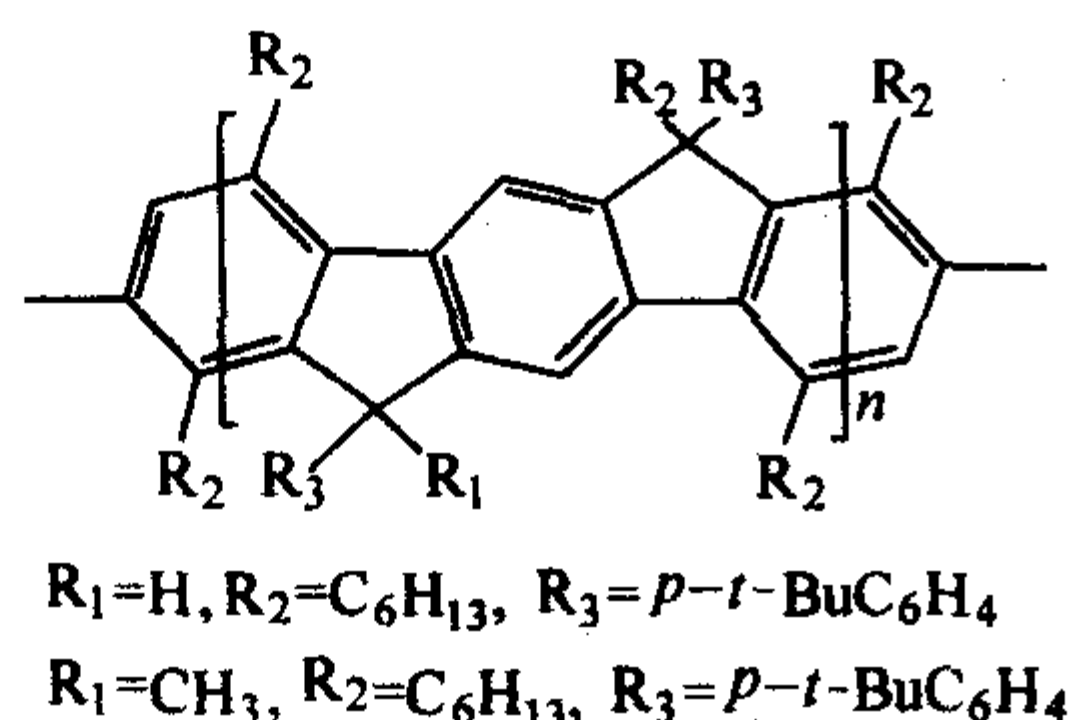
有机材料与无机材料相比的一个重要优势是易于实现蓝光显示。蓝光发射对材料的要求是禁带宽度在 2.7~3.0 eV。聚 1,4-苯撑 (PPP) 是发射蓝光的重要材料。1992 年, Leising 等人第一次报道了用 PPP 制作的蓝光器件。简单的单层器件 (ITO/PPP/Al) 的外量子效率为 0.05%, 发光波长为 415 nm。与 PPV 一样, PPP 也不溶于有机溶剂, 必须采用可溶性前聚体的方法来制备器件。



为了改善 PPP 加工性能, 人们通过转移金属催化聚合的方法合成了各种带有烷基、烷氧基等侧链的 PPP 衍生物。1996 年, Yang Y 合成了三种可溶性的 PPP 衍生物: DO-PPP, EHO-PPP, CN-PPP。用 ITO 作阳极, Ca 做阴极, 发光波长均在 420 nm 左右, 量子效率高达 1%~3%; 采用空气稳定的阴极如 Ag、In、Al 及 Cu 时, 器件的量子效率在 0.3%~0.8% 之间, 亮度最高达 490 cd/m<sup>2</sup>。

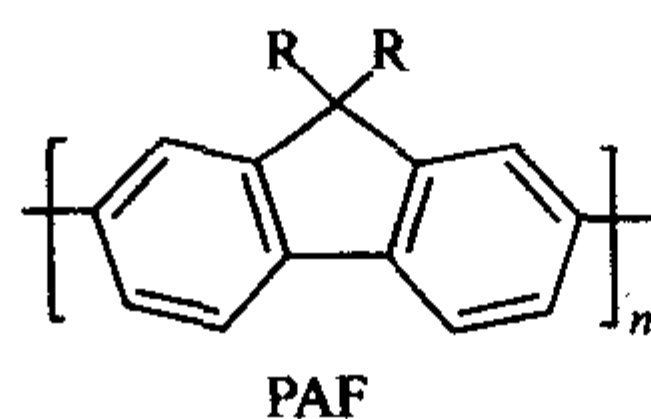
虽然 PPP 及其衍生物具有良好的热稳定性及抗氧化性 (与 PPV 相比, PPV 由于主链含有烯键而易于被空气氧化), 但是它的单层器件都表现出很低的电致发光效率。据报导, 通过引入双层甚至三层结构, 器件的效率可以得到很大的提高。

PPP 骨架上侧链的引入虽然提高了聚合物的溶解性, 但是却降低了荧光量子产率。为了解决这个问题, Scherf 和 Mullen 等人开发了一种梯形 PPP 衍生物, 具有刚性的平面骨架。它的加工性能可以通过在 sp<sup>3</sup> 杂化的碳原子上引入柔性取代基加入改善。



#### 4.4 聚烷基芴 (PAF)

与 PPV 和 PPP 相比, 聚烷基芴 (PAF) 有一个可贵的优点, 即在普通的有机溶剂中有极好的溶解性能, 可在较低的温度下熔融加工, 并且其禁带宽度一般大于 2.90 eV, 作为蓝光发光材料备受重视。



美国 Dow Chemical 公司采用 Suzuki 聚合方法合成了系列的 PAF 聚合物。通过化学剪裁 PAF 可以实现红、蓝、绿三种颜色发光, 并且已经商品化。

众所周知, 三苯胺类是 OLED 中常用的空穴传输材料, 通过 Pd 催化聚合, 可以在聚烷基芴主链中引入各种芳胺链段从而形成共聚物, 这些共聚物都是良好的蓝色发光材料, 具有良好的成膜性和溶解性。除了芳胺类外, 还有各种各样的共轭单体可以用来与烷基芴形成共聚物。所有这些共聚物都是良好的发光材料, 它们的发光波长与共聚物中电子的离域程度有关。所以, 选择合适的共聚单体就成为设计具有平衡的电子、空穴注入性能和精细控制的发光波长的有力工具。通过改进的 Suzuki 合成路线, 聚烷基芴的发光颜色可以覆盖整个可见光波段, 而饱和的红、绿、蓝发光材料成为兴趣的焦点。没有其他种类的聚合物能在提供全波段发光的同时保持高效率、低操作电压和长寿命, 因此, 聚烷基芴共聚

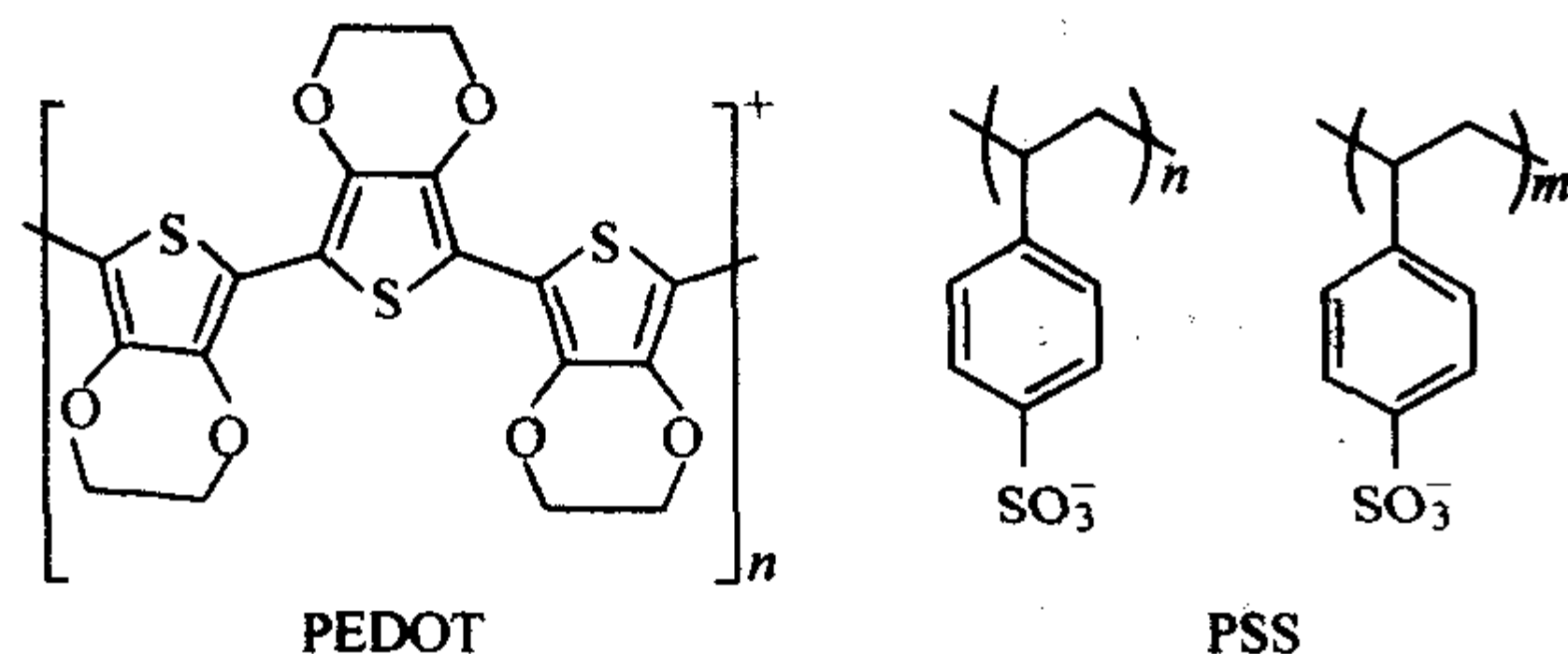


物已成为最具应用价值的一类商品化 OLED 聚合物材料。

#### 4.5 聚噻吩及其衍生物

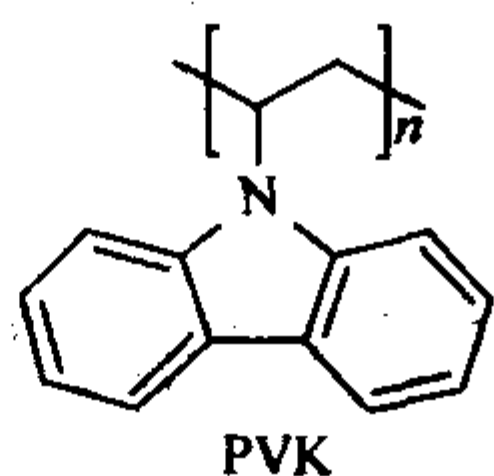
由于具有良好的溶解性和化学稳定性,聚噻吩(PAT)吸引了相当多研究者的注意。向主链上引入不同的取代基,可以很容易地对聚噻吩衍生物的主链扭曲及共轭链长度进行控制。PAT 及其衍生物由于易于进行发光波长调节成为备受关注的电致发光材料。聚(3-烷基)噻吩具有可溶可熔、易于合成和稳定性好的特点,在器件中已经得到了应用。

由于噻吩结构单元为富电子体系, HOMO 能级较高,与阳极 ITO 功函匹配,易给出电子形成空穴,所以又是很好的空穴传输材料,特别是 PSS 掺杂的 PAT 衍生物 PEDOT。PEDOT/PSS 为水溶性复合物,可操作性好,薄膜透明,电导率在  $10^{-1} \sim 10^3 \text{ S/cm}$  范围,可同时作阳极(代替 ITO)和空穴传输层,应用前景十分看好。



#### 4.6 聚乙烯吡唑及其他

聚乙烯吡唑(PVK)属于侧链悬挂型发光聚合物,也是第一个应用于发光器件的聚合物。分子中吡唑基团为发光单元,其最大电致发光波长为 410 nm。由于 PVK 具有很好的空穴传导能力,因此,通常被用作空穴传输材料。



其他的共轭发光聚合物还有聚吡咯、聚呋喃、聚萘乙炔、聚吡啶乙炔等等。

#### 4.7 聚苯胺阳极和柔性基片

由于聚苯胺原料便宜,合成简单,且其空气稳定性极好,因此获得应用的可能性较大。研究发现,在 ITO 电极上涂一层导电高分子—聚苯胺(PANI)可降低器件的驱动电压和提高发光量子效率。1992 年,美国 Uniax 公司的研究人员报道了用可溶性聚苯胺(polyaniline)作阳极制备的聚合物电致发光器件。他们用对苯二酸二乙酯(PET)作为基片,可溶性的聚苯胺(PANI)作为阳极,MEH-PPV 作为发光层,钙作为阴极。其结果表明,用聚苯胺代替 ITO 后,器件在 1.8 V 就可启亮,发光量子效率可达 1%,与 ITO/MEHPPV/Ca 器件性能相当,而且该器件可以卷曲折叠而不影响发光。软屏器件的研制可以说是给有机电致发光的发展带来了更大的生机。

作为全固化的显示器件(无论小分子还是聚合物),OLED 最大优越性在于能够实现柔性显示。如与塑料晶体管技术相结合,可以制成人们梦寐以求的电子报刊、墙纸电视、可穿戴的显示器等等产品,淋漓尽致地展现出有机半导体技术的魅力。

柔性 OLED 器件与普通 OLED 器件的不同仅仅在于基片

的不同,但对于柔性器件而言,基片是影响其效率和寿命的主要原因。柔性器件采用的塑料基片与玻璃基片相比,有以下缺点:

1) 塑料基片的平整性通常比玻璃基片要差,基片表面的突起会给膜层结构带来缺陷,引起器件损坏。最为严重的是塑料基片的水、氧透过率远远高于玻璃基片,而水、氧是造成器件迅速老化的主要因素。即使在食品包装等领域应用的带水氧阻隔层的薄膜,其水氧透过率也与 OLED 器件的要求相去甚远。

2) 由于塑料基片的玻璃化温度较低,只能采用低温沉积 ITO 导电膜,而低温沉积的 ITO 性能与高温退火处理的 ITO 性能差别很大,电阻率较高,透明度较差。最为严重的是低温 ITO 与 PET 基片之间附着力不好,塑料基片中常用 PET 基片与 ITO 热胀系数相反,在温度升高时, PET 基片收缩,而 ITO 导电膜膨胀,导致 ITO 的剥落。电流较大时,器件工作产生的焦耳热也可能导致 ITO 导电膜剥落。

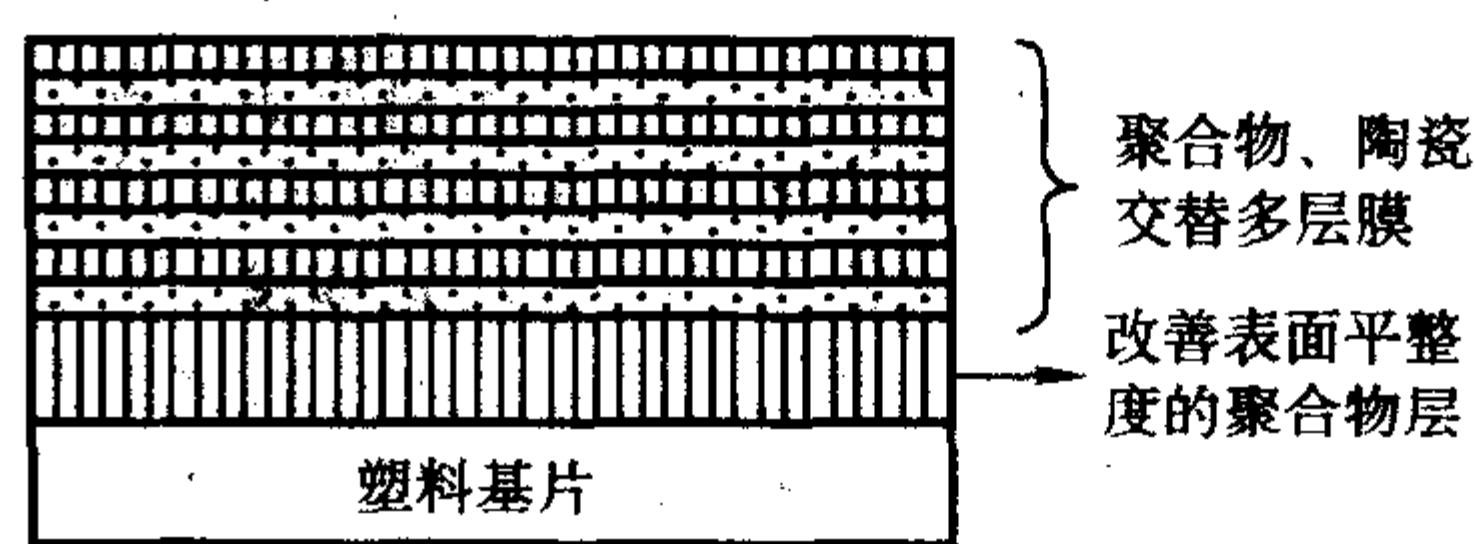


图 9.3-5 PML 结构示意图

为此,人们对塑料基片进行了改性,以改善塑料基片的表面平整度,增加其水氧阻隔性能。聚合物交替多层膜(Polymer multi-layer, PML)技术被认为是行之有效的一项改善塑料基片性能的技术,并被用做柔性 OLED 器件的基片。PML 是在真空状态下制备的聚合物、陶瓷类材料的交替多层膜。其结构如图 9.3-5 所示。其中聚合物层作为柔性的缓冲层,并起到使表面平整均匀的作用。所采用的聚合物材料通常是室温下为液态的聚合物单体,如丙烯酸类单体,蒸镀到基片表面后因为表面张力作用形成非常平整的膜层,再通过紫外光照射使之聚合固化,形成聚丙烯酸酯膜层。采用的陶瓷材料通常是氧、氮化硅,氧、氮化铝等,水氧透过率极低,而且在可见光区透明。研究表明, PML 改性后的基片表面非常平整,而且水氧阻隔性能可以与玻璃相媲美。PML 交替多层结构的引入也改善了基片与透明导电膜的结合力,从而提高 OLED 器件性能。PML 技术还可以用于 OLED 器件的封装。美国普林斯顿大学的研究人员将 PML 技术用于基片改性和 OLED 器件的封装,使得柔性电致发光器件的寿命提高到 2 000 h 以上。

在低温下制备高电导率的透明导电膜也是柔性 OLED 研究中必须解决的问题。导电聚合物,如掺杂导电的 PANI/CSC、PEDOT/PSS 等在室温下就可以大面积涂敷,成本很低,而且作为 OLED 器件透明阳极导电材料,比 ITO 具有更好的柔性,但主要的问题是电阻值太大,因此,柔性器件的阳极也是需要深入研究的问题。

### 5 有机电致发光材料性能参数

用于有机电致发光的材料必须满足一定的基本性能要求。对于新型材料,需要对其本身的性质加以测定和研究,这些性质包括了热稳定性、发光性、成膜性以及电化学性能等。从根本上来说,材料的性质决定了器件的性能。当然所有这些性质测定的前提就是材料必须具有很高的纯度。

#### 5.1 材料纯度

从化学角度上认为很纯的有机化合物中往往还含有微量的杂质,这些杂质可能对电致发光器件的性能造成很大影



响。有害杂质的出现,尤其是在发光层中,往往导致荧光猝灭、发光效率下降和器件寿命降低。

目前小分子材料常用的提纯方法是重结晶和分区升华。所谓分区升华就是在真空加热的条件下,利用材料各组分的升华特性不同,不同组分在不同温度区间凝结而实现分离的方法。在分区升华过程中真空度、保护流速、加热温度应控制在适当范围,以取得较好的提纯效果。通常需要多次升华提纯来保证材料的质量。

## 5.2 发光性能和荧光量子效率

对于发光材料而言,要求其具有较高的发光效率。对于荧光材料,荧光量子效率是衡量发光性能的重要指标。所谓荧光量子效率( $\phi_f$ )是指荧光物质吸光后所发射的荧光的光子数与其所吸收的激发光子数之比值,即

$$\phi_f = \frac{\text{发射的光量子数}}{\text{吸收的光量子数}}$$

荧光量子效率的大小是与物质的化学结构紧密相关的。测量方法包括两种:直接测量方法和相对测量方法。由于直接测量方法工作量大,过程繁琐,误差来源多。因此目前常用相对测量法,在同一设备和同一激发光强度下测定已知量子产率的标准溶液(以s脚注),和另一未知量子产率的溶液(以x脚注)的校正荧光发射光谱,测定发射光谱积分面积D,根据如下公式便可得到荧光量子效率:

$$\phi_x = \frac{n_x^2}{n_s^2} \frac{A_s D_x}{A_x D_s} \phi_s \quad (A \leq 0.05)$$

式中,  $A$  为吸光度;  $n$  为溶液折射率;  $D$  为校正的荧光发射光谱积分面积。这个公式形式比较简单,但是需要注意在配置溶液时激发波长处的吸光度  $A$  不要大于 0.05,以免发生自吸收现象,影响测量结果。一般溶液的浓度都很小,所以溶液的折射率就取溶剂的折射率,如果使用相同的溶剂则公式中的折射率项可以消去。对比测量方法不仅简便,而且可以消除标准物和待测物共同的误差来源,从而提高测量的准确度。

在测量样品的荧光量子效率时,需要选择一个激发与发射均与样品相近的标准物质,在相同的波长下激发样品和标准物质,测量它们在同一波段的荧光积分强度(面积),这样可以减小不同光谱波段仪器响应不均匀所造成的影响。

## 5.3 热稳定性能

电致发光器件实用化的关键问题就是器件的稳定性。其中器件的热稳定性与所采用的材料的热稳定性密不可分。在电致发光器件中,有机材料基本上是以无定形态存在的。研究发现,这些无定形膜的结晶化正是器件性能衰减的一个主要原因。对于无定形物质,热稳定性最重要的衡量参数是玻璃化转变温度( $T_g$ )。 $T_g$ 的定义来自聚合物,是指聚合物从玻璃态向高弹态转变的温度。当然除聚合物之外还有很多有机小分子化合物也具有玻璃化转变温度,这些小分子物质又称小分子玻璃(molecular glasses),或者无定形小分子材料(amorphous molecular materials)。用于电致发光的很多小分子化合物就属于这一类材料。一般来说,材料的玻璃化转变温度越高,无定形薄膜的稳定性就越好。以  $\text{Alq}_3$  ( $T_g = 175^\circ\text{C}$ ) 为代表的金属络合物的  $T_g$  通常比较高,接近  $200^\circ\text{C}$ ,而以  $\text{NPB}$  ( $T_g = 96^\circ\text{C}$ ) 为代表的空穴传输材料的  $T_g$  一般比较低,大多低于  $100^\circ\text{C}$ 。研究分析表明,空穴传输材料的不稳定性限制了器件寿命的进一步提高。因此,大多数空穴传输材料的研究是以提高  $T_g$  为目标而展开的。

一般采用热重分析法(TGA)和差示扫描量热法(DSC)两种热分析法来研究材料的热稳定性。TGA测定可以提供材料的热升华温度或者热分解温度,以及相关的热反应信息。

DSC则可以提供材料热焓变化情况,包括玻璃化转变、晶型的转变和熔化等过程。大多数小分子材料具有稳定的结晶状态,DSC测定需要先把材料加热熔化,然后程序冷却或者淬冷后,再二次加热可能会观察到玻璃化转变过程。

## 5.4 能级结构

目前 OLED 器件性能的研究和发光机理的探讨主要是基于无机半导体的能带理论。因此,有机电致发光材料能级结构的表征在优化选择材料,设计多层结构器件等方面都具有重要的价值。有机材料的最高占据轨道(HOMO能级)和最低空轨道(LUMO能级)分别相当于无机半导体的价带和导带,那么价带顶与导带底的能量差就是能隙( $E_g$ )。

表征有机材料能级结构最常用的方法是吸收光谱法。通常情况下, $E_g$ 是由紫外可见吸收光谱的低能吸收带边来确定的。电离势( $I_p$ ,价带顶到真空能级的能量)和电子亲合势( $E_a$ ,导带底到真空能级底能量)由循环伏安法来测定。统一了电化学和物理能力标度(标准氢电极与真空能级之差为  $4.5\text{ eV}$ )之后,由电化学方法计算 LUMO 和 HOMO 能级(相对于真空能级)的关系如下:

$$E_{\text{HOMO}} = -4.5 - eE_0^{\text{ox}}$$

$$E_{\text{LUMO}} = -4.5 - eE_0^{\text{red}}$$

式中, $E_0^{\text{ox}}$ 和 $E_0^{\text{red}}$ 分别为氧化过程的起动电位和还原过程的起动电位,单位是伏特(V)。 $E_{\text{HOMO}}$ 和 $E_{\text{LUMO}}$ 分别为材料的最高占有轨道能级和最低空轨道能级,单位是电子伏特(eV)。

## 5.5 成膜性能

研究有机薄膜的成膜质量特别是薄膜致密性和薄膜表面形态对器件性能的影响规律,对于探讨 OLED 的工作机理、优化器件制备工艺具有重要的意义。薄膜状态与制备时的条件有着密切的关系。在电致发光器件制备中,无论是采用真空蒸镀法,还是溶液匀胶法,有机层能否形成稳定、连续、均匀的薄膜是影响器件性能优劣的一个重要因素。

## 6 有机电致发光器件性能参数

一种材料究竟是不是一种优秀的电致发光材料,最终还是以所制备的电致发光器件的性能好坏来判断。当然器件性能不仅决定于所采用的材料本身,还与器件结构的设计和制备工艺密切相关。有机电致发光器件的制作工艺实际上是薄膜工艺和表面处理工艺,涉及到ITO基片的清洗和处理,有机薄膜和金属电极的沉积等关键步骤。小分子材料一般采用真空蒸镀法等干法工艺,真空度和蒸镀速率对薄膜的质量有很大的影响。

一般来讲,有机电致发光器件的性能可以从发光性能和电学性能两个方面来评价。发光性能主要包括有:发射光谱、发光亮度、发光效率、发光色度、和寿命;电学性能包括电流与电压的关系、发光亮度与电压的关系等,这些都是衡量有机电致发光器件性能的重要参数。

1) 发射光谱 发射光谱又称为荧光光谱,分为光致发光(PL)光谱和电致发光(EL)光谱。PL光谱需要光能的激发;EL光谱需要电能的激发,可以测量在不同电压或电流密度下的EL光谱。通过比较器件的EL光谱和各层材料的PL光谱,可以判断出载流子复合区的位置和发光物质等有用信息。

2) 发光亮度 发光亮度的单位是  $\text{cd}/\text{m}^2$ ,表示每平方米的发光强度。坎德拉(cd)是发光强度的基本单位,它的定义是:若一个光源在一给定方向上发射出频率为  $540 \times 10^{12}\text{ Hz}$  的单色辐射,且其辐射强度为  $1/683\text{ W}$  每球面度,则该光源在此方向上的光强为  $1\text{ cd}$ 。



3) 发光色度 1931年国际照明委员会(CIE)建立了标准色度系统,这种系统推荐了标准照明物和标准观察者,通过测量物体颜色的三刺激值( $X, Y, Z$ )或色品坐标( $x, y, z$ )来确定颜色。大体上讲, $x$ 和红色有关, $y$ 和绿色有关, $z$ 和蓝色有关。由于色品坐标的三个值具有关联性,所以通常用 $x, y$ 两个色品就可标注颜色。器件的发光色度非常重要,为实现彩色化,需要得到色纯度尽量好的三基色发光材料和器件。

4) 发光效率 有机电致发光器件的发光效率分为量子效率、功率效率和流明效率三种表示法。

量子效率 $\eta_q$ 是指输出的光子数与注入的电子空穴对数之比。量子效率又分为内量子效率和外量子效率。

内量子效率 $\eta_{qi}$ 的定义是:在器件内部由复合产生辐射的光子数与注入的电子空穴对数之比。

外量子效率 $\eta_{qe}$ 的定义是:射出器件的光子数与注入的电子空穴对数之比。器件内部产生的辐射在向器件表面传播过程中,有一部分被吸收,到达表面后,由于器件材料与周围介质的折射率不同,在界面处还要有一部分被反射,因此外量子效率要远小于内量子效率。外量子效率可以用积分球光度计来测量单位时间内发光器件的总光通量并通过计算而得出。

由于激发光能量总是大于发射光能量(斯托克斯位移),当斯托克斯位移很大时,这种能量损失就很大,而量子效率不能反映这种能量损失,这需要功率效率来表示。功率效率 $\eta_p$ 又称能量效率,是指输出的光功率与输入的电功率之比。

由于人眼对于不同波长的光敏感程度不同,所以有些功率效率很高的器件发出的光,人眼看起来不一定很亮。因此,用人眼来衡量一个发光器件的效率时,多用流明效率这

个参量。

流明效率 $\eta_l$ 也称光度效率,是发射的光通量 $L$ (单位为流明lm)与输入的电功率 $P_e$ 之比。

$$\eta_l = \frac{L}{P_e} = \frac{\pi SB}{IV} = \frac{\pi B}{JV}$$

式中, $S$ 为发光面积; $B$ 为发光亮度; $I$ 和 $V$ 分别为测量亮度时所加的电流和电压; $J$ 为相应的电流密度。流明效率的单位为流明/瓦(lm/W)。

5) 发光寿命 器件的发光寿命定义为亮度降低到初始亮度如( $100 \text{ cd/m}^2$ )的一半所需的时间。对 OLED 而言,器件寿命与初始亮度密切相关,常用的经验公式为

$$\left(\frac{L}{L'}\right)^n = \frac{T}{T'}$$

式中, $L, L'$ 代表2个不同的起始亮度值; $T, T'$ 代表对应 $L, L'$ 起始亮度下的寿命值; $n$ 为与材料性质相关的参数,其值在1~2之间。

便携式电子用品显示器要求连续工作10 000 h以上,目前 OLED 已经达到这个要求。早期研究中发现影响器件寿命的重要因素之一是水和氧的存在使有机电致发光材料发生光氧化作用,因此需要将器件封装以隔绝水、氧的破坏。而近期研究的重点是通过选择新材料,优化器件结构,从而提高寿命。

6) 电流密度-电压关系 有机电致发光器件的电流密度-电压曲线反映了器件的电学性质,与发光二极管类似,具有整流特性,即只在正向偏压下有电流通过。

7) 发光亮度-电压关系 亮度-电压关系反映的是有机电致发光器件的光电性质。从亮度-电压曲线中,可以得到起亮电压的信息。

编写:乔 娟(清华大学)



# 第4章 无机电致发光和电子纸显示技术

## 1 无机电致发光显示技术

电致发光显示 (Electroluminescence, EL) 是一种将电能直接转换成光能的自发光显示技术。电致发光分注入型和本征型发光两大类, 注入型电致发光如发光二极管 (LED) 等, 它是在外加电场作用下, 产生少数载流子注入而发光; 本征型电致发光不伴随少数载流子注入即可发光, 本篇主要介绍本征型无机 EL 显示技术及材料。

EL 按照发光材料的不同, 可分为有机 EL 与无机 EL 两种, 有机 EL 又称有机发光二极管显示 (OLED), 由于寿命问题已经获得改善, 因此与无机 EL 一样都已进入商品化阶段。不论是有机 EL 或是无机 EL 显示, 它与等离子显示 (PDP)、真空荧光显示 (VFD) 同属于自发光型显示。有机 EL 在第3章介绍过, 本节主要介绍无机 EL。

无机 EL 按照结构的不同, 可分为粉末型 (PEL) 和薄膜型 (TFEL) 两大类。粉末型的发光层以粉末荧光体的形式构成, 按照供电方式的不同, 可分为粉末型交流电致发光 (ACPEL) 和粉末型直流电致发光 (DCPEL)。薄膜型的发光层以致密的荧光体薄膜构成, 按照供电方式的不同, 也可分为薄膜型交流电致发光 (ACTFEL) 和薄膜型直流电致发光 (DCTFEL) 两种。

### 1.1 无机 EL 的特点

无机 EL 具有全固体、主动发光、视角大、分辨率高、响应速度快以及抗震能力强和使用温度范围宽等优点, 是一种比较理想的平板显示器件, 在科学仪器、工业自动化控制、航空航天和军事领域具有较好的应用前景。表 9.4-1 是无机 EL 与 CRT、PDP、LCD 的性能比较。

表 9.4-1 无机 EL 与 CRT、PDP、LCD 的性能比较

| 特点           | 无机 EL              | 阴极射线管 (CRT) | 等离子显示器 (PDP) | 液晶 (LCD) |
|--------------|--------------------|-------------|--------------|----------|
| 最合适的画面尺寸     | 20~50 <sup>①</sup> | 40 in 以下    | 42 in 以上     | 40 in 以下 |
| 低成本          | ◎                  | ◎           | △            | ▲        |
| 薄型化          | ◎                  | ▲           | ◎            | ◎        |
| 高解析度         | ◎                  | ◎           | 50 in 以上     | ◎        |
| 响应性          | ◎                  | ◎           | ◎            | ▲        |
| 视角           | ◎                  | ◎           | ◎            | ▲        |
| 功率消耗         | △                  | ○           | ▲            | ◎        |
| 对比度          | ○                  | ◎           | △            | △        |
| 亮度           | ○                  | ◎           | ▲            | ◎        |
| 耐环境特性 (温度变化) | ◎                  | ◎           | ○            | ▲        |
| 耐振动性         | ◎                  | ▲           | ▲            | ▲        |

① 1 in = 2.54 cm。

注: ◎非常好; ○好; △一般; ▲差。

### 1.2 粉末型交流电致发光显示器件 (ACPEL)

粉末型交流电致发光是由 Sylvania 公司最初开发的, 是

第一代 EL 的代表结构形式, 目前主要用于液晶显示器的背光源及户内广告、小夜灯等领域。

1) 粉末型交流电致发光显示器件结构 粉末型交流电致发光显示器件的基本结构如图 9.4-1 所示, 基板为玻璃板或柔性塑料板, 透明电极采用 ITO 膜, 发光层由荧光体粉末分散在有机黏结剂中做成, 其厚度为 50~100 μm。荧光体粉末的母体材料为 ZnS, 其中添加了作为发光中心的激活剂和共激活剂的 Cu、Cl、I 及 Mn 原子等, 由此可得到不同的发光色。黏结剂中采用了介电常数比较高的有机物, 如氢乙基纤维素等。发光层与背面电极间设有介电质层, 以防止绝缘层破坏, 背面电极用 Al 膜做成。

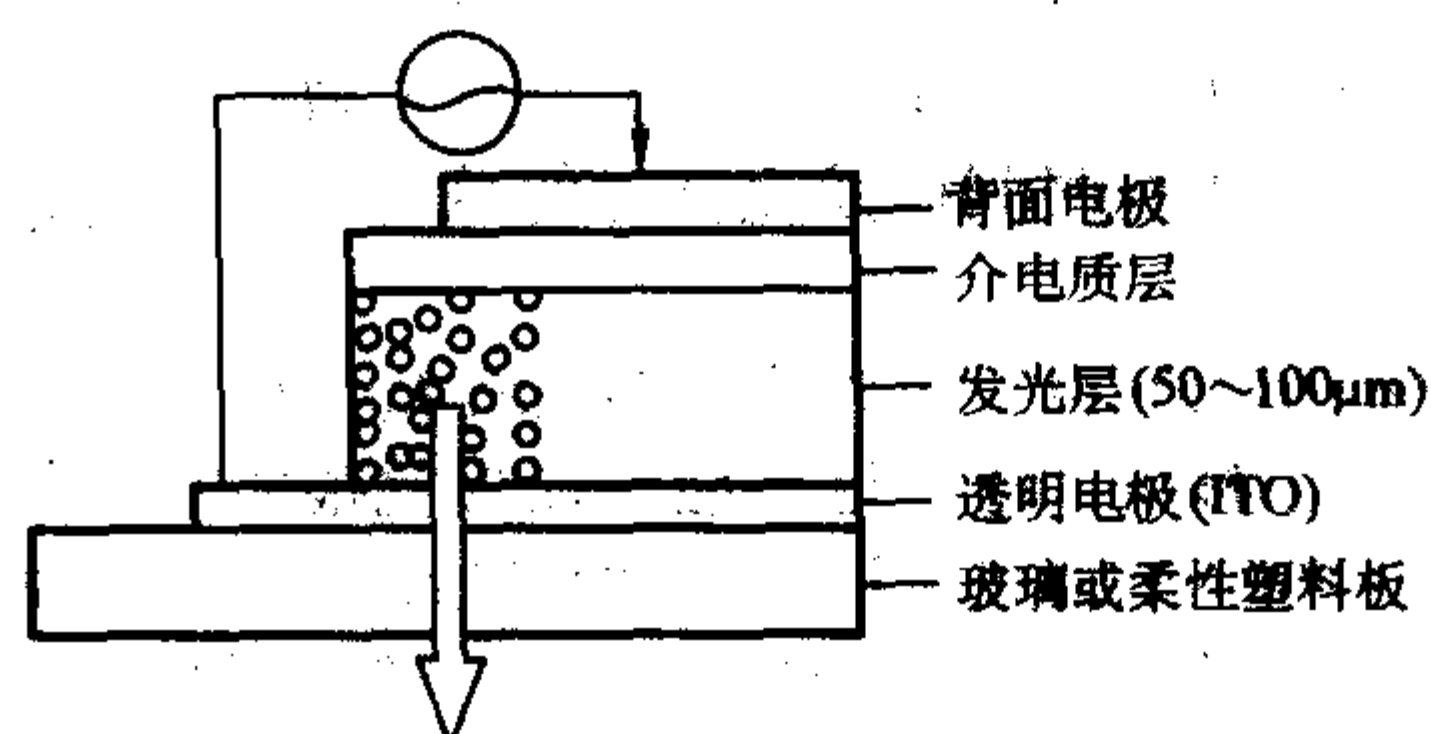
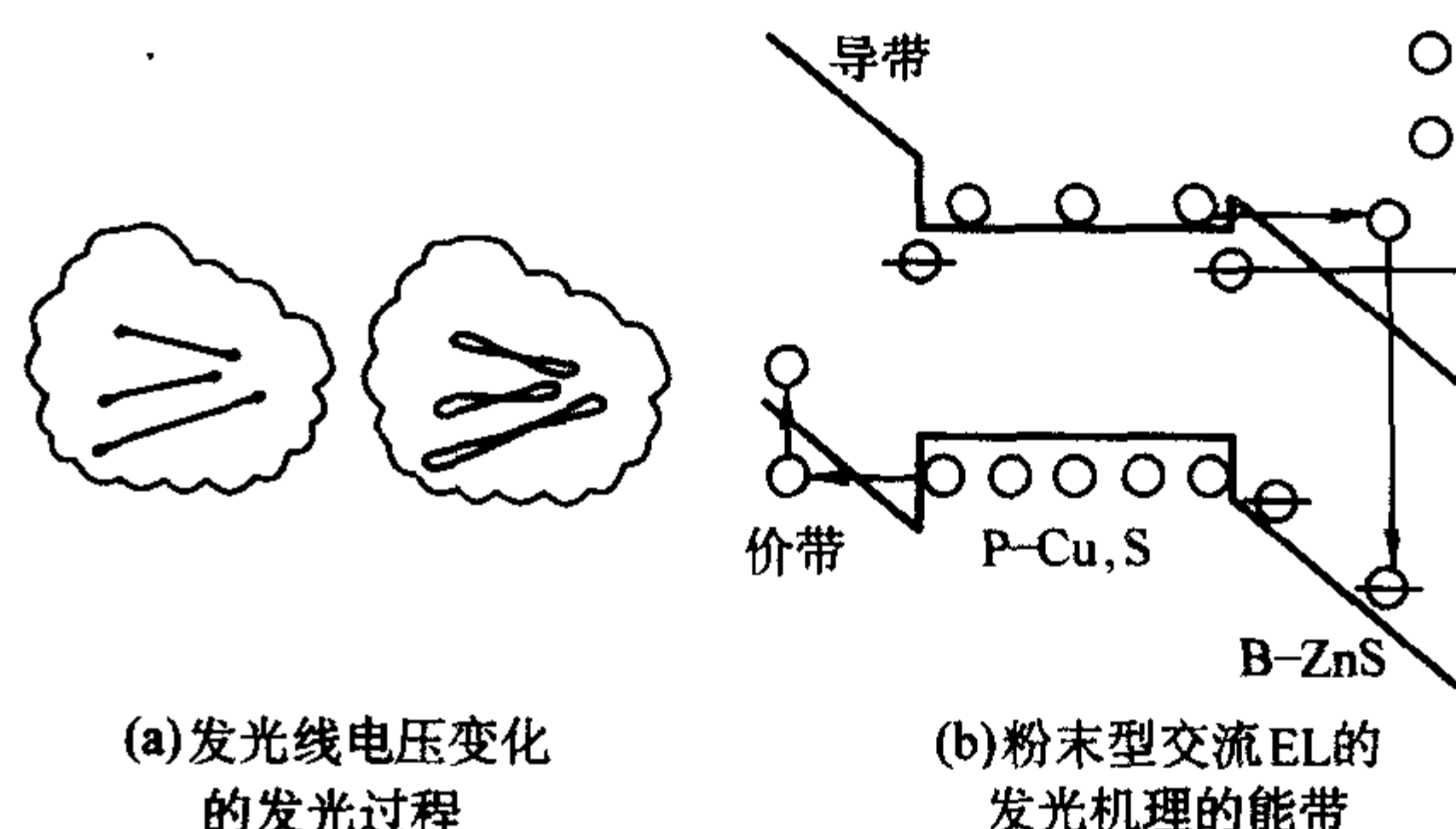


图 9.4-1 粉末型交流电致发光显示器件的基本结构

2) 粉末型交流电致发光器件发光机理 粉末型交流 EL 元件的发光机制可用图 9.4-2 所示的 Fischer 模型来解释。ZnS 荧光体粉末的粒径为 5~30 μm, 通常在一个 ZnS 颗粒中会存在点缺陷及线缺陷。当在 EL 元件上加上电压时, 电场在 ZnS 颗粒内会呈非均匀分布, 结果造成的发光状态也不会相同。当观察一个 ZnS 颗粒时, 如图 9.4-2a) 所示, 发光先从若干孤立的点开始, 随着电场增加, 两点的发光逐渐延伸, 相互靠近, 汇合成彗星状的发光。一般认为上述发光的机理如下: 在 ZnS 颗粒内沿线缺陷会有 Cu 析出, 形成电导率较大的 Cu<sub>2</sub>S, Cu<sub>2</sub>S 与 ZnS 形成异质结。由此可以认为形成了电导率非常高的 P 型或金属电导状态。图 9.4-2b 表示这种状态的能带图。当施加电压时, 在上述 Cu<sub>2</sub>S/ZnS 界面上会产生高于平均场强的电场强度 (10<sup>5</sup>~10<sup>6</sup> V/cm)。在这种高场强作用下, 位于界面能级的电子会通过隧道效应向 ZnS 内注入, 与发光中心捕获的空穴发生复合, 产生发光。当发光中心为 Mn 时, 隧穿而出的电子与这些发光中心碰撞使其激发, 引起 EL 发光。



(a) 发光线电压变化的发光过程

(b) 粉末型交流 EL 的发光机理的能带

图 9.4-2 粉末型交流无机 EL 发光机理

粉末型交流 EL 元件的最大问题是稳定性差, 寿命短,



当然,稳定性与使用环境和驱动条件相关。对于环境来说,此元件的耐湿性很弱,需要钝化保护。对于驱动条件来说,当电压一定时,随工作时间加长,其发光亮度下降,尤其是驱动频率高时,在高辉度下工作会更快劣化。可定义亮度降到初期值一半的时间为寿命,又称半衰期。第一代 EL 开发初期,其寿命最长为 100 h。最近,随着荧光体粉末材料处理条件的改善,为防湿,采用了树脂膜注入以及改良驱动条件等措施,在驱动参数为 200 V, 400 Hz 条件下,其寿命已能达到 2 500 h。

### 1.3 薄膜型交流电致发光显示器件 (ACTFEL)

世界上第一个薄膜型交流 EL 器件,被称为 Lumcon,是由美国 Bell 试验室 1968 年开发的。薄膜型交流电致发光显示器件主要应用在数字及字符显示和图形显示两个领域。目前单色产品已经商品化,多色产品还处于商品化过程之中,而全彩产品还处于研究阶段。

#### (1) 薄膜型交流电致发光器件结构

薄膜交流电致发光 (ACTFEL) 器件的结构如图 9.4-3a 所示,在玻璃基板上依次制作透明电极 (ITO)、第一绝缘层、发光层、第二绝缘层、金属背电极等。发光层采用的基质是  $\text{ZnS:Mn}$ , 厚为  $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ , 绝缘层采用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{Si}_3\text{O}_4$ , 厚为  $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 。全膜厚只有  $2 \mu\text{m}$  左右,非常薄。两致密的绝缘层可以防止杂质及湿气对中间发光层的破坏。在 EL 元件电极间加上 200 V 左右的交流电压,将使发光层中形成稳定的  $10^6 \text{ V/cm}$  以上的强电场,在高电场作用下,发光层中的电子被加速成热电子,轰击发光中心,产生电致发光。

#### (2) 薄膜型交流电致发光器件的发光机理

如图 9.4-3b 所示,电致发光的物理过程可简述如下:在电场作用下,发光层与绝缘层界面能级处束缚的电子隧穿发射至发光层 (1);同时,发光层中杂质和缺陷也电离一部分电子,这些电子在电场作用下被加速 (2);当其能量增到足够大时,碰撞激发发光中心,从而实现发光 (3);电子穿过发光层后,被另一侧的界面截获 (4)。薄膜电致发光一般采用交流驱动,在交流驱动情况下,当外加电压反转时,上述 4 个过程重复进行,从而实现连续发光。

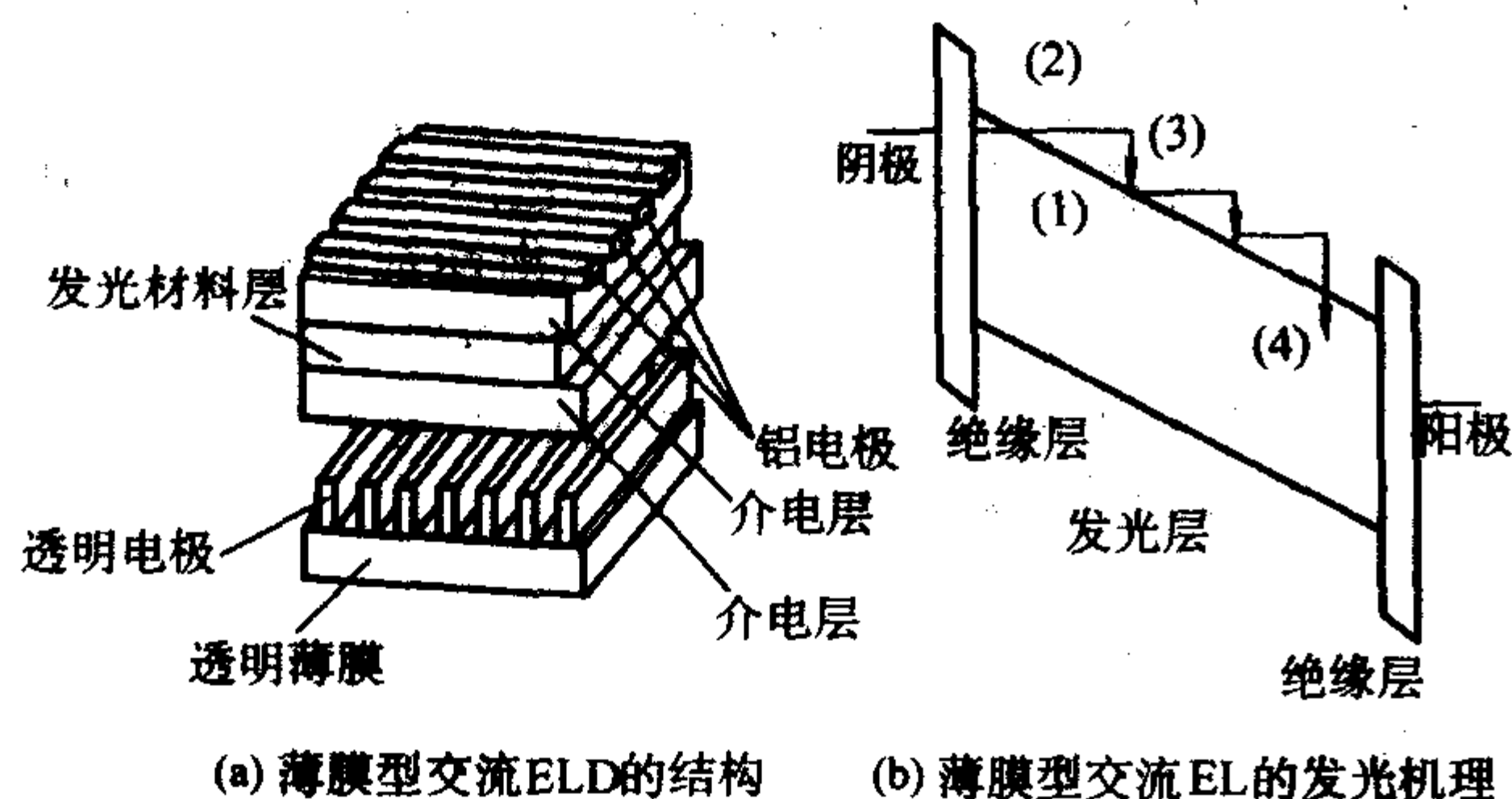


图 9.4-3 薄膜交流无机 EL 结构及发光机理

#### (3) 薄膜型交流电致发光的特点

1) 记忆特性 ACTFEL 采用脉冲驱动,经历一个脉冲只发一次光,并与前一个脉冲极性关系极大 (见图 9.4-4)。如果加同极性脉冲,则发光亮度急剧减小;如接着加反极性脉冲,亮度急剧增大。其原因是在强场中,发光层中电子加速穿过发光层,激活 Mn 发光中心而发光。已穿过发光层的电子便在发光层与绝缘层的界面上积累起来,在发光层两边形成极化电荷,该极化电场将抵消下一个同极性脉冲电场的大部分,所以发光亮度减小。反之,如果下一个脉冲极性反转,则极化电场与脉冲电压产生的电场叠加,总电场变强,所以发光亮度大增。



图 9.4-4 薄膜型交流 EL 的发光波形

2) 电光特性 无机 EL 的亮度、发光效率与工作电压的关系,如图 9.4-5 所示,分别称为  $B-U$  特性和  $\eta-U$  特性。一般定义器件亮度为  $3.4 \text{ cd/m}^2$  时所对应的工作电压为阈值电压  $V_{th}$ ,器件正常工作时一般工作在  $V_{th} + 30 \text{ V}$  处。虽然在  $B-U$  曲线拐点处发光效率  $\eta$  最高,但综合考虑器件亮度和发光效率,一般取工作电压为  $V_{th} + 30 \text{ V}$ 。

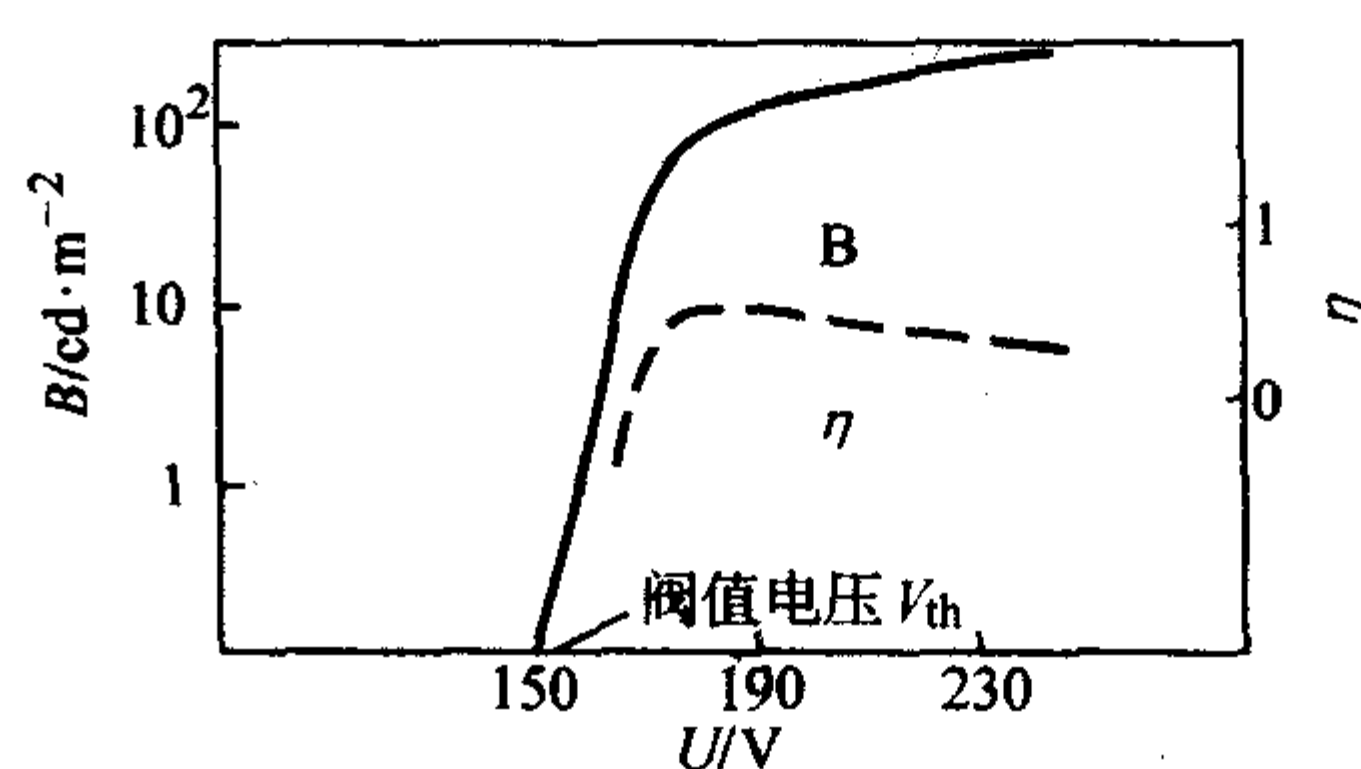


图 9.4-5 无机 EL 的亮度、发光效率与工作电压的关系

3) 光写入与光擦除 利用 ACTFEL 的存储效应可以进行光写入及擦除,首先在器件上加一个大小等于  $V_{th}$  的维持脉冲电压  $V_s$ ,同时进行外部光注入,光生载流子注入使荧光体发光,并产生与光强相对应的壁电荷,与下一个反相脉冲重叠就继续发光,其亮度与外部注入的光相对应。利用这种光写入特性可将器件作成图像存储器,把具有灰度的图像胶片置于器件的玻璃基板上,用紫外光照射,就可将胶片的灰度转变为壁电荷的分布。当施加电压  $V_s$  后,会显示出一幅与原图一样的图像,其分辨率可达 3 线/mm。在维持脉冲停止期,用外部光照可使壁电荷缓慢复合,即称光擦除。

### 1.4 无机 EL 材料

#### (1) 无机 EL 发光材料

无机 EL 发光材料要求具有良好的结晶性,以确保高能荷电粒子能顺利地通过非发光区后去激发发光,取得较高的光效。然而结晶良好的发光材料要在  $1000^\circ\text{C}$  以上的温度下烧制,这对采用玻璃基片的 EL 器件来说是不可取的。但最近已开发出能在  $600^\circ\text{C}$  以下取得良好结晶性的先进的沉淀法。

粉末电致发光材料是由大量微小的发光粉晶粒所构成。粉末交流电致发光材料以  $\text{ZnS:Cu}$  为代表;薄膜交流电致发光材料通常用的也是  $\text{ZnS}$ 。可见  $\text{ZnS}$  是目前公认的最佳的基质。通过加入不同浓度的杂质可发出不同颜色的光。在表 9.4-2 中给出了各种粉末电致发光材料的光谱 ( $400 \text{ Hz}$ ,  $200 \text{ V}$  下) 与制作条件。

$\text{ZnS:Cu, Mn}$ : 浅黄色粉末,在做粉末电致发光材料时,发出黄色荧光,峰值波长位于  $580 \text{ nm}$  处。

$\text{ZnS:Mn}^{2+}$ : 发光中心是  $\text{Mn}^{2+}$ ,通过直接碰撞激发,发橙色的发光峰值、最高亮度达  $500 \text{ cd/m}^2$ 。

$\text{ZnS:RE}^{3+}$ : 稀土元素具有稳定的三价态,  $\text{RE}^{3+}$  与 Zn 离子的化学性质差别大,离子半径也很不同,很难注入到  $\text{ZnS}$  晶格中。做成  $\text{TbF}_3$  或  $\text{TbOF}$  可克服之。目前最有效的 TFEL



表 9.4.2 几种粉末电致发光材料

| 种类             | 激活剂                                   | 烧结条件                                |       | 发光颜色 |
|----------------|---------------------------------------|-------------------------------------|-------|------|
|                |                                       | 气体成分                                | 温度/℃  |      |
| ZnS:Cu, Cl     | Cu0.1% HN <sub>4</sub> Cl 10%         | N <sub>2</sub>                      | 1 075 | 蓝    |
| ZnS:Ph, Cu, Cl | Pb0.003% Cu0.06%<br>ZnCl 5%           | 空气                                  | 950   | 蓝绿   |
| ZnS:Cu, Al     | Al0.2% Cu0.2%                         | H <sub>2</sub> S + H <sub>2</sub> O | 1 100 | 绿    |
| ZnS:Mn, Cu     | Mn0.7% Cu0.3%                         | 干 H <sub>2</sub> S                  | 1 100 | 黄    |
| Zn(S,Se):Cu, I | ZnSe100% Cu2%<br>NH <sub>4</sub> I10% | N <sub>2</sub>                      | 1 075 | 黄    |
| ZnSiCu         | Cu0.3%                                | 干 H <sub>2</sub> S                  | 1 100 | 红    |

绿光材料是 ZnS:Tb，其亮度与光效可满足全色 TFEL 器件最低绿色像素要求。

CaS:Eu<sup>2+</sup>，SrS:Ce<sup>3+</sup>:CaS，SrS 是间接带结构，因 Ca<sup>2+</sup> 和 Sr<sup>2+</sup> 离子直径与 RE<sup>3+</sup> 相当，化学特性也接近 RE 离子，所以 RE<sup>3+</sup> 加注到这类基质晶格中较为理想。CaS:Eu<sup>3+</sup> 发红光。SrS:Ce<sup>3+</sup> 发蓝光，是第一种用于 TFEL 的蓝光材料，尽管其亮度及效率较高，但它发的是蓝绿色光，用作全色 TFEL 蓝粉并不理想。

CaCa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup> 和 SrCa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>：这两种硫代镓酸盐的能级带隙为 4.1~4.4 eV，与碱化物相当。Ce<sup>3+</sup> 的 5d 激发能级取决于晶格材料，Ce<sup>3+</sup> 的 EL 峰值波长在 SrS 中为 490 nm，而在 SrCa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 中为 450 nm。这是因为 Ca，Sr 在硫代镓酸盐中具有更高的离子性，这两种材料是目前能用于彩色 TFEL 的最好的蓝光材料。

其他可用于 TFEL 的正在研究中的发光材料有：

1) 硅酸盐和镓酸盐荧光粉 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> 与 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>：比硫化物更稳定，发光效率和亮度也更高，但制造过程要有 1 000℃ 以上的煅烧温度，不适于玻璃基片。

2) 钇氧化物和钇硫氧化物 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:RE<sup>3+</sup> 和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S:Eu<sup>3+</sup> 本身不导电，需与 ZnS 结合起来才能用于 TFEL 器件。

3) 卤化物 ZnF<sub>2</sub>:Mn<sup>2+</sup>、ZnF<sub>2</sub>:Gd<sup>3+</sup>、CaF<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> 分别发橙色光、紫光、蓝光。它们的能级间隙大于 5 eV，不导电，需注入载流子才能用作无机 EL 发光材料。

表 9.4.3 示出几种薄膜电致发光材料的性能。

表 9.4.3 几种薄膜电致发光材料的性能

| 材料                                   | 发光色 | 色坐标  |      | 亮度/cd·m <sup>-2</sup><br>(60 Hz 以下时) | 发光效率<br>/lm·W <sup>-1</sup> |
|--------------------------------------|-----|------|------|--------------------------------------|-----------------------------|
|                                      |     | X    | Y    |                                      |                             |
| ZnS:Mn                               | 橙黄色 | 0.5  | 0.5  | 300                                  | 3~6                         |
| CaS:Mn                               | 红   | 0.68 | 0.31 | 12                                   | 0.2                         |
| ZnS:Tb                               | 绿   | 0.3  | 0.6  | 100                                  | 0.6~1.3                     |
| SrS:Ce                               | 蓝绿  | 0.3  | 0.5  | 100                                  | 0.8~1.6                     |
| SrCa <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :Ce | 蓝   | 0.15 | 0.1  | 5                                    | 0.02                        |
| SrS:CuF                              | 蓝   | 0.15 | 0.23 | 28                                   | 0.22                        |
| ZnS:Mn/SrS:Ce                        | 白色  | 0.44 | 0.48 | 470                                  | 1.6~2.1                     |
| ZnS:Mn/滤光器                           | 红   | 0.65 | 0.35 | 65                                   | 0.8                         |

(2) 电介质材料

粉末型无机 EL 显示器件为了获得高阻抗，在发光层的一个侧面上要制作电介质绝缘层，一般采用 BaTiO<sub>3</sub>、PbTiO<sub>3</sub> 等高介电常数的铁电体材料。

薄膜交流无机 EL 显示器件使用的介电质有 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaTiO<sub>3</sub>、PbTiO<sub>3</sub> 等，其 ε 在 10~180 之间。ε 的选择要考虑与发光材料、电极材料相配合，不一定越大越好，如 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与 Al 电极粘接性差，需在其间插入 SiO<sub>2</sub> 层。

(3) 电极材料

透明电极一般都采用 ITO，但随着显示器尺寸的加大，要求电极的面电阻越来越低，目前正在开发 CaSnO<sub>3</sub>、SnO 等更低面电阻的透明电极材料。金属背电极材料一般采用 Al。

(4) 基板材料

基板材料一般采用玻璃，如康宁公司生产的 7059、7740、0211；HOYA 公司的 NA40；旭硝子公司的 AN 等。对基板玻璃的主要要求是可见光透过率要高、玻璃软化温度要高（500~600℃ 以上）、表面平整度要好、碱金属离子含量要低等。

1.5 新型无机 EL 技术

目前，无机 EL 显示技术的主要研究和发展重点是厚膜无机 EL 技术和蓝源成彩技术。

1) 厚膜无机 EL 技术 (TDEL) 无机 EL 显示器件由于采用薄膜介质工艺，存在制作困难，易于击穿，成品率低、器件的稳定性差、效率低、寿命不够长、制备工艺不够完善等问题。特别是难于实现全彩显示。

TDEL 技术通过采用高介电常数的厚膜介电层（以印刷法制备，厚 10 至 20 μm）的器件结构取代传统电致发光显示器中的薄膜绝缘层。

厚膜无机 EL 技术在制造过程中，采用了传统工业如电容器、混合集成电路及印制电路的工艺流程和部分材料，保留了传统电致发光技术中的简单全固体结构，简化了生产工艺，降低了厂房净化要求，提高了产品的成品率和可靠性；同时，荧光材料的发光强度及功效因厚膜电介质的应用也得到了提高。显示器的亮度——电压特性明显改善，实现了无机薄膜 EL (TFEL) 难以达到的画面质量。

2) 蓝源成彩技术 (CBB) 蓝源成彩技术，如图 9.4-6 所示，是以单一高辉度蓝色荧光体为基本光源，采用波长转换技术将蓝色光变为彩色显示器所需的红色和绿色点阵中的红光和绿光。此技术如早期的白光滤色法同样简单易行，但其光电转换效率及辉度都远胜白光滤色法。由于单一激发光源的使用，显示器的色彩稳定性及均衡性都有显著的提高。以“蓝源成彩”法制成的显示器无须使用滤色矫正便可达到欧洲广播协会标准 (EBU) 及美国国家电视标准委员会 (NTSC) 所规定的色彩标准。

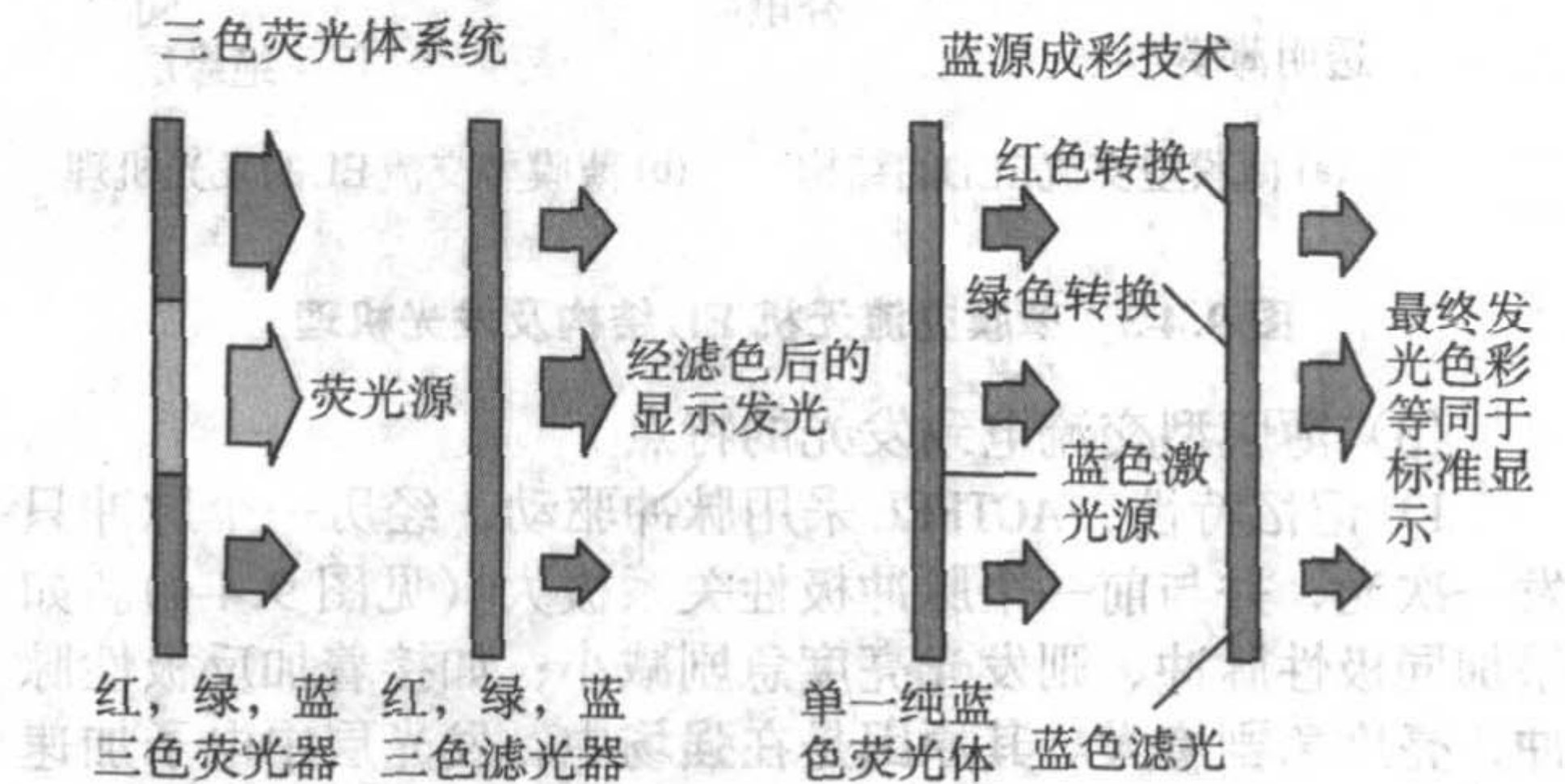


图 9.4.6 蓝源成彩技术

2 电子纸显示技术

电子纸，又称数字纸，是一种超薄、超轻的显示屏，表



面看起来与普通纸张十分相似,可以像报纸一样被折叠卷起,内容可以反复更新。电子纸是人们早在数十年前就梦想实现的技术。

电子纸同时具备纸张和电子器件特性,既符合人们的视觉习惯,又方便、快捷。相对于传统纸张,电子纸的成本稍微高一些,但具有下列优势:①可以即时显示最新信息;②与数字化信息技术紧密结合,信息容量大;③循环多次使用,生产过程不需要消耗大量水和木材;④具有双稳态或多稳态存储功能,显示时可以关闭电源,耗电量极低。

目前,应用于电子纸技术主要有:电泳显示(EPD)、旋转球(Gyricon)、胆甾醇液晶、电致发光、双色染料液晶等。其中电泳显示和旋转球是两种比较成熟的技术。

## 2.1 器件结构及工作原理

### 2.1.1 电泳显示

电泳显示(EPD, electrophoretic display)的技术原理:是把带电微粒子分散在悬浮液体中构成胶体,当对该分散体系施加电场时,带电粒子就会在库仑力作用下发生电泳。通过调整电压,使一定颜色的带电颗粒定向泳动,并透过电极构成显示。如果分散体系中液体和带电颗粒比重非常接近,当电场撤除时,电泳粒子能够在原位保持一定时间,这就是电泳显示器件的信息存储功能,又称为双稳态(bistable)功能。电泳显示器件的基本构造如图9.4-7所示。

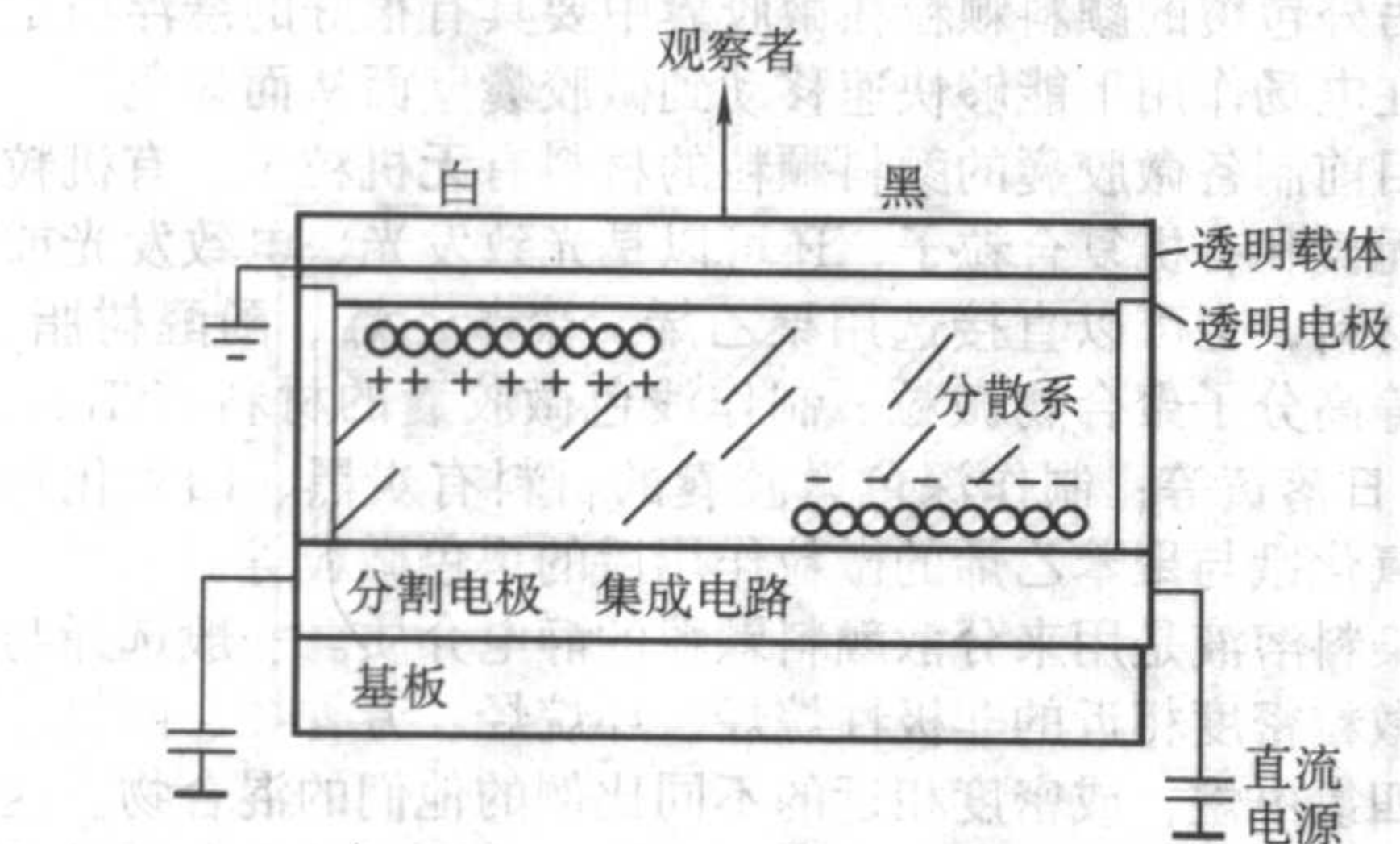


图 9.4-7 电泳显示器件的基本构造

电泳显示器主要包括微胶囊电泳显示器和微杯型电泳显示技术两种。

#### (1) 微胶囊电泳显示器 (Microcapsules)

微胶囊电泳显示技术是由美国 MIT 和 E-Ink 公司研究开发的。一种微胶囊电泳显示是在微胶囊中放入含有蓝色染料的悬浮液、白色带电微粒及电荷调节剂(charge control agent 简称 CCA)等物质,再将微胶囊分散在透明的薄膜上与塑料晶体管组成显示器件。根据外加电压的变化,白色微粒在微胶囊内电泳,显示由蓝色与白色组成的图像。另一种微胶囊电泳显示如图9.4-8所示,是在微胶囊中放入电性相反的黑色及白色两种微粒,电势变化时两种微粒分别发生电泳,显示黑白颜色组成的图像。微胶囊的直径一般都在  $30 \sim 300 \mu\text{m}$ 。

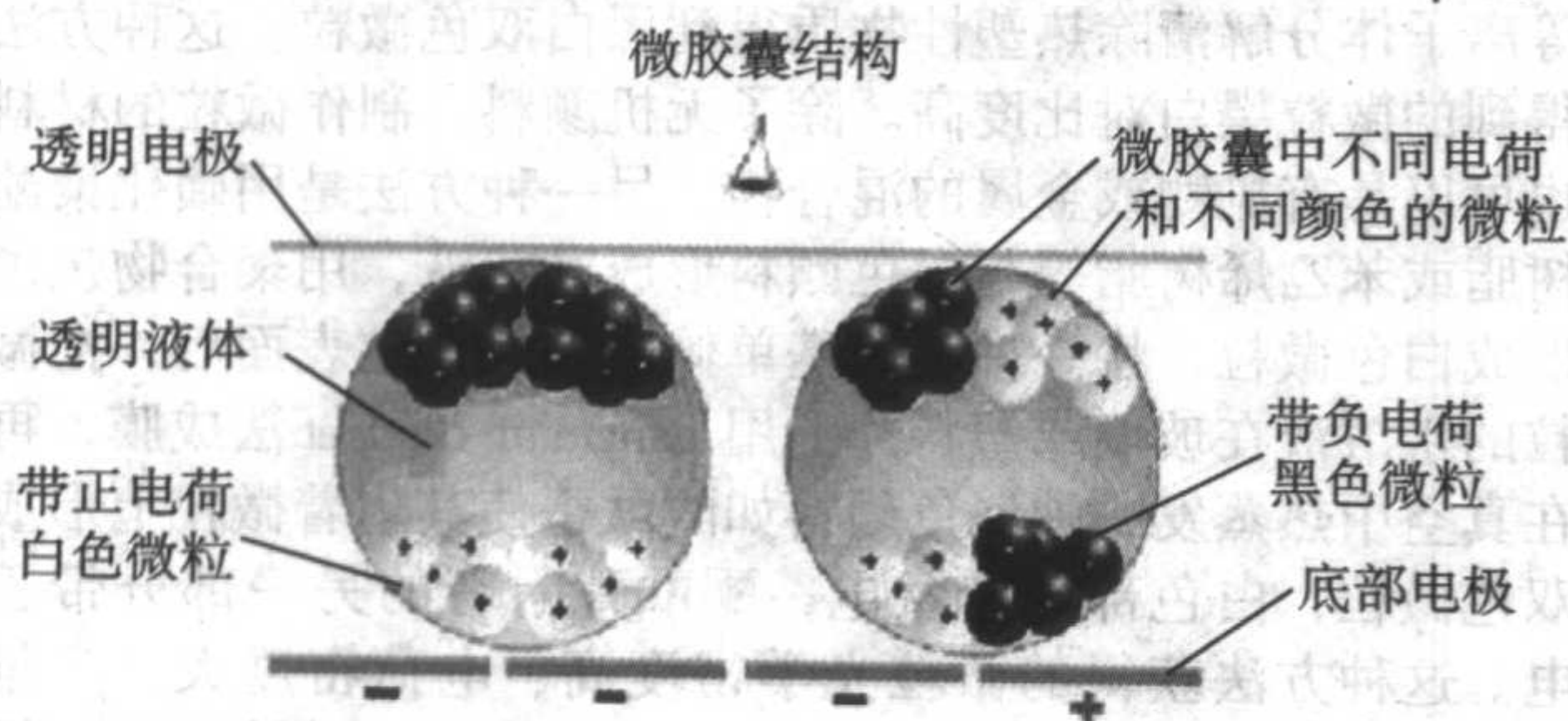


图 9.4-8 黑白微胶囊电泳显示

当微胶囊分散在黏合剂中时,可像油墨一样直接印制在塑料、金属、纸张甚至更大面积的表面上,因此也称作“电子墨水(Electronic Ink)”。理想状态下,微粒在悬浮液中稳定分散不沉积,其密度与悬浮液密度相等,微粒、悬浮液、染料和微胶囊相互不发生任何化学反应。微粒相同的 Zeta 电势使微粒之间相互排斥,有利于体系的稳定,但不能完全阻止微胶囊中的微粒发生沉积。微粒的沉积会影响电泳显示器的显示效果和使用寿命。在微胶囊中加入稳定剂可以有效阻止微粒沉积。

微胶囊电泳显示有如下优点:

- 1) 把颗粒分散,禁锢在有限体积范围内,使微粒的扩散和聚集限制在很小范围,解决了电泳显示的不稳定问题。
- 2) 胶囊直径小至  $30 \mu\text{m}$ ,可以直接印制在柔软、轻薄的衬底上,并被第二层透明薄膜固定,使显示器厚度达到毫米级。
- 3) 通过电压调节电泳,实现灰度等级控制。
- 4) 微胶囊材料成本低,性能稳定,经过 10 000 000 次的切换试验,没有发现衰减的迹象。

#### (2) 微杯型电泳显示器 (Microcup)

微杯型电泳显示技术是由美国 SiPix 公司开发的。微杯型电泳显示器是利用独特的微杯结构和顶部封装电泳液技术,通过连续的整卷高速涂布工艺制成的。

图9.4-9是一个典型的微杯型电泳显示器件结构。器件结构依次为:ITO透明电极层;充满有色电泳液的微杯数组;封液层/黏合层以及 TFT 背电极板。微杯数组可用光蚀刻技术或精密微型压花技术在整卷的 ITO 电极膜上制成。微杯结构将电泳液分隔成细小的独立单元,有效地预防了电泳液的外漏以及不适当的微粒位移。

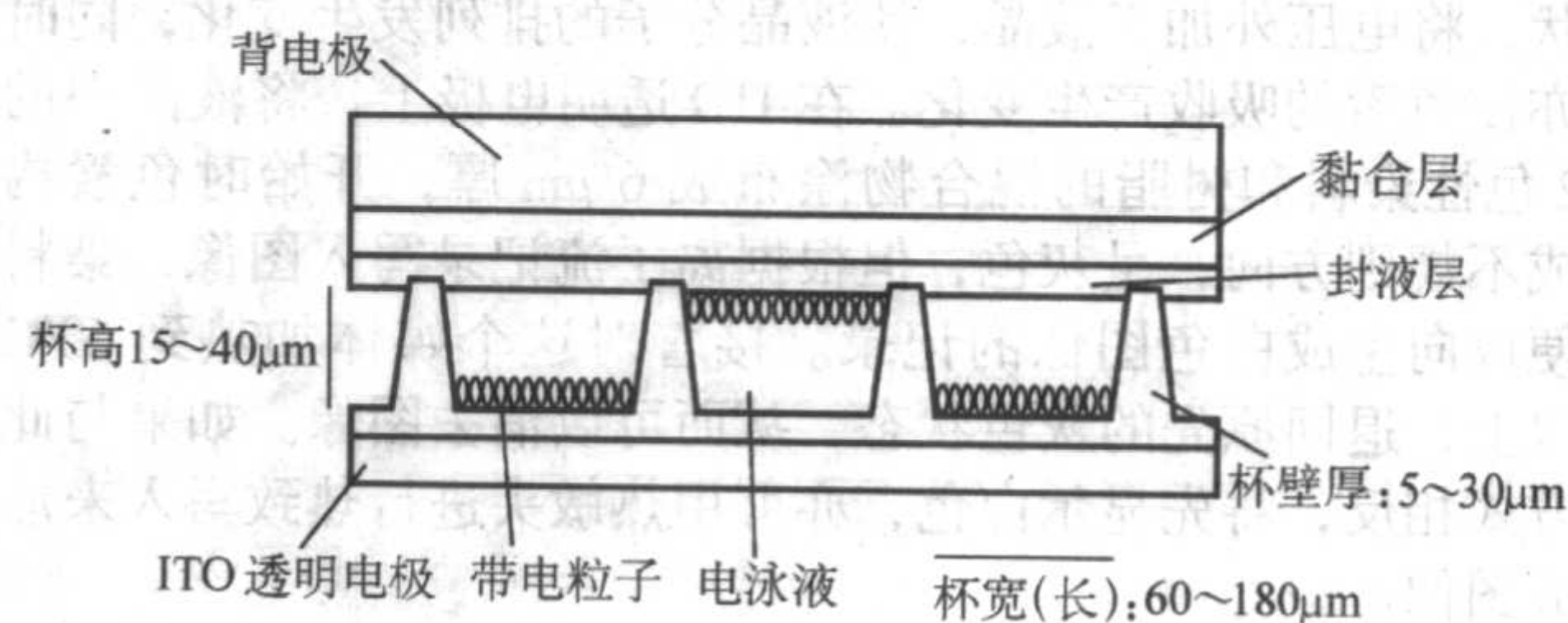


图 9.4-9 微杯型电泳显示器件结构

卷式制程生产的柔软电子纸具有造形上的任意性、结构完整性和机械稳定性的优点。其高速涂布卷式制程可分为五大步骤:①涂布:先将塑料复合材料涂布在 ITO/PET 膜上;②微杯成型:使用微杯滚轮压铸并使用紫外线硬化成型;③填充:填充电泳液于微杯中;④封装:采用顶部封装技术封装电泳液及微杯;⑤压合:压合封装的微杯膜于 TFT 底板或是有线路图样的第二电极膜上。

#### 2.1.2 旋转球 (Rotate and image, 又名 Gyricon)

旋转球电子纸是由美国施乐(Xerox)公司和 3M 公司共同研究开发的。不同的旋转球电子纸,主要差别在于旋转球结构、电子纸构成以及电子纸性能等。主要有双色旋转球、多色彩旋转球、高亮度彩色旋转球、透射型旋转球、准四色彩色旋转球、加色法全色(RGB)旋转球、减色法多层彩色旋转球、使用双稳态或者 3 稳态光阀的加色法旋转球等。

一般双色旋转球电子纸是由黑白双色球制作的单色电子纸。其基本构成如图9.4-10所示,在塑料薄膜上,构筑一层密封球形空穴,空穴中填充油液(油液发挥绝缘、润滑和涂层的作用),油液中悬浮双色球,双色球不同部位的表面电势不同。当在薄膜上下施加电场时,双色球在电场的扭矩作用下旋转,并定向排列,从而可以显示图像。



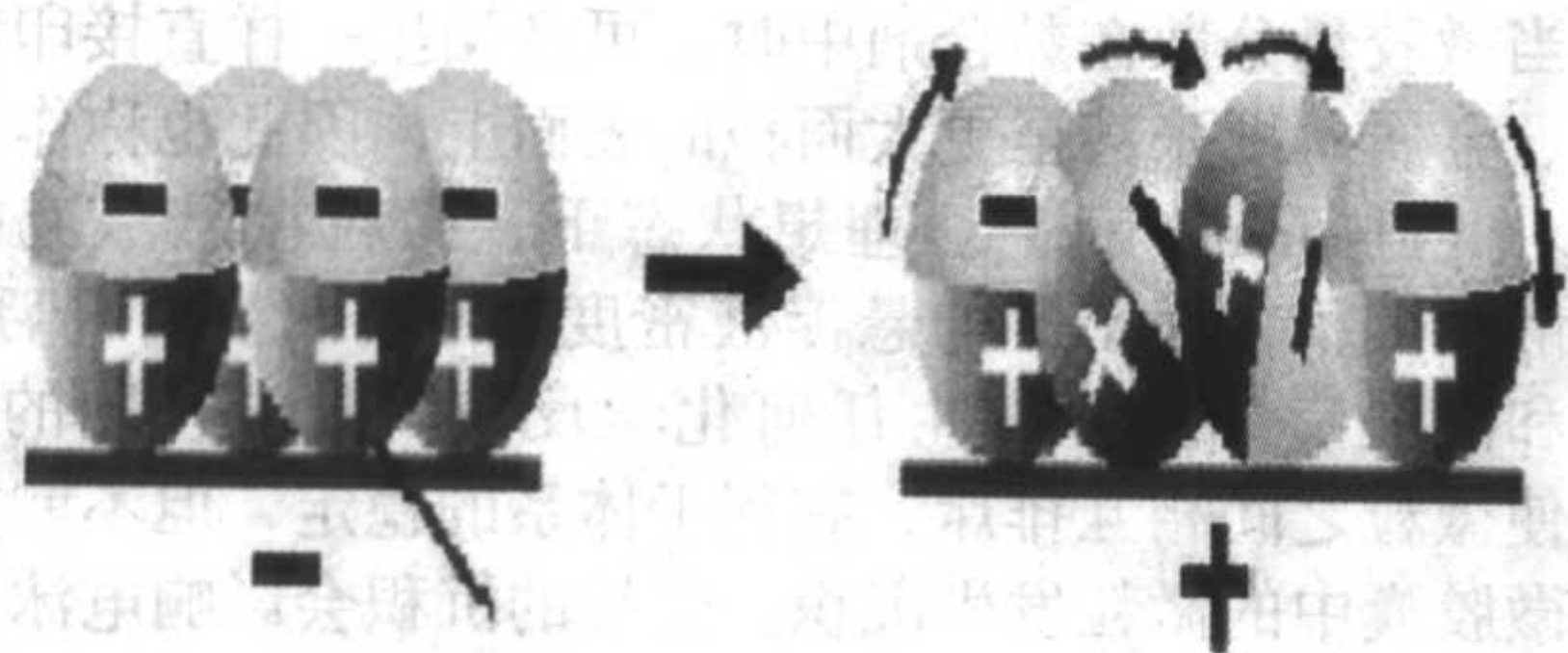


图 9.4-10 双色旋转球

其他多色旋转球和彩色旋转球电子纸都是通过改进双色球制造设备和工艺，改变球的构成，使得不同部位分别具有不同的颜色，如黑、白、无色透明（类似玻璃或水），或红、蓝、绿、黄等，这些多色球在倾斜电场中构成显示，这样的电子纸能显示多色或彩色画面。

开发彩色旋转球是目前的重要课题。主要利用倾斜电场和旋转球相结合来提供 RGB 全色影像。

旋转球的优点：①材料成本低，结构和性能稳定，实验操作 300 百万次，没有发现明显的疲劳现象；②显示屏薄，所用双色球的直径约为  $100\ \mu\text{m}$ ，整个显示屏的厚度可以做到小于  $200\ \mu\text{m}$ ；③柔韧性好，相当于一般包装纸和有机薄膜；④反射率 20%，反差 10:1；⑤响应时间 30 ms；⑥双稳态显示，图像可以保持数小时至几天。

旋转球的不足：①分辨率低。这种显示不属于阈值类驱动显示器，只要有附加电压，不管大小，都会使显示状态发生变化。②有源电路驱动，比较复杂。③制作难度大。

### 2.1.3 双色性染料液晶电子纸

双色性染料液晶电子纸的显示原理如图 9.4-11 所示，是对具有记录性的碟状液晶分子中掺合 2 色性染料形成包晶状，将电压外加于液晶，使液晶分子的排列发生变化，同时亦使色素的吸收产生变化。在 ITO 透明电极上，将液晶中的 2 色性染料和树脂的混合物涂布成  $6\ \mu\text{m}$  厚，开始时色素构成不规则方向，呈灰色，但根据离子流记录写入图像，染料便取向生成白色图像的记录。接着对这个媒体加热到  $60^\circ\text{C}$  以上，退回原先的灰色状态，从而可以消去图像。如果与此方式相反，将先显示白色，亦可用热敏头进行热致写入来形成图像。

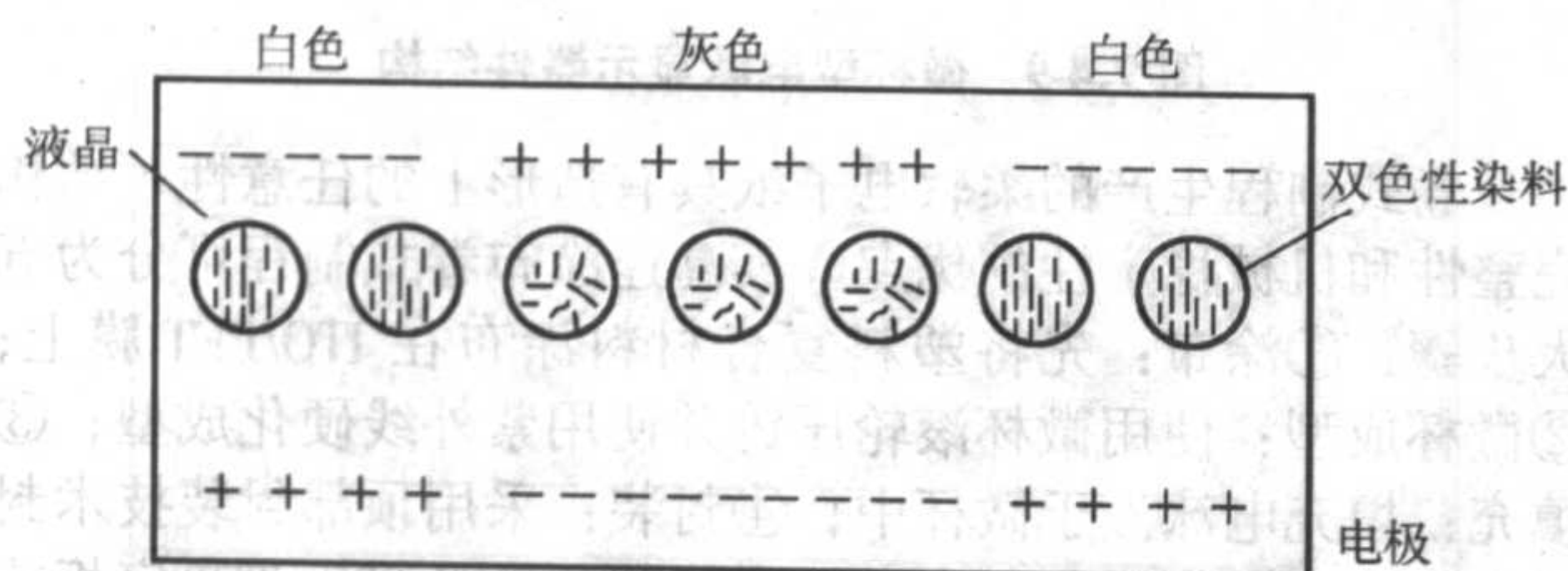


图 9.4-11 双色性染料液晶

### 2.1.4 胆甾醇液晶 (SSCT)

双稳态胆甾醇液晶 (surface stability cholesteric texture, 简称 SSCT) 是由美国 ADS 和 Kent Display 公司发明的。

胆甾醇液晶在无电场时，取向是平行的，它通过相应液晶的螺旋间距来选择色光进行反射。在弱电场的情况下，成为焦圆锥取向，通过透光来维持其状态。如果外加强电场时，又返回平行取向。利用这个电场的变化，就可以控制显示和非显示。可显现 600 dpi 的图像或 8 点大小的文字，进一步可制成 A6 规格的显示屏。同时，也可以将 RGB 三层重叠实现彩色显示。

胆甾醇液晶具有双稳态特性，即断电后仍保持图像不变。胆甾醇液晶显示器的结构和显示原理与 STN-LCD 类似，制备工艺与 STN-LCD 也类似。

### 2.1.5 色粉显示板

在带有 ITO 透明电极的二块玻璃板之间，填入黑色粉和白色粒子。外加电压，则黑色粉在电极之间移动，显示黑与白。黑色粉用的是导电性色粉，白色粒子用的是容易滑动的氟化碳微粒子。在 ITO 电极上涂布有电荷输送层，它起到将正电荷从电极注入色粉的作用。接触下部电极的黑色粉由于来自电荷输送层的电荷注入而带有电荷，根据与上部电极的负电荷之间的库仑引力，朝向上部电极移动。此时，是在白色粒子层中钻来钻去地移动，抵达上部电极的黑色粉，将电荷输送层当作绝缘层，借助库仑力贴合。这时从上面看是黑色，接着转换外加电压的极性，则黑色粉便朝向下部电极移动，附着于下部电极上的电荷输送层，这时从上面看，看到的是白色粒子，故呈白色。如此般地变换外加电压的极性，就可以显示黑或白。

### 2.2 电泳显示材料

电泳显示器中使用的主要显示材料是带电微粒子，这些带电微粒子分散在悬浮液体中，在电场的作用下，带电微粒子中的带有一定颜色的颗粒定向泳动，从而显示不同的颜色。下面主要介绍微胶囊和旋转球材料。

微胶囊由颜料颗粒和染料溶液（或带有不同电性和颜色颗粒的悬浮液）构成。制作电泳显示的微胶囊一般要求微胶囊壁必须透明，这样才能从外部观察到颜料颗粒显示的颜色。另外包覆的颜料颗粒在微胶囊中要具有很好的悬浮稳定性，在电场作用下能够快速移动到微胶囊壁面从而显色。

目前制备微胶囊的颜料颗粒的材料有无机粒子、有机粒子、无机和有机复合粒子，还可以是光致发光、电致发光或磁性材料，也可以直接选用聚乙烯、聚苯乙烯、酚醛树脂、聚酯等高分子聚合物微粒。制作浅色微胶囊的材料有  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、日落黄等；制作深色微胶囊的材料有炭黑、四氧化钨或四氧化钨与聚苯乙烯的微粒作用后的黑色微粒等。

染料溶液是用来分散颜料颗粒的静电介质。一般选择与白色微粒密度相近的非极性烷烃、环烷烃、芳香烃、四氯乙烯和四氯甲烷，或密度相近的不同比例的他们的混合物。这样微粒子的显示状态就不会因为密度的差异随着设备挪动而改变。

旋转球的双色微粒可分别用一种同轴空心转盘装置制取，将黑色和白色的流体状热塑性物质分别注入空心轴，流体状物质进入高速旋转的圆盘后，在离心力的作用下形成薄层并分别流向盘的边沿，最终上下两种流体变成细小的颗粒，离开转盘时粘在一起，并在极短的时间内固化。这种方法可得到大量的双色微粒，微粒半径根据转盘转速调节，聚乙烯、巴西棕榈蜡等热塑性物质可用制作微粒。将粒径小于  $200\ \mu\text{m}$  的白色颜料如  $\text{TiO}_2$  嵌入聚苯乙烯或聚丙烯等热塑型树脂薄膜里。根据颜料密度，软化薄膜至合适温度使微粒在其自身重力作用下部分嵌入薄膜，迅速冷却固定，利用阴极真空喷镀将  $\text{TiC}$ 、 $\text{MgF}_2$  等深色物质沉积在微粒嵌入薄膜的表面，着色后获得 Zeta 电势，最后利用超声波振动和氧或臭氧等离子体分解清除热塑性物质得到黑白双色微粒。这种方法得到的微粒黑白对比度高。除了无机颜料，制作微粒的材料也可以是有机物或金属的混合物。另一种方法是用磺化聚酯树脂或苯乙烯树脂等与白色颜料形成乳状液，用聚合物包裹形成白色微粒，将一种乙烯基单体聚合在微粒表面后，把微粒的水溶液在玻璃或塑料片上用 Langmuir Blodgett 法成膜，再在真空中热蒸发一种深色颜料如酞菁使其附着微粒上形成双色微粒，白色部分带负电，酞菁附着的另一部分带正电。这种方法获得的微粒光学密度高、电荷密度大、产量多、微粒尺寸通常在  $5\sim 25\ \mu\text{m}$ 。另外，用  $\text{TiO}_2$  喷涂在聚乙烯微粒上也可获取双色微粒。或在玻璃微粒上涂敷  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  等无



机颜料层得到双色微粒。以上这些方法都是在微粒表面引入功能性基团获得 Zeta 电势, 电势值通常在 25 ~ 100 mV。

另一种制备旋转球的方法是采用产生偶极子的机理, 利用 P、N 型材料分别做成微粒的两半球, 由于材料的电子逸出功 (electron work function) 不同, 电子将在界面迁移, 最终在两种材料的接触面和表面产生 Zeta 电势, 形成偶极子。其大小与微粒的直径, 周围静电介质的介电常数, 两种材料的电子逸出功之差成正比。偶极子可利用下列公式来计算

$$P_1 = \pi a^2 \epsilon \Delta V$$

$$P_2 = 2\pi a^2 \epsilon \Delta V$$

$$P = P_1 + P_2 = 3\pi a^2 \epsilon \Delta V$$

式中,  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P$  分别为两半球接触面、球面、整个微粒的偶极子大小;  $a$  为小球的直径;  $\epsilon$  为周围介质的介电常数;  $\Delta V$  为两种材料的逸出功之差。

这种方法的优点是半导体材料来源广, 偶极子能达到 1 ~ 2 eV, 响应性能明显提高。

双色微粒准备好后, 就可以用来制作显示薄膜。把一定比例的双色微粒和硅树脂混合, 并做成薄膜, 再浸泡在合成异构烷油或硅油中形成体积稍大于微粒的空穴, 微粒在其中自由分散。将该薄膜封装在透明的有源阵列 (active matrix array) 与另一弹性体或厚度相近铟锡玻璃中间, 当电极性发生变化时, 就可以显示黑白图像了。

编写: 万博全 (清华大学)



## 参 考 文 献

- 1 蒋宗礼. 彩色显像管制造技术. 北京: 电子工业出版社, 1999
- 2 Shigeo Shionoya. *Phosphor Handbook*. London: CRC Press, 1998
- 3 应根裕等. 平板显示技术. 北京: 人民邮电出版社, 2002
- 4 干福熹. 信息材料. 天津: 天津大学出版社, 2000
- 5 陈光华等. 新型电子薄膜材料. 北京: 化学工业出版社, 2002
- 6 张万鲲. 电子信息材料手册. 北京: 化学工业出版社, 2001
- 7 沈能珏. 现代电子材料技术. 北京: 国防工业出版社, 2000
- 8 柴天恩. 平板显示器件原理及应用. 北京: 机械工业出版社, 1996
- 9 余宪恩. 实用发光材料与光致发光机理. 北京: 中国轻工业出版社, 1997
- 10 Birendra Bahadur. *Liquid Crystals*. World Vol 2. Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 1991
- 11 Birendra Bahadur. *Liquid Crystals*. World Vol 1. Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 1992
- 12 王淑珍. 台湾迈向液晶王国之秘. 中国生产力中心, 2003
- 13 李维提等. 液晶显示应用技术. 北京: 电子工业出版社, 2000
- 14 [日] 金子英二. 液晶电视. 北京: 电子工业出版社, 1991
- 15 施善定等. 液晶与显示应用. 华东化工学院出版社, 1993
- 16 [日] 松本正一等. 液晶的最新技术. 北京: 化学工业出版社, 1991
- 17 范志新. 液晶器件工业基础. 北京: 北京邮电大学出版社, 2000
- 18 张兴义. 电子显示技术. 北京: 北京理工大学出版社, 1995
- 19 田民波. 电子显示. 北京: 清华大学出版社, 2001
- 20 Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, Mackay R N, Friend R H, Burns P L, Holmes A B. Light emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 1990, 347: 539 ~ 541
- 21 邱勇, 万博泉等. 关于我国发展 OLED 技术和产业的思考. *现代显示*, 2002, 33: 4 ~ 7
- 22 Chen C H, Shi J, Tang C W. Recent developments in molecular organic electroluminescence materials. *Macromol. Symp*, 1997, 125: 1 ~ 48
- 23 Strohriegel P, Grazulevicius J V. Charge - transporting molecular glasses. *Adv. Mater*, 2002, 14 (20): 1439 ~ 1452
- 24 Kulkarni A P, Tonzola C J, Babel A, Jenekhe S A. Electron transport materials for organic light - emitting diodes, *Chem. Mater*, 2004, 16: 4556 ~ 4573
- 25 Chen C H, Shi J M. Metal chelates as emitting materials for organic electroluminescence. *Coordination Chemistry Reviews*, 1998, 171: 161 ~ 174
- 26 Baldo M A, O' Brien D F, You Y, Shoustikov A, Sibley S, Thompson M E, Forrest S R. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature*, 1998, 395 (6698): 151 ~ 154
- 27 Hung L S, Chen C H. Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices. *Mater. Sci. Eng. R*, 2002, 39: 143 ~ 222
- 28 武霞, 刘云祈, 朱道本. 多功能有机及聚合物电致发光材料, *高分子通报*, 2000, 2: 39
- 29 Segura J L. The chemistry of electroluminescent organic materials, *Acta Polym*. 1998, 49: 319
- 30 Mitschke U, Bäuerle P. The electroluminescence of organic materials. *J. Mater. Chem*, 2000, 10: 1471
- 31 宋文波, 陈旭, 吴芳, 田文晶, 马淤光, 许宏鼎. 有机/聚合物材料体系能带结构的表征——电化学方法研究. *高等学校化学学报*, 2000, 9: 1422
- 32 黄春辉, 李富友, 黄岩谊. 光电功能超薄膜. 北京: 北京大学出版社, 2001



中国材料工程大典  
CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON

第12卷 信息功能材料工程(中)

第  
10  
篇

通信光纤材料及其工艺

主 编 赵梓森

编 写 赵梓森 李诗愈 石 青  
魏忠诚 唐仁杰 邓都才  
王淑斌 李昌民 胡先志  
王英明 史惠萍 刘有信  
江 山

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会  
中国材料研究学会  
中国材料工程大典编委会







# 第1章 概述

本章叙述通信光纤的发明和应用概况、光纤通信的原理，也概括地介绍光纤的制造工艺。读者可对通信光纤有一个全貌了解，作为进一步阅读后面各章打下基础。

## 1 通信光纤的发展历史和应用现状

在20世纪60年代，许多人探索大气传输光通信，即用激光器直接在空中发送光信息，在远方用光电管接收，不需任何线路。在大气传输光通信试验中，人们很快就发现，大气光通信会受天气和大气湍流的影响，十分严重，不能保证全天候通信。并且，因为地球的曲率，必须要在几十公里处设转接站，并受地形的限制，即不能有障碍物把光挡住。

一个出生于上海的英籍华人高锟 [Charles K.C.，现美籍，律师的儿子。1966年发表论文《光频介质纤维表面波导》(Dielectric-Fiber Surface Waveguide for Optical Frequencies) 提出用石英玻璃纤维(简称光纤)传送光信号来进行通信。他明确地指出：①光纤可实现超高速通信；②光纤对光能的损失可低达20 dB/km；③光纤的原始构造。当时几乎无人相信用玻璃丝可以通信。因为当时最好的玻璃就是照相机镜头光学玻璃，它的损失是700 dB/km，窗用玻璃是10 000 dB/km量级，都认为20 dB/km的玻璃是不可能制造出来的。再则光纤的原始构造要求光纤的几何精度达微米量级。然而，当时高锟所在的英国标准电信实验室(STL)、英国邮电的电信研究所(BTRL, BPO)的领导，还有世界著名的贝尔实验室(Bell Lab.)主席Ian Ross等少数有远见的科学家认为可能。英国邮电(BPO)和贝尔实验室与世界最大的玻璃厂康宁公司(Corning Glass Work)合作，于1970年把损失为20 dB/km的光纤研制出来了。这一突破，引起整个通信界的震动，世界发达国家开始投入巨大力量研究光纤通信。

在20世纪70年代初，世界各国有些大公司也开始研制光纤。当时有采用石英为原料的，也有些大公司采用其他原料和方法。例如：有人采用多组分玻璃，因为玻璃的熔点500℃左右，可在白金坩埚内加工，而石英的熔点高达1 700~2 000℃，超过白金的熔点。有人研制液芯光纤，即微细的玻璃管内注满苯或其他液体，其观点是液体提纯方便，高纯度可以降低光纤的损失。也有人研制塑料光纤，成本低。但经过几年的探索，发现多组分玻璃的问题是组分多，提纯难，损失大。液芯和塑料光纤的强度和温度特性差。最后大家都认识到无论是损失、机械强度、温度特性等，仍是石英玻璃光纤最好，于是石英玻璃光纤被大量推广。

在1976年，美国Bell实验室建成世界第一条商用的光纤通信线路，从华盛顿到亚特兰大，传输速率为45 Mbit/s，采用的是多模光纤，光源是发光管。当时，因为单模光纤工艺难度大，尚不能生产，而且半导体激光器也未过关。

在20世纪80年代初，单模光纤和室温连续发光的半导体激光器开发成功，单模光纤通信系统开始大量采用，因为光纤通信的传输速率和距离均大大超过电缆通信，具有巨大的经济价值。从20世纪80年代中期，光纤开始取代电缆，大量用于通信线路建设。

20世纪90年代中期，采用WDM多波长的光波分复用光纤通信系统开发成功，光纤通信系统的容量从Gbit/s级突然提高到Tbit/s级，充分体现出光纤通信容易巨大的优越性。

光纤通信的主要优点是容量巨大。就拿现在的商用水平来说，目前一对光纤可以传输几千万路电话，比电缆通信要

大万倍。光纤的容量的潜力达Tbit/s级别(1Tbit/s =  $10^{12}$  bit/s)，目前在实验室已经达到10 Tbit/s。由于光纤通信的容量巨大，取代电缆通信是必然趋势。

由于光纤通信传输无中继距离可达100 km，所以采用海底光缆的跨洋光缆，已经包围全球。光纤通信的应用早已普及，2001年全世界敷设的光纤长度达4.5亿千米。

中国在20世纪70年代初开始研究光纤通信。在20世纪80年代先后建成速率为8, 34, 140 Mbit/s的多模和单模光纤通信系统。在1988年，邮电部决定采用光纤通信取代电缆通信，从此光纤通信在中国大量推广。中国在20世纪90年代中期，建成“8纵8横”的全国干线网，包括达到西藏拉萨的光纤通信线路。1998年底，中国也开发出8波长，速率为2.5 Gbit/s的WDM光纤通信系统，从济南到青岛。现在，中国敷设光缆的总长达311万千米。

现在，中国可生产1.6 Tbit/s (10 Gbit/s × 160)的WDM光纤通信系统。中国可以完整工艺生产光纤、光电子器件和光纤通信系统。

光纤通信已经普遍采用，整个通信网只剩离家1 km是金属外，其余都是光纤，正在向光纤到家庭发展。

## 2 光纤导光和光纤通信的原理

光纤的主要作用是引导光信号转弯，使光线沿着弯曲的路途把光能送到远方。

一般经验知道，光是直线传播的，要使光线转弯，可用反射方法。通俗地讲，光纤是利用物理上的全反射原理来导引光线转弯的。

光纤传导光信号的原理如图10.1-1所示。

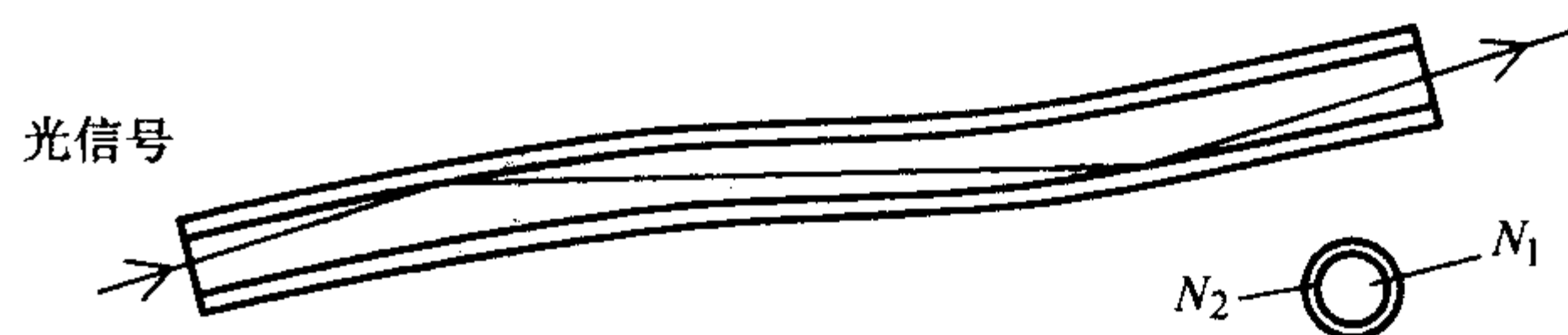


图 10.1-1 光纤导光原理

尽管光纤只有125 μm(微米)那么细，它却是由两种折射率不同的玻璃组成的。芯玻璃的折射为 $N_1$ ，包层玻璃的折射率为 $N_2$ ， $N_1 > N_2$ 。从物理学可知，光线经过两种不同折射率的介质传播时，特别是从高折射率射介质射向低折射率，在入射角小于临界时，光线就要发生全反射。所以，只要入射光的入射角不要太大，光纤不要过分弯曲，那么光线就可几乎无损失地沿着光纤传到远方。

光纤通信系统(单方向)如图10.1-2所示。

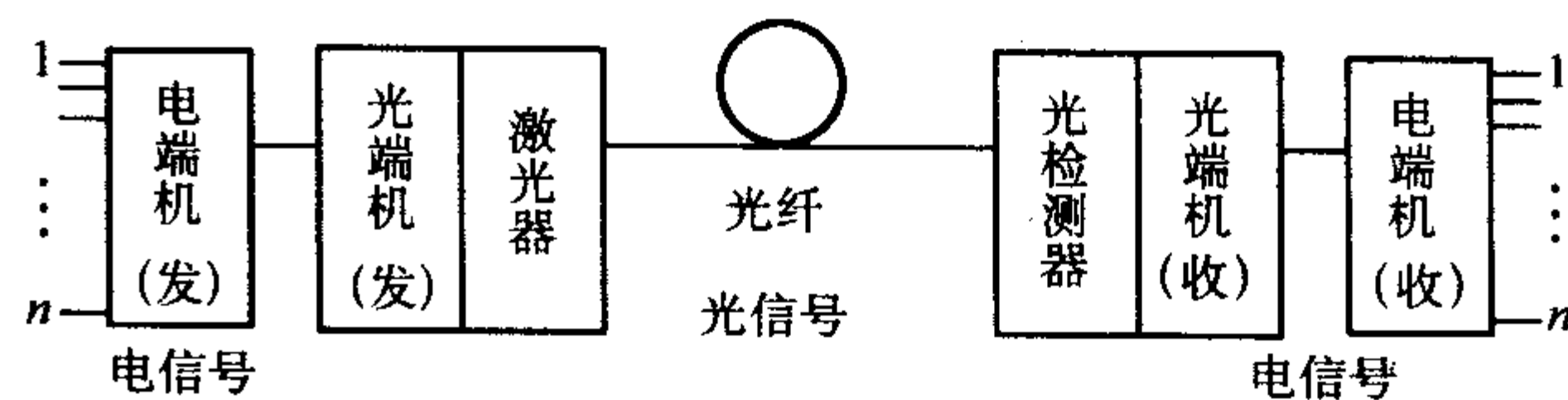


图 10.1-2 光纤通信系统(单向)

图中的电端机(发)的作用是把1-n个电信号汇集成1个信号，以使用1根光纤来传输。电端机(收)的作用是把1个信号还原成1-n个电信号，而且互不干扰。

光纤通信系统和电通信系统的主要区别是把电缆线路换成光纤线路。当然，由于电端机的电信号不能直接在光纤中



传输，所以就增加了光端机（发）（收）两部分。光端机（发）中有激光器，是用以把电信号转变为光信号，以便经过光纤来传输。光端机（收）中有光检测器，可把光信号还原成电信号。

显然，光纤通信系统比电通信系统增加了光端机（发）（收）设备。但是由于光纤的容量比电缆大千万倍，传输的距离也远得多，所以大大节省线路投资。

光纤通信最主要的优点是：

1) 通信容量大 初步估计一对光纤可容纳 2 亿路电话，比电缆的容量大近万倍。目前商用的一对光纤通信线路的容量已达几千万路。

2) 中继距离长 在长距离通信线路上，随着线路的延伸，信号逐渐减弱，于是在一定距离上就要装备一个放大器以延长通信距离。继续增加中继放大器的数量，就可把通信线路延伸到数千万千米。放大器间的距离，称为中继距离。光纤通信线路在几十至几百千米处需有一个中继放大站，而电缆线路在 6 千米处就需有一个。即光纤线路的中继距离比电缆的长十至数十倍，一般可达 50 ~ 300 km。

利用光纤本身的特点有一些特别的应用：

1) 光纤的重量很轻 8 km 的光纤约 5 kg 重，在军事通信中有广泛的应用。在战争前线作战，用直升飞机空投光纤，作临时的作战指挥通信线路以替代无线电指挥，因为无线电易受敌方的干扰和窃听。据称火箭或高速战斗机内，用于控制系统的金属导线总长度约 40 km。需光纤代替以减轻重量，因减少战斗机 1 kg 的负荷，就可使它的作战性能有较大的提高。

2) 光纤是非导体 所以光纤线路不怕雷击。在核战争中，核弹爆炸后，巨大的核能可使大气电离，可在金属通信线路上感应千万伏的高电压，足以击毁通信终端设备。核战争军事通信采用抗核辐射光纤作通信线路，可以防止通信设备被损坏。光纤是非导体这一特点，也可利用于电力网上架设光纤通信线路，以防高压电的干扰和击穿。特殊的用途如表 10.1-1。

表 10.1-1 光纤的特点

| 应用场合              | 光纤特点 |     |     |     |     |     |
|-------------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|
|                   | 抗干扰  | 绝缘好 | 重量轻 | 频带宽 | 抗辐射 | 抗腐蚀 |
| 电力通信控制系统          | ○    | ○   |     |     |     |     |
| 铁道通信信号系统          | ○    |     |     |     |     |     |
| 计算机通信网            | ○    |     |     | ○   |     |     |
| 飞机、导弹、军舰、潜艇通信控制系统 | ○    |     | ○   |     |     |     |
| 高能物理、抗辐射通信        |      | ○   |     |     | ○   |     |
| TV 中心或工业 TV 传输    | ○    |     |     | ○   |     |     |
| 化工厂内通信控制系统        |      |     |     |     |     | ○   |
| 矿井、水下通信控制系统       | ○    | ○   |     |     |     |     |

注：○表示利用了光纤的某一特点。

### 3 光纤的制造

一般制造光纤的主要工艺过程包括：熔炼、拉丝和套塑。

熔炼——把超纯的化学原料炼成一根透明的玻璃棒，通称“预制棒”。

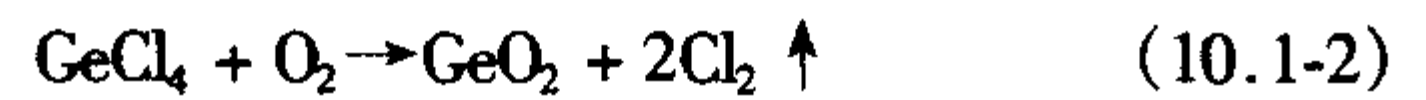
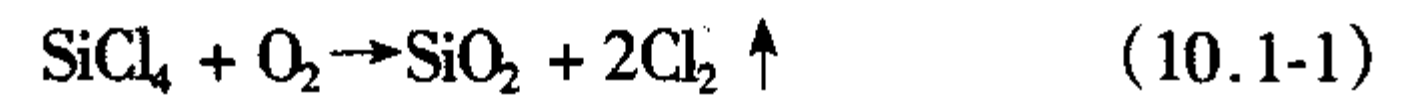
拉丝——把预制棒软化，拉成很细的玻璃丝，即光纤。

套塑——为了工程应用保护光纤的需要，在光纤外套上

1 个塑料套管。也有把没有套塑的裸光纤直接制成缆来保护的。

下面将概括性地介绍通信光纤的制造过程。

1) 熔炼 为了减少光纤对所传输的光能的损失，制造光纤的石英不是普通的天然石英，而是用人工合成的超纯石英来制造的。合成石英是用纯度为  $\times 10^{-9}$  量级的四氯化硅  $\text{SiCl}_4$  和超纯氧在 1 400℃ 高温下合成的。所谓  $\times 10^{-9}$  量级即只含有  $10^{-9}$  的杂质，比半导体晶体管所用材料的纯度还高 100 倍。合成石英的化学反应式如下



上面第二个反应式是为了使光纤芯玻璃有较高的折射率加入少量的四氯化锗  $\text{GeCl}_4$  的反应式。生成超纯石英玻璃的过程就是熔炼过程。由熔炼得到的最终结果是一根含有锗 Ge 掺杂的超纯石英玻璃棒，又称为预制棒。将石英玻璃预制棒加热软化、拉丝过程就可以制成光纤。

熔炼石英玻璃的难点之一是容器问题。石英玻璃的熔点很高，达 2 000℃，即使采用高熔点铂制的坩埚容器此时也已熔化，即无容器能胜任。贝尔实验室利用石英玻璃管作容器，熔炼超纯石英玻璃的化学反应可在石英玻璃管内进行，这称为管内法。康宁公司想出另一种解决容器问题的方法，采用外部法。即化学反应在某承载体上进行，生成的超纯石英玻璃粉堆积在承载体的外表面。后来发展出其他大同小异的各种方法，概括起来大致有如下两大类管内法和外部法 4 种具体工艺。

管内法有：改良的化学气相沉积法 MCVD (modified chemical vapor deposition) 和微波等离子化学气相沉积法 PCVD (plasma chemical vapor deposition)。

外部法有：气相沉积法 OVD (outside vapor deposition) 和气相轴向沉积法 VAD (vapor axial deposition)。

外部法不用天然石英玻璃管，直接堆积成坯棒半成品。最早的方法是 MCVD 法，这里简单介绍 MCVD 法。有关光纤制造的其他方法的详细技术内容，请读者参阅第 4 章的具体介绍。

MCVD 法需要一根石英玻璃坯管，坯管起支撑沉积超纯石英玻璃的作用，它本身不参与传导光能。MCVD 法的主要加工设备是以氢氧焰为热源的熔炼车床。车床将夹持的坯管旋转，并使氢氧焰纵向来回移动，对坯管均匀加热。坯管一端输入  $\text{SiCl}_4$  和  $\text{O}_2$ ，在 1 400℃ 的高温下生成白色的超纯石英玻璃粉 ( $\text{SiO}_2$ ) 贴附在坯管壁上。同时，又熔化成透明的超纯石英玻璃层。化学反应生成氯气  $\text{Cl}_2$  从坯管另一端排出，并用  $\text{NaOH}$  中和成  $\text{NaCl}$ ，以防污染环境。

随着氢氧焰的来回移动，超纯石英玻璃一层层加厚。为了使光纤中心部分的玻璃折射率略高，要在靠中心部分所用的原料中，加入少量的四氯化锗  $\text{GeCl}_4$ ，形成  $\text{GeO}_2$ 。

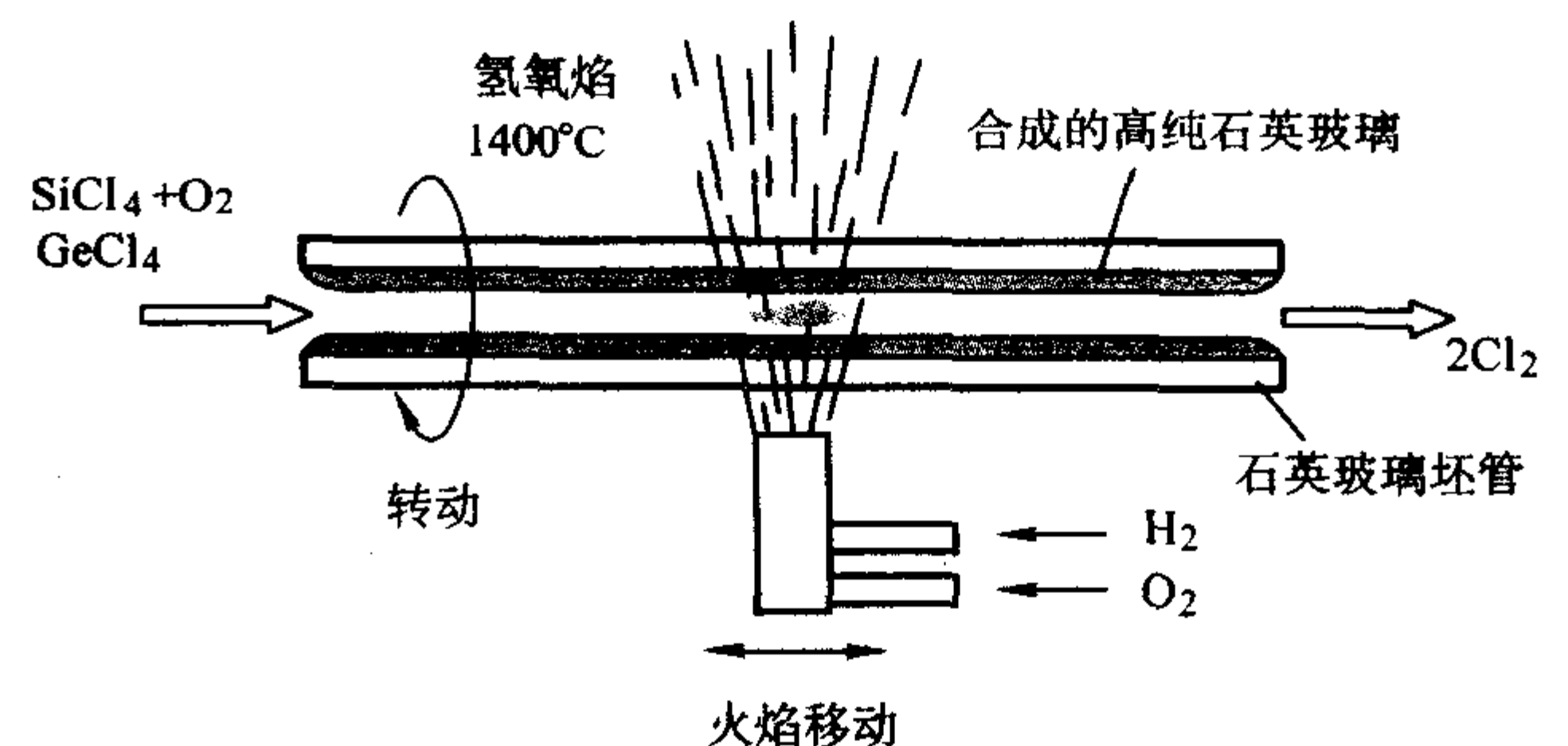


图 10.1-3 熔炼工艺示意图



这样熔炼的产物，是一根中心有一小孔的石英玻璃棒。对此棒加温  $1500^{\circ}\text{C}$ ，石英玻璃棒软化，由于石英玻璃表面张力而收缩成一实心的坯棒，也就是用以拉丝的预制棒。

为了保证光纤的几何尺寸精度和折射率精度，整个预制棒制作系统都是用计算机控制的。

2) 拉丝 把由熔炼所得到的预制棒拉成很细很长的光纤。

按照光纤的国际标准规定，光纤的外直径为  $125\text{ }\mu\text{m}$ ，允许误差为  $\pm 1\text{ }\mu\text{m}$ 。单模光纤的模场直径约为  $8\sim 9\text{ }\mu\text{m}$ ，允许误差为  $\pm 0.7\text{ }\mu\text{m}$ 。虽然要求精度较高，事实上是可以达到的。实际上，拉丝过程是保证外直径，精度要求只有  $\pm 1/125\text{ }\mu\text{m}$ 。芯直径的精度是靠熔炼过程保证的，精度要求约  $\pm 0.7/125\text{ }\mu\text{m}$ 。光纤实际上是预制棒按比例缩小。

拉丝的主要设备是拉丝塔。拉丝塔内有加热软化石英玻璃预制棒的石墨炉，其产生  $1700\sim 2000^{\circ}\text{C}$  的高温，使石英玻璃预制棒软化，由拉丝轮卷绕而拉成细长的光纤。为了保证光纤的精度，拉丝设备装有计算机反馈控制系统。把预制棒送入的速度与卷绕光纤的速度配合。设备装有非接触的激光测径仪，并用反馈控制炉温和绕速，以保证光纤外径精度。

一般认为，玻璃是不能弯曲的东西，容易断。实际上，很细的玻璃丝是可以弯曲的，只要曲率半径不小于  $3\text{ mm}$ ，光纤不会断。经过实验发现空气中的水汽和尘埃，在光纤石英玻璃尚未完全固化时接触光纤的表面，产生肉眼看不见的微裂痕，会使光纤的强度大大降低。于是及时地在光纤的表面上涂上一层很薄的树脂，就可使光纤的强度大大增加。在涂上涂料之后，要用固化炉把涂料立即烘干，以免粘贴。为了提高拉丝速度，一般拉丝塔的高度为  $7\text{ m}$  以上，高的可达  $20\text{ m}$ ，以保证有足够时间烘干。拉丝塔示意图如图 10.1-4。

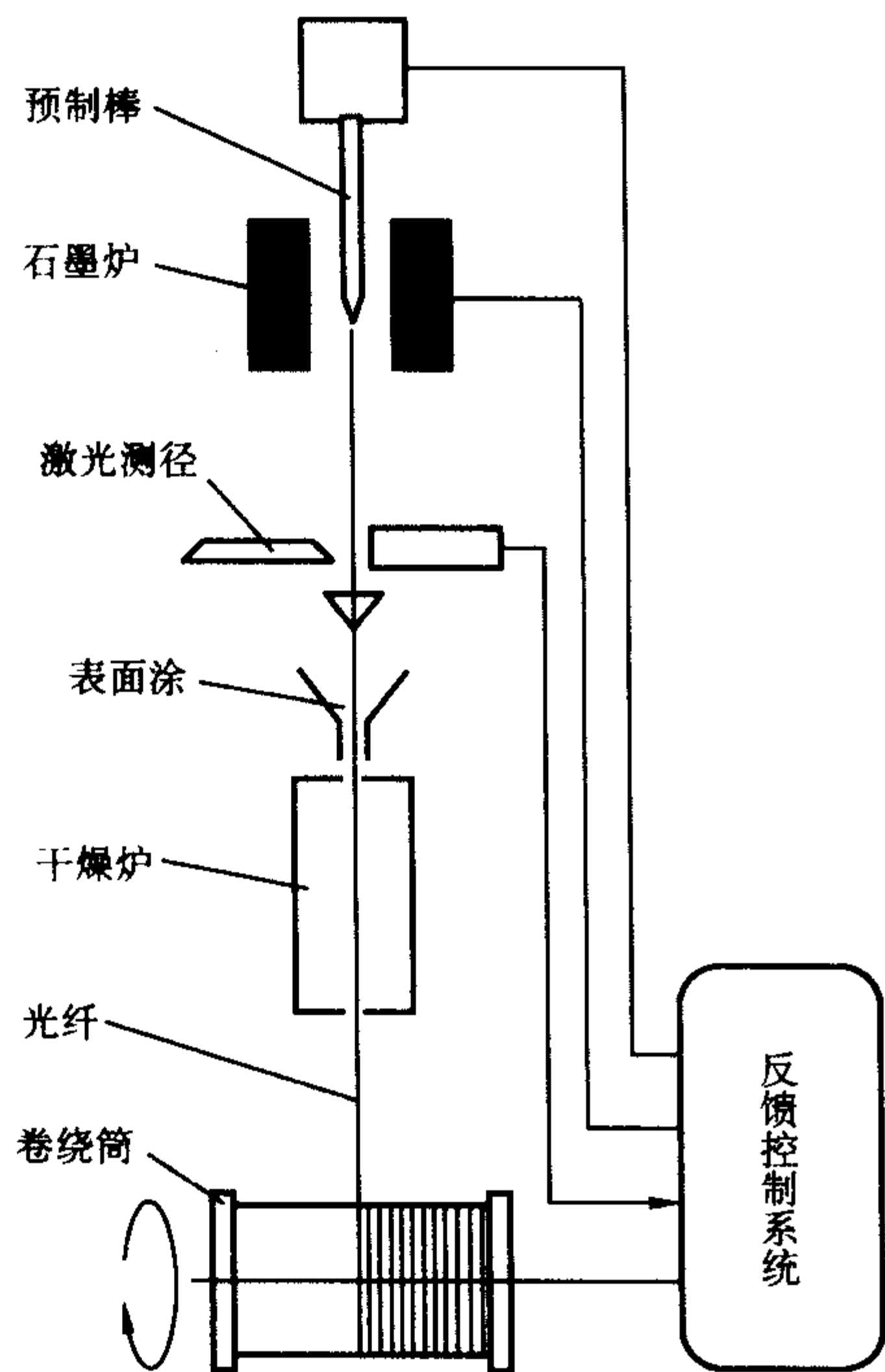


图 10.1-4 拉丝工艺示意图

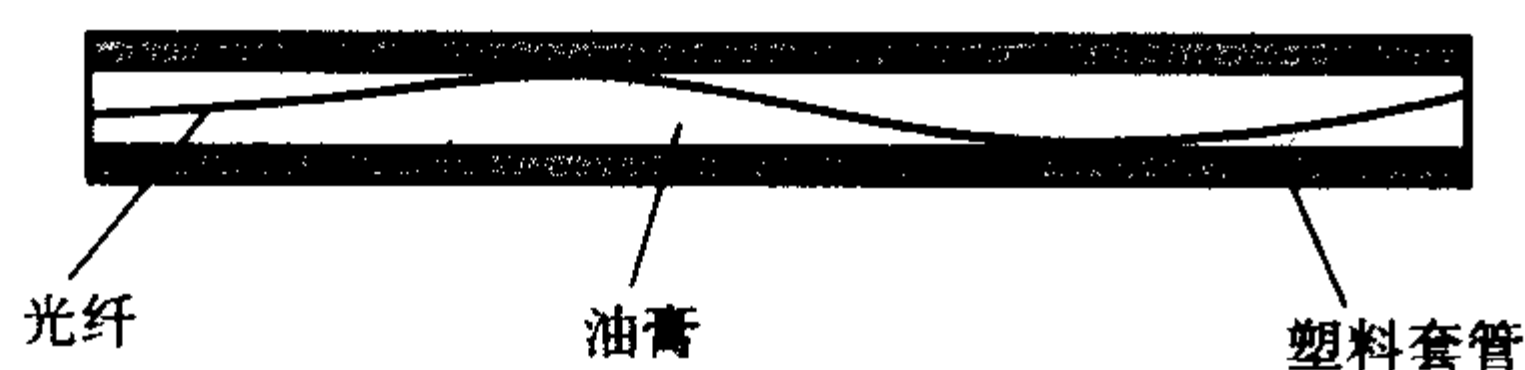


图 10.1-5 用油膏防水以保护光纤

3) 套塑 为了工程应用，要在光纤外套上塑料管。有意让光纤略比塑料套管长，光纤的余长是为了在外力作用下，只拉伸套管，保证光纤不受力。同时要注意到余长不能太长，因为余长意味着光纤在塑料管内是弯曲的，过多的弯曲会增加光纤的损失。特别在气温降低时，塑料套管收缩，光纤弯曲增多，即余长过长的套塑光纤的温度特性不良。根据经验，光纤的余长为千分之几。如图 10.1-5。

通常认为玻璃是不怕水的。实际上，玻璃长期浸泡在水中，水会在玻璃微裂纹处对玻璃进行腐蚀，从而使损失增加，寿命缩短。因为水的  $\text{OH}^-$ ，破坏了  $\text{SiO}_2$  的结合键，如图 10.1-6。为了保护光纤，一般在光纤外套上塑料管，并在管内填充油膏防水，如图 10.1-6 所示。

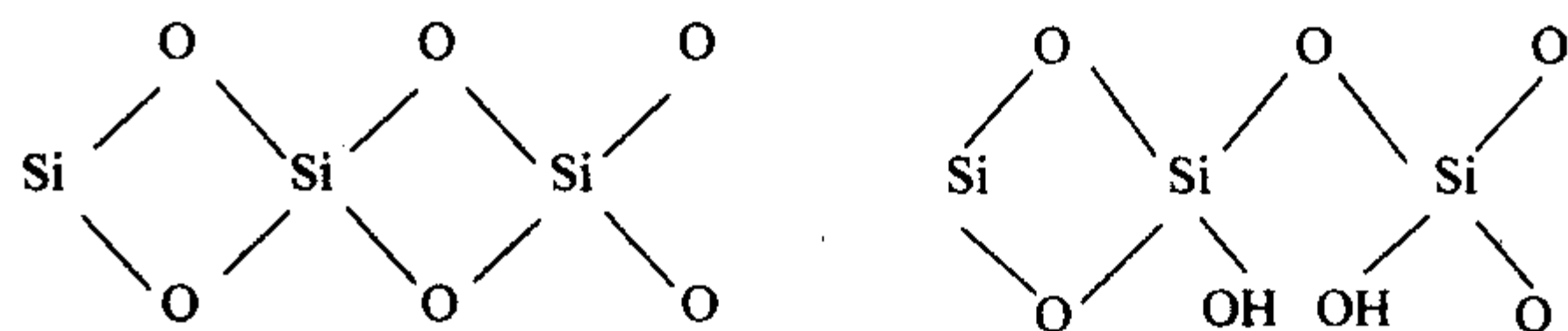


图 10.1-6 石英玻璃分子结构和  $\text{OH}^-$  对  $\text{SiO}_2$  分子的损害

## 4 光纤的损失

光纤对不同的光波长的损失是不同的，也就是透明的程度不同。早期制作的光纤，含杂质较多，所以损失较大，光纤在波长  $0.85\text{ }\mu\text{m}$  处损失最小，约  $4\text{ dB/km}$ 。所以在 20 世纪 80 年代初的光纤通信的工程应用都在短波长窗口工作。这些杂质有： $\text{Fe}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Pt}$  等的离子，还有  $\text{OH}^-$ 。后来用精馏法提纯把金属杂质去除后，光纤的损失大大降低。要制作优质的光纤，要求材料纯度达  $10^{-9}$ 。优质光纤在波长  $1.31\text{ }\mu\text{m}$  和在  $1.550\text{ }\mu\text{m}$  处光纤损失分别达到  $0.32\text{ dB/km}$  和  $0.2\text{ dB/km}$ 。这称为长波长窗口。注意到有波长  $1.38\text{ }\mu\text{m}$  附近有一损失峰，这是由于难以去干净的  $\text{OH}^-$  的吸收造成的。1998 年，有人在实验室中制作出完全没有  $\text{OH}^-$  的光纤，它的损失-波长曲线中就没有  $\text{OH}^-$  的吸收峰，如图 10.1-7 所示。理论证明光纤的损失不可能为 0，称为光纤的固有损失。光纤的固有损失包含有石英玻璃分子的吸收和散射引起的损失。当然，如果制作工艺不完善，光纤中有气泡，会有较大的散射损失，并且强度大大降低。光纤损失-波长曲线如图 10.1-7。

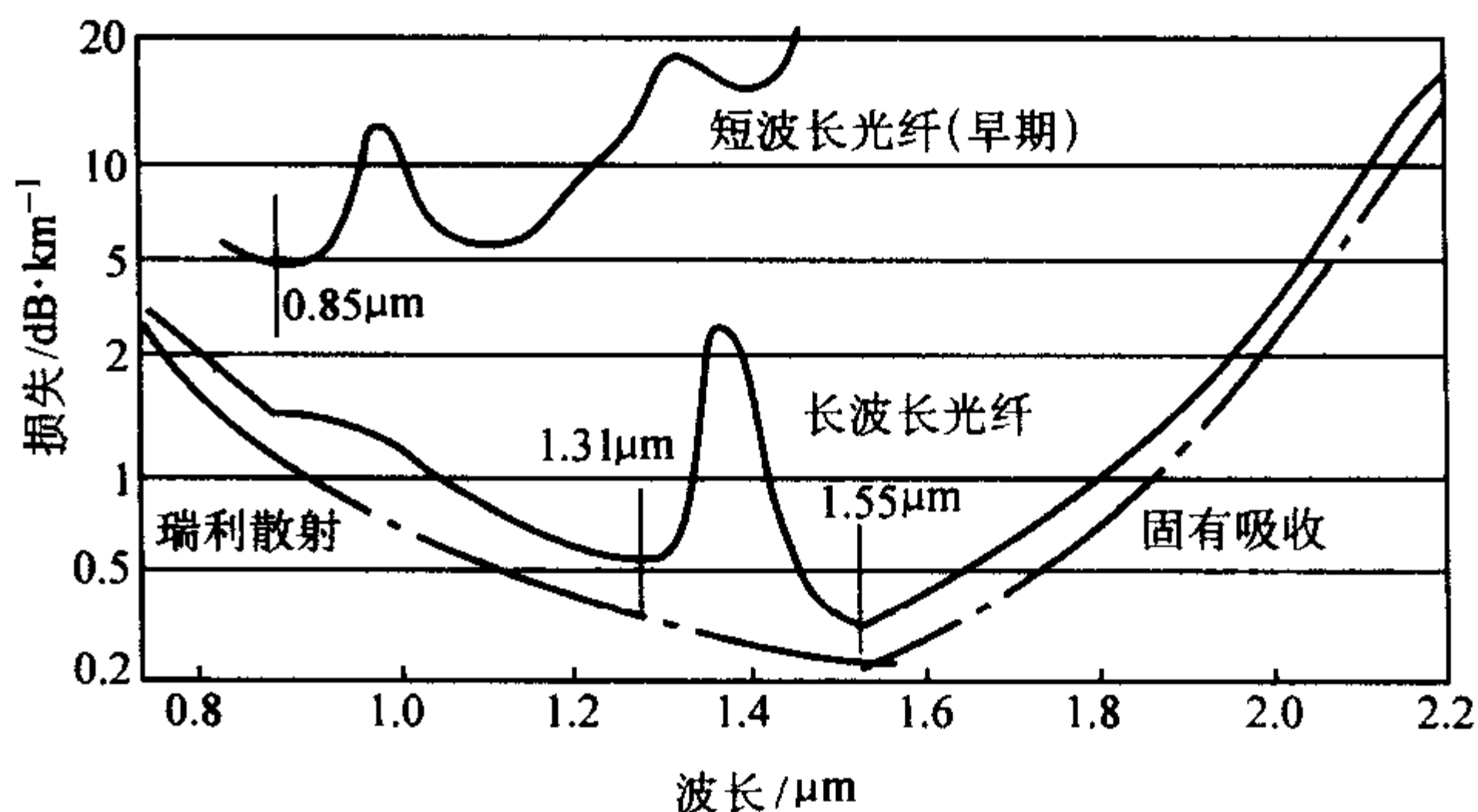


图 10.1-7 光纤损失-波长

## 5 光纤的接续和光缆

1) 光纤的接续 由于成缆设备的限制和工程施工的要求，一般光纤光缆的段长度为  $2\sim 5\text{ km}$ 。所以光纤需要接续。一般，光纤接续有两种方法：固定连接和活动连接，如图 10.1-8 所示。线路上的光纤通常采用固定连接。在线路和设



备接口处采用活动连接，以便维护测试。

固定连接是用电弧焊接。用 5 kV 高压，在两电极间，尖端放电而产生高温电弧，使两石英玻璃光纤熔合。电弧熔接设备内，装有精密的微调机构和监测装置，可使两光纤严格对准。在光纤的连接处是会增加损失的，一个良好的连接的损失约为 0.02 dB。

活动连接是用一个高精密的光纤活动连接器来完成的。活动连接器包括：两个杆针体和一个套筒，它们的直径偏差小于  $1\text{ }\mu\text{m}$ 。杆针体要采用耐磨的不锈钢或陶瓷制成。光纤安装在杆针体中心的小孔里，为了保证两杆针体同心，制作时需用光学仪器来装校。一个良好的光纤活动连接器的损失约为 0.2 dB。光纤的焊接和活动连接器如图 10.1-8。

2) 光缆 在工程应用中，为了保护光纤，光纤外有塑料套管，并且包装成缆。每根光缆所包含的光纤数是根据用户的需要而定，有 2, 4, 6, 8, …甚至数千芯。根据工程需要，光缆可以是管道、直埋、架空或在水下敷设。不同的敷设方式光缆的保护结构也不同。如图 10.1-9 所示列举常用的 8 芯直埋光缆。光缆的中心有一钢绳，称为加强芯，是用以抵抗施工时所施加的拉力。黑色的塑料外护套内有一钢包层，是用以抵抗埋土层的外压力。为了防水，光缆充满油膏。

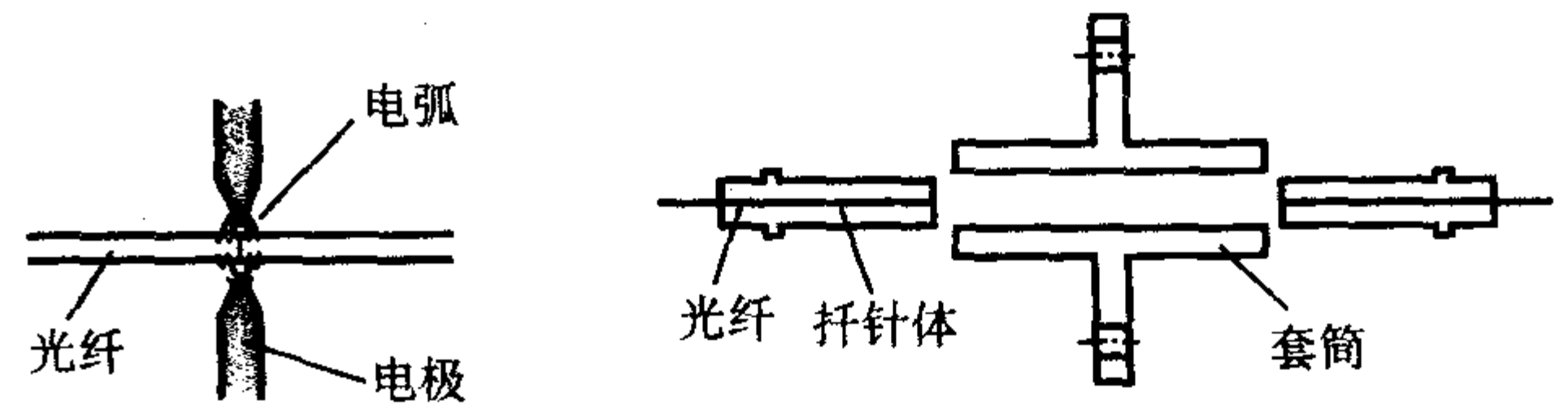


图 10.1-8 光纤的焊接和活动连接器

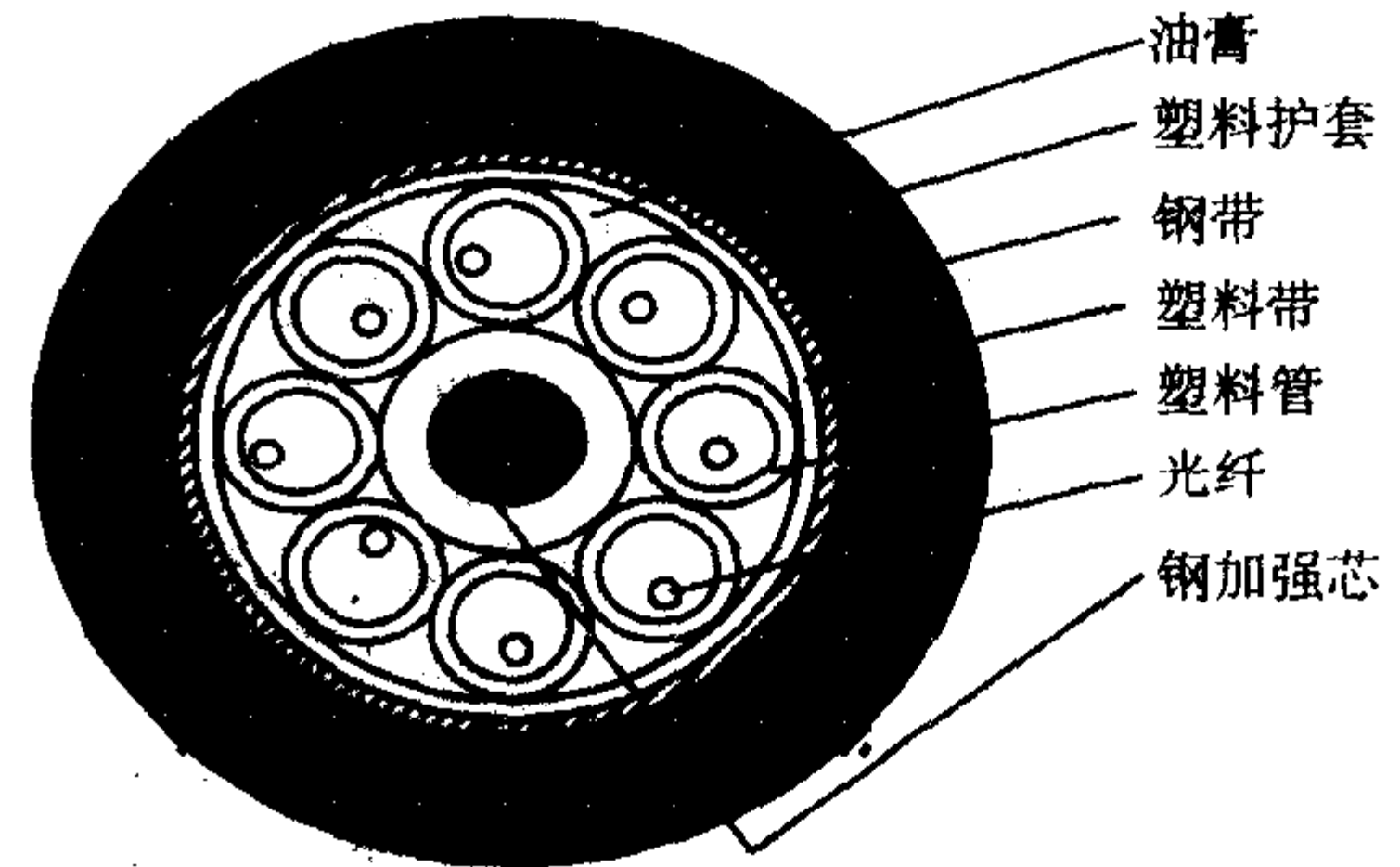


图 10.1-9 光缆结构

编写：赵梓森（武汉邮电科学研究院）



## 第2章 通信光纤的传输理论和设计

光能量在光纤中弯弯曲曲地传播，是由于光纤的纤芯和包层的折射率不同产生全反射。

通信光纤有两大类：多模光纤和单模光纤。多模光纤的纤芯比较粗，单模光纤的纤芯比较细，其传播方式有所不同，效果也有很大区别。要分析两类光纤的传播机理，首先要弄清什么是模。

“模”始于电磁场理论，它是电磁场的能量分布的一种形式。金属波导中，在一定条件下，可以观察到电磁场的能量分布具有不连续性，这是由于电磁场反射互相干涉造成的驻波现象，称谓“模”的现象，这样的电磁场称为“模场”。模可以用微分方程的解来描述。

光纤是光波导，同样也有模的现象。当然，一个实际的光波导，由于结构不完善以及受到外力机械振动等，一般不易形成稳定的驻波现象。但可观察到运动着的驻波-模，如光纤输出不连续的光斑在运动和闪烁。

要了解光波在光波导中的传播特性，可以用电磁场理论分析。光波导的模场理论比金属波导复杂得多，因为光波导是介质波导，它的边界条件不像金属波导那样简单，在金属界面上电场强度  $E = 0$ 。光波导用微分方程求解得的结果也比较复杂。

对于多模光纤，如果按照几何光学的概念，把这些模理解为光的射线，用宏观方法去分析，也可以解决问题。不必用电磁场理论去分析。

对于单模光纤，就必须用电磁场的理论去分析。例如：怎样设计光纤的几何结构才能是单模光纤，否则是多模；在什么波长下是单模传输，什么波长下就不能实现单模传输，单模传输的条件是什么？等等。

色散对于光纤的传输性能有重要的影响，需要用理论分析和研究去解决。

本章对多模光纤和单模光纤的有关理论分析进行介绍，尽量避免数学推导。

### 1 多模光纤的传输理论

多模光纤是可以传输许多种模式的光波导。但由于传输模数量很大，几百至几千个模，所以讨论个别模的现象意义不大，也解决不了实际问题。相反地，如用射线理论去处理，即把模看作一条条的光线，用宏观的几何光学的概念，就可求得多模光纤所有的传输特性。

光在光纤中传输受色散的影响，使传输的带宽减少。多模光纤的色散有3种：模色散、材料色散和偏振模色散。多模光纤主要受模色散的影响，一般多模光纤的传输速率不高，材料色散和偏振模色散可忽略。所谓模色散，即在多模光纤内，有许多模在光纤中传播。如果在光纤的始端，发送一个光脉冲，各个模沿不同的路径，走向终端，其路径长短不同，在终端会合，就会发生脉冲展宽，也就是频带变小。特别是在阶跃折射率分布的多模光纤如图10.2-1a)，其模间色散对脉冲展宽如图10.2-1c)。

为了改善多模光纤的传输带宽，采用“自聚集”的梯度光纤。自聚集光纤的折射率分布是“抛物线型”，中心大、边上小，如图10.2-1b)。光在介质中的传播速度  $v = c/n$ 。其结果使中心光线的速度慢而距离短，边上光线的速度快而距离长。结果所有光线同时到达终点，理论上可以消除脉冲展宽。如图10.2-1d)。实际上，由于工艺不可能如此完善，仍然有一定的脉冲展宽。通常色散可用每 km 的脉冲展宽来表

示，其单位为 ps/km·nm。

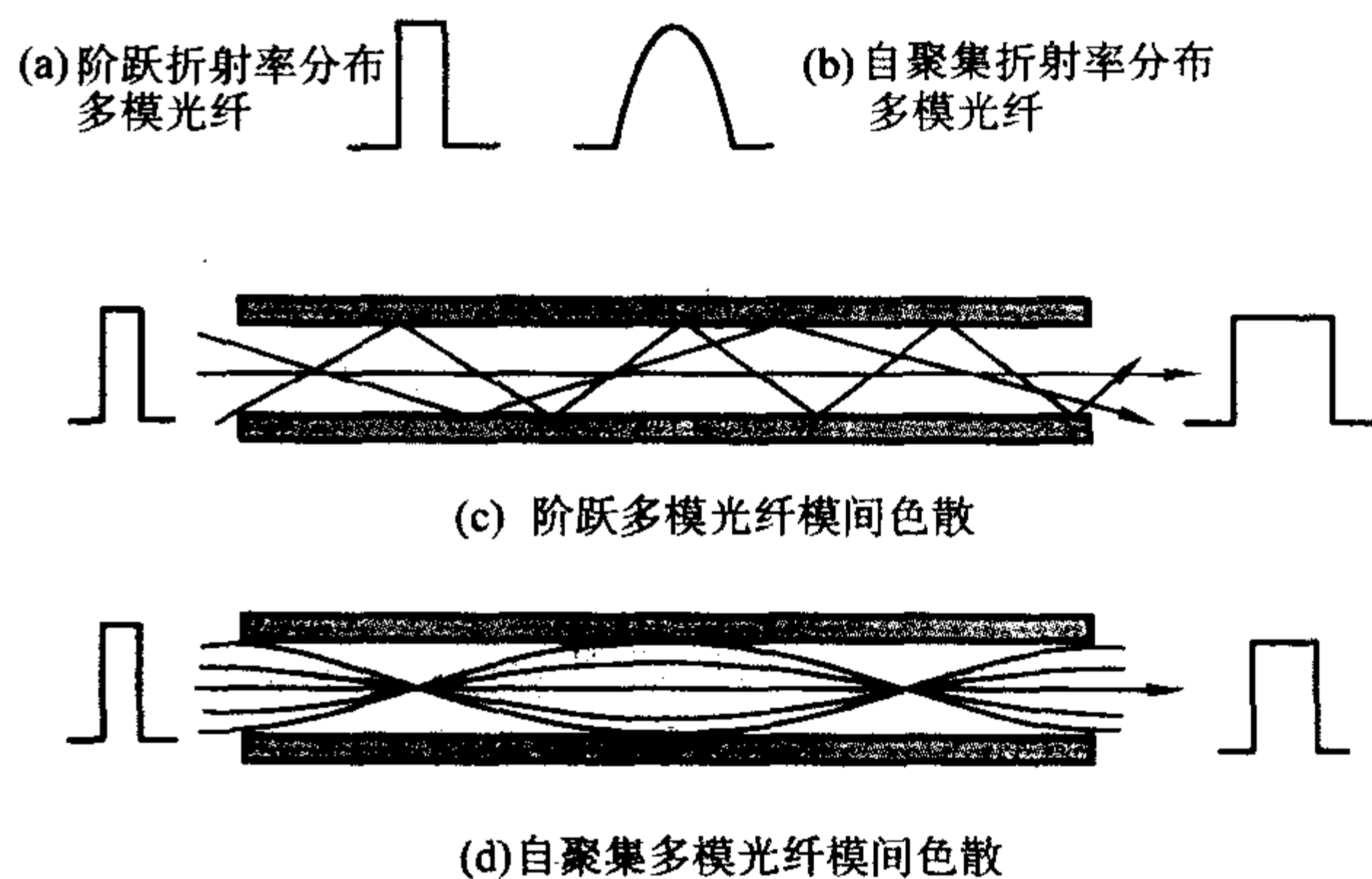


图 10.2-1 多模光纤的模间色散

光纤的长度增加其传输的带宽会减小。下面讨论多模光纤的带宽与长度的关系。

多模光纤的传输带宽  $B_m$  与脉冲展宽  $\tau_m$  可由下式表示

$$B_m = \frac{1}{2\tau_m} \quad (10.2-1)$$

$\tau_m$  与折射率差  $\Delta = n_1 - n_2$ ，光纤长度  $L$  有下列关系

$$\tau_m = \frac{n_1 \Delta}{c} L \quad (\text{阶跃分布}) \quad (10.2-2)$$

$$\tau_m = \frac{n_1 \Delta^2}{2c} L \quad (\text{梯度分布}) \quad (10.2-3)$$

式中， $n_1$  是纤芯折射率， $n_2$  是包层折射率。

式(10.2-2)和式(10.2-3)说明：光纤的带宽与长度  $L$  的关系为，光纤越长，带宽越小。上两个公式只是在长度比较小的情况下（小于所谓耦合长度  $L_c$ ， $L_c$  约 1 km）才适合。如果实际光纤长度  $L_1 > 1$  km，则等效长度  $L$  近似为以下关系

$$L = (L_1 L_c)^{1/2} \quad (10.2-4)$$

通常石英玻璃的折射率  $n = 1.5$  左右，折射率差  $\Delta = 0.01$  左右。由此可知，自聚集光纤的带宽比阶跃分布的多模光纤的大几十倍。采用带宽距离乘积来表示多模光纤的传输性能比较合理。自聚集多模光纤的带宽距离乘积约 1 000 MHz·km。所以多模光纤只适合短距离、小容量通信。

### 2 单模光纤的传输理论

单模光纤是传输一个模的光波导，用电磁场理论去分析单模光纤非常有效。可以解释许多现象，如单模传输的条件，色散对光传输的影响等等。模场理论对设计单模光纤是必不可少的。光波导的模场理论，要用数理方程来求解，解得的结果也比较复杂。下面对单模光纤的传输理论作简要介绍，尽量避免复杂的数学推导。

#### 2.1 单模传输的条件

假设单模光纤的结构如图10.2-2所示。其中  $a$  和  $b$  分别是光纤的纤芯和包层的直径， $\epsilon_1$  和  $\epsilon_2$  分别是纤芯和包层的介电系数， $\mu_0$  是导磁系数。



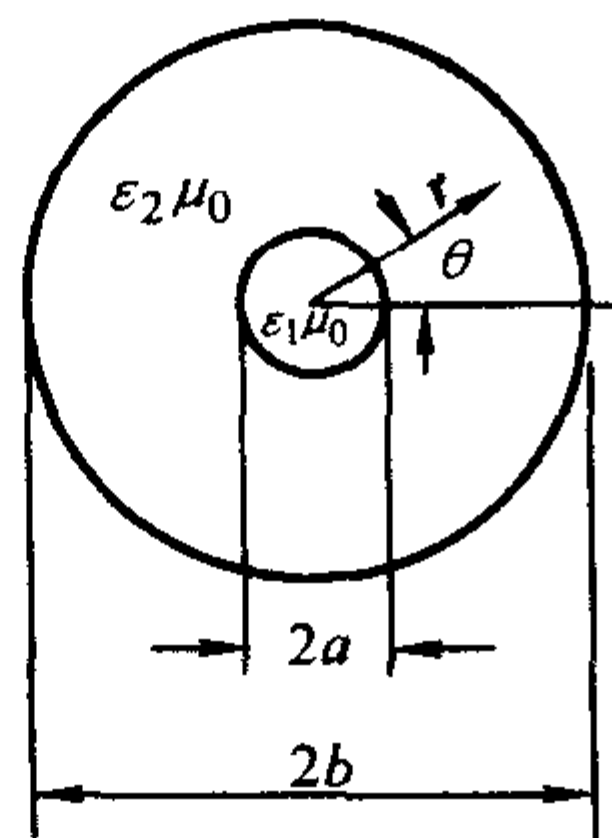


图 10.2-2 单模光纤结构

光是更高频率的电磁波，要分析光在光纤中传播，需要求解波动方程

$$\begin{aligned}\nabla^2 E + k^2 E &= 0 \\ \nabla^2 H + k^2 H &= 0\end{aligned}\quad (10.2-5)$$

式中， $E$  和  $H$  分别是电场和磁场强度； $k^2 = \epsilon\mu_0\omega^2$ ； $\epsilon = \epsilon_1$  ( $r < a$ )； $\epsilon = \epsilon_2$  ( $r > a$ )； $\omega$  是光波的角频率。

$$\nabla = i_x \frac{\partial}{\partial x} + i_y \frac{\partial}{\partial y} + i_z \frac{\partial}{\partial z}$$

求解数理方程需要知道边界条件和初始条件。

对于阶跃的单模光纤来说，边界条件就是纤芯和包层的边界情况，在纤芯和包层的交界面上的电场和磁场强度必须是连续的。初始条件就是光源在  $t=0$  对光纤激励的光场。通常，我们不想知道光纤传播的瞬态，而想知道稳态传输特性，所以初始条件不很重要。在考虑稳态时，一般认为电磁波属于简谐振荡，所以可以认为  $E$  和  $H$  内均含有时间因子  $\omega t$ ， $\omega$  是光的角频率。

光纤是圆柱形的，适合采用圆柱坐标系， $z$  是光纤的轴向坐标，即光传播的前进方向， $r$  是径向坐标， $\theta$  是角坐标，如图 10.2-2 所示。沿  $z$ ， $r$  和  $\theta$  方向的电磁场，记号为  $E_z$ ， $E_r$ ， $E_\theta$ ， $H_z$ ， $H_r$ ， $H_\theta$ 。

$z$  是光的传播方向。假设认为光纤是没有损失的，那么  $E_z$  的强度沿  $z$  是均匀分布的， $E_z$  与  $z$  无关，而是  $r$ ， $\theta$  的函数  $E_z(r, \theta)$ 。从物理概念和理论都可想象：在光纤的任一截面上， $E_z$  沿  $\theta$  的分布是周期性的，理论证明是简谐的正余弦  $\sin$ ， $\cos$ ，因为  $\theta$  是旋转角。于是  $E_z(r, \theta)$  包含时变  $t$  的复数形式是：

$$E_z(r, \theta) = E_z(r) e^{j(\omega t - \beta z + m\theta)} \quad (10.2-6)$$

其中  $\beta$  是待求的传播系数。 $m=1, 2, 3, \dots$

如果每 1 个  $m$  代表 1 个模，光在光纤中传播，可以有很多个模。怎样才能发生单模传输？下面研究光纤的单模传输的条件。

特别注意  $E_\theta(r)$ ，在  $r > a$  时，它代表光向光纤包层辐射的电场。略去复杂的数学推导过程，可以证明

$$E_\theta(r) \cong C \left( \frac{a}{Wr} \right)^{1/2} e^{-\frac{Wr}{a}} \quad (10.2-7)$$

式中， $C$  是任意常数，又

$$W = a (\beta^2 - \omega^2 \epsilon_2 \mu_0 n_2^2)^{1/2} \quad (10.2-8)$$

从式 (10.2-7) 看出，如果  $W$  是正实数，则包层中的光场强度呈指数衰减，即在  $r$  相当大处， $E_\theta$  近似为 0。这意味着光能没有向外辐射，而是封闭在光纤内传播。当然也说明，包层内也有少量的光传播。

由式 (10.2-8) 和式 (10.2-7) 得知，如果

$$\omega^2 \epsilon_2 \mu_0 n_2^2 > \beta^2 \quad (10.2-9)$$

则  $W$  是虚数，则包层中的光场强度呈振荡函数，这意味着光纤纤芯的光能可从包层向外辐射，光能在  $z$  方向的传输截止。于是可得到所谓截止条件：

$$W = 0 \quad (10.2-10)$$

从式 (10.2-2) 看出， $m=1, 2, 3, \dots$ ， $E_z(r, \theta)$  是多值的，即在光纤中传播的光有许多模。经过复杂的数理方程的计算，求解传播系数  $\beta$ ，并发现各个模，各有各的传播系数  $\beta_m$ 。注意到式 (10.2-8) 中的  $\omega$  是光的角频率 ( $\omega = 2\pi C/\lambda$ ， $C$  是光速， $\lambda$  是光波长)。由此可知：各个模，各有各的模截止波长。对于那些具有模截止波长的模来说：

当其工作波长  $<$  模截止波长时，光能传播；

当其工作波长  $>$  模截止波长时，光能截止。

因此可以得到一个结论：在工作波长比较短时，可能发生多模传输。

从理论中发现，只有 1 个模，它的记号是  $HE_{11}$  模，它不存在截止波长。即在任何波长， $HE_{11}$  模都可传输（假设光纤的损失与波长无关）。因此，要保证光纤的单模传输，就应该使其他模截止。也就是工作在波长要大于其余模的模截止波长中的最大的一个（如  $HE_{21}$ ， $TE_{01}$ ， $TM_{01}$ ）。这个波长定义为单模光纤的截止波长  $\lambda_c$ 。经过复杂的计算得到：

$$\lambda_c = \frac{2\pi a \sqrt{n_1^2 - n_2^2}}{2.40483} \quad (10.2-11)$$

截止波长短，表明单模工作的范围大。一般说，小的芯直径和小的折射率差，可得到比较大的单模工作范围。一般单模光纤的截止波长  $\lambda_c = 1260 \sim 1270$  nm。

在工作波长  $<$  截止波长时，光纤可以发生多模传输。通常，根据各个模的特征，用下列符号来表示：

$TE_{mn}$  表示只有横向电波的模；

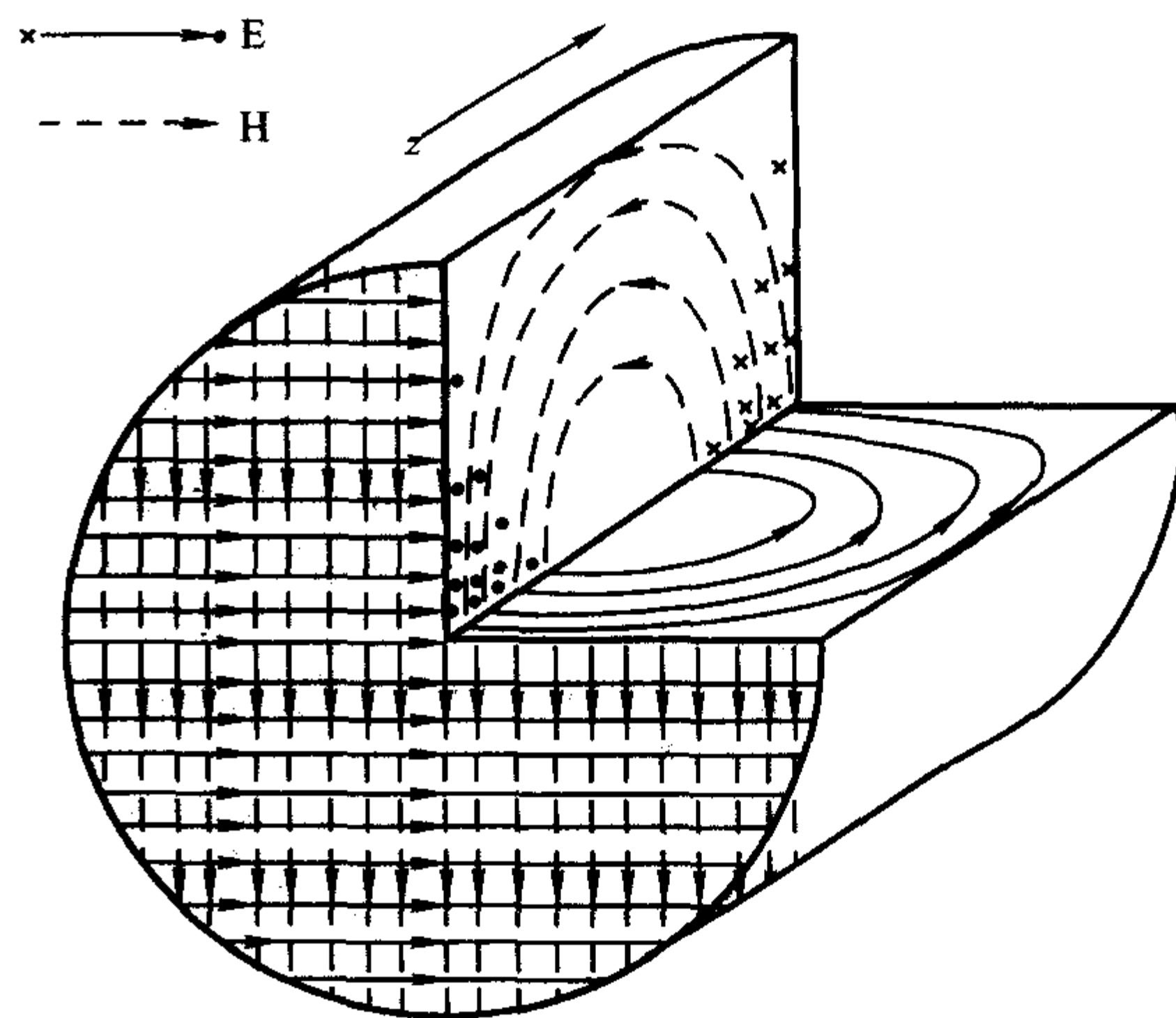
$TM_{mn}$  表示只有横向磁波的模；

$HE_{mn}$  表示混合模，它既有横向场又有少量纵向的  $E_z$  或  $H_z$  场；

$EH_{mn}$  表示混合模，它既有横向场又有少量纵向的  $E_z$  或  $H_z$  场（极化旋转与  $HE$  相反）。

符号的下标  $mn$  的意义是：来自式 (10.2-6) 的  $m=1, 2, 3, \dots$ ， $m$  前可取  $+$  或  $-$  值，导致有  $2m$  个微分方程求解。解的结果出现：某  $m$  模还包含有  $n$  个不同截止波长的模，于是下标用  $mn$  来表示。

$HE_{11}$  模的电磁场分布如图 10.2-3 所示。

图 10.2-3  $HE_{11}$  模

## 2.2 偏振的概念

“偏振”也有称为“极化 (polarization)”的，本节介绍偏振的概念。



虽然说单模光纤只传输一个基模  $HE_{11}$ ，但为了分析偏振现象，把  $HE_{11}$  理解为由两个互相正交的  $HE_{11x}$  和  $HE_{11y}$  模所构成。这两个模合成光场称为偏振场。如果  $HE_{11x}$  和  $HE_{11y}$  在时间上无相位差，方向不随时间变化，它的瞬时幅度以光频作周期变化，此偏振场称为线性偏振。如果  $HE_{11x}$  和  $HE_{11y}$  存在相位差  $\Delta\varphi$ ，则合成光场的方向和瞬时幅值随时间沿椭圆轨迹，以光频作周期变化，称为椭圆偏振。

如果单模光纤是呈理想圆形、直线、均匀，且各向同性，偏振场经过这样的光纤，输出仍保持线性偏振，即偏振方向不变。

如果光纤内存在双折射现象，则偏振方向将要改变。所谓双折射现象，它是各向异性的表现，即方向  $x$  的折射率  $n_x$  与  $y$  方向的折射率  $n_y$  不相等，这样  $HE_{11x}$  与  $HE_{11y}$  模的传播系数不相等 ( $\beta = \beta_x - \beta_y$ )，传播速度也不相等，形成相位差。于是偏振状态将沿光纤长度变化，由线性偏振变成椭圆偏振、圆偏振，或相反变成线性偏振。偏振的情况沿长度作周期性的改变。通常用偏振模色散来描述偏振，即所谓偏振色散是由于  $HE_{11x}$  和  $HE_{11y}$  传播速度有差异，光纤输出产生的延时差。

石英晶体具有双折射特性。光纤虽不是晶体结构，但实际上光纤不可能理想均匀，具有不圆度，特别是由于弯曲、扭转、振动和内外应力等因素，作为光弹性体也会形成局部的双折射，使通常的单模光纤难以保持模场绝对理想的偏振状态。在单模光纤通信中引起偏振色散，会使脉冲信号展宽，如图 10.2-4 所示。

由于光纤的偏振对环境的温度、应力等的影响十分敏感，模场的偏振方向呈随机不稳，形成偏振噪声，对光纤通信是不利的。幸而单模光纤的双折射现象不很严重，只在极高速光纤通信中才是特别有害的。本章对光纤偏振特性不作详细介绍。

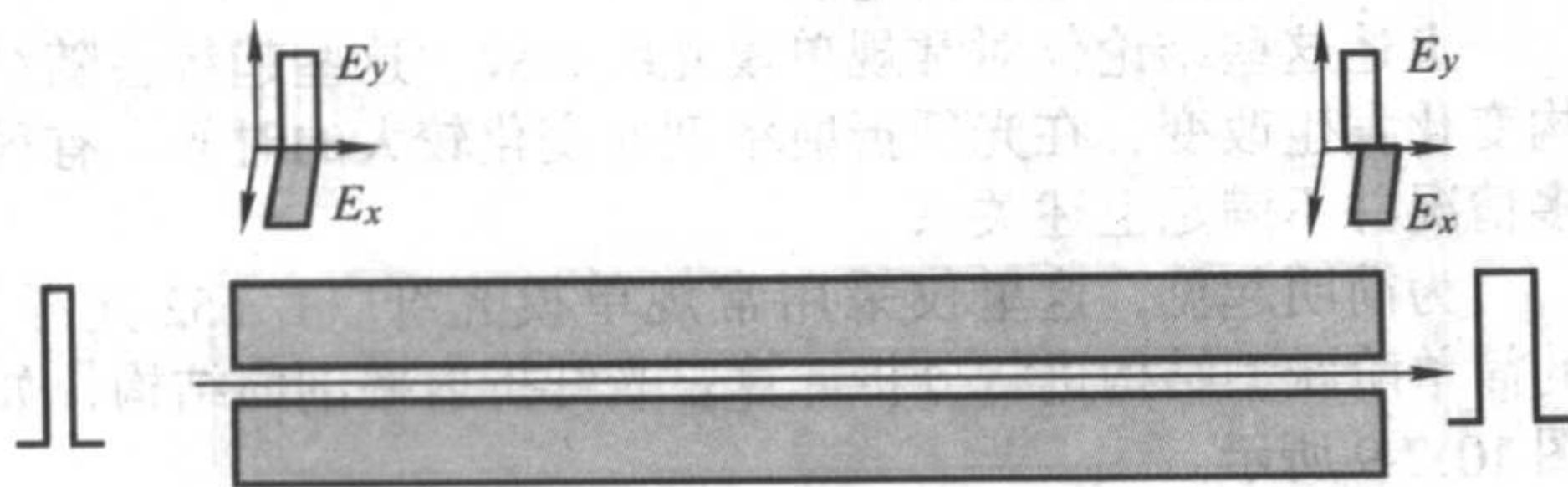


图 10.2-4 单模光纤的偏振模色散使脉冲展宽

### 2.3 单模光纤的色散

色散原来是物理学中的术语，由于某种物理原因，具有不同波长的光能发生分散，这就是物理学中的色散概念。

光纤传输中，色散主要是指光能的分散程度，例如光脉冲经过光纤传输后在末端发生的能量分散。光纤的色散会使传输的光脉冲畸变展宽，影响光纤的带宽，从而限制了光纤的传输容量。

多模光纤的色散起因主要是下列三种：模色散、材料色散和波导色散。其中以模色散占主要成分。它是由于各个传输模的传播系数不同，换言之即由于各个传输模经历的光程不同而造成脉冲展宽。

单模光纤只有一个传输模  $HE_{11}$ ，所以没有模色散。对于理想均匀的单模光纤，暂时不考虑偏振模色散，则单模光纤色散的起因有下列三种：材料色散、波导色散和折射率分布色散。单模光纤的三种色散的含义如下。

材料色散：由于光纤材料的折射率对光频不是常数，光能在光纤中的传播速度随光频不同而不同。对于谱线较宽的信号，经过传输后，会发生脉冲展宽，这称为材料色散。

波导色散：假设一个具有一定谱线宽度的光脉冲，在一折射率不随光频改变的理想单模光纤中传输，其结果仍发生脉冲展宽现象，其原因是由于光频改变时，传输模的传播系数随之改变而造成色散，称为波导色散。

折射率分布色散：纤芯和包层的折射率差率  $\Delta$ ，定义如下

$$\Delta_r \equiv \frac{n_1(\lambda) - n_2(\lambda)}{n_1(\lambda)} \quad (10.2-12)$$

这里是假设折射率随光波长而改变的。由于  $\Delta_r$  随光频改变时发生的色散称为折射率分布色散。一般纤芯和包层的材料的折射率随光频按近似相同的比率改变，所以通常折射率分布色散很小，可以忽略。通常单模光纤只考虑材料色散和波导色散。

色散是光纤的重要质量指标之一，研究光纤的色散对于进行光纤合理的结构设计，以改善光纤的传输容量是极重要的。下面从脉冲展宽的机理来讨论单模光纤的色散。

我们可以将光波看作载送信号的载波，光波的包络被信号调制。假设光源的谱线宽度为  $\Delta\lambda$ 。一个光脉冲输入光纤，经过传输后，理论证明：由于光纤的材料色散使光脉冲  $\tau$  展宽为

$$\frac{d\tau}{d\lambda} = -\frac{L}{c} \lambda \frac{d^2 n(\lambda)}{d\lambda^2} \quad (10.2-13)$$

即单模光纤的材料色散与其折射率  $n(\lambda)$  的 2 阶导数成正比，其中  $L$  是光纤的长度； $c$  是光速。这里折射率与波长有关。石英玻璃的折射率曲线，如图 10.2-5 所示。

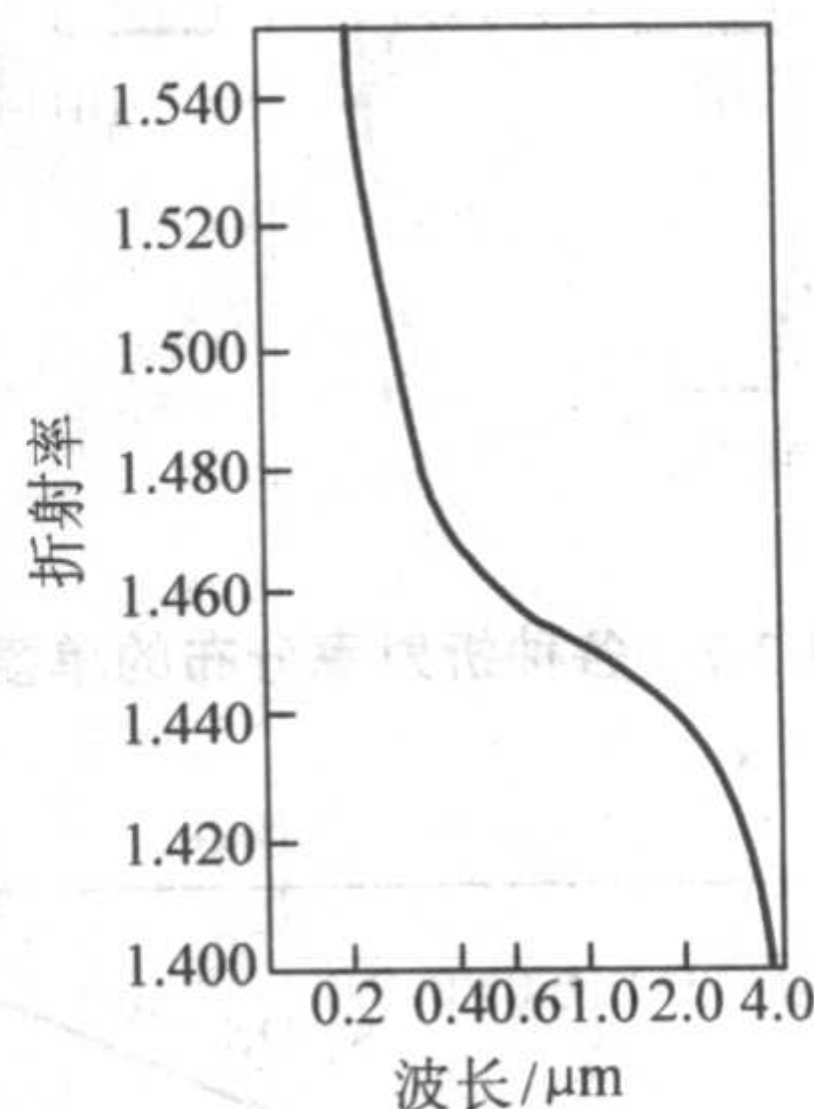


图 10.2-5 石英玻璃的折射率

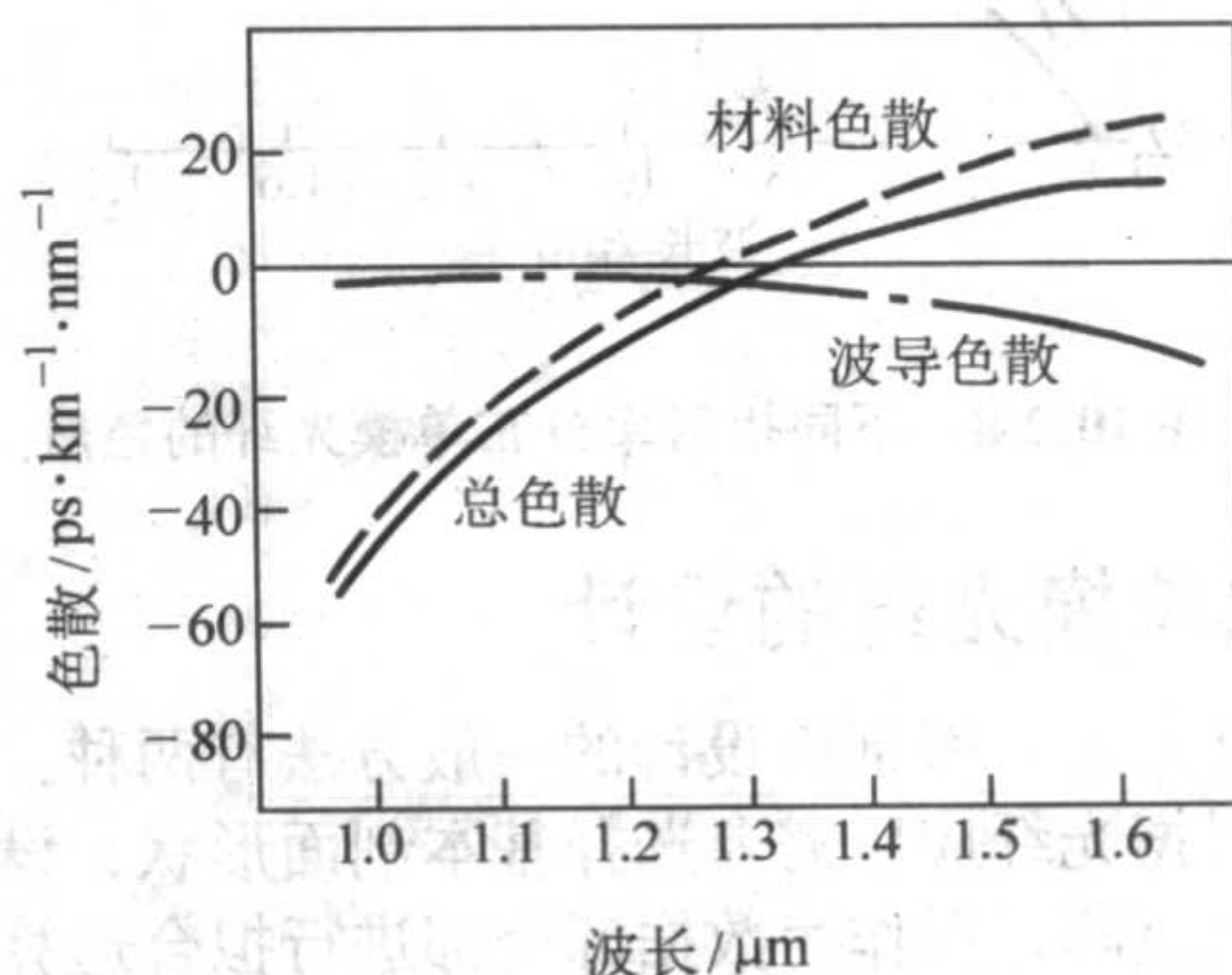


图 10.2-6 单模光纤色散

对石英玻璃的折射率曲线取二阶导数，可以得到单模光纤的材料色散  $d\tau/d\lambda$  的曲线，如图 10.2-6 中的虚线所示。

考虑到单模光纤的波导色散，它是由于传输模的传播系



数 $\beta$ 随波长造成的。略去复杂的数学推导,将结果表示在图10.2-6中的点划线。

单模光纤的总色散=材料色散+波导色散,如图10.2-6中的实线所示。

## 2.4 色散位移光纤

理论和实践表明:改变光纤的纤芯和包层的材料以及折射率分布的结构,可以改变光纤的材料色散和波导色散,使光纤的色散发生位移。例如:通过改变光纤的折射率分布的结构,可以将常规单模光纤的零色散波长,从1310 nm位移到1550 nm,可以制造出色散在1550 nm为零,同时衰减最小的色散位移单模光纤。借助设计出各种折射率分布(见图10.2-7)的方法,我们可以制造出具有不同色散特性的单模光纤。图10.2-8给出了部分不同折射率分布的单模光纤的色散特性。由图10.2-8得知,四包层光纤具有大范围色散平坦,称为色散平坦光纤,特别适合超大容量通信使用,可惜结构太复杂,难以生产和推广。

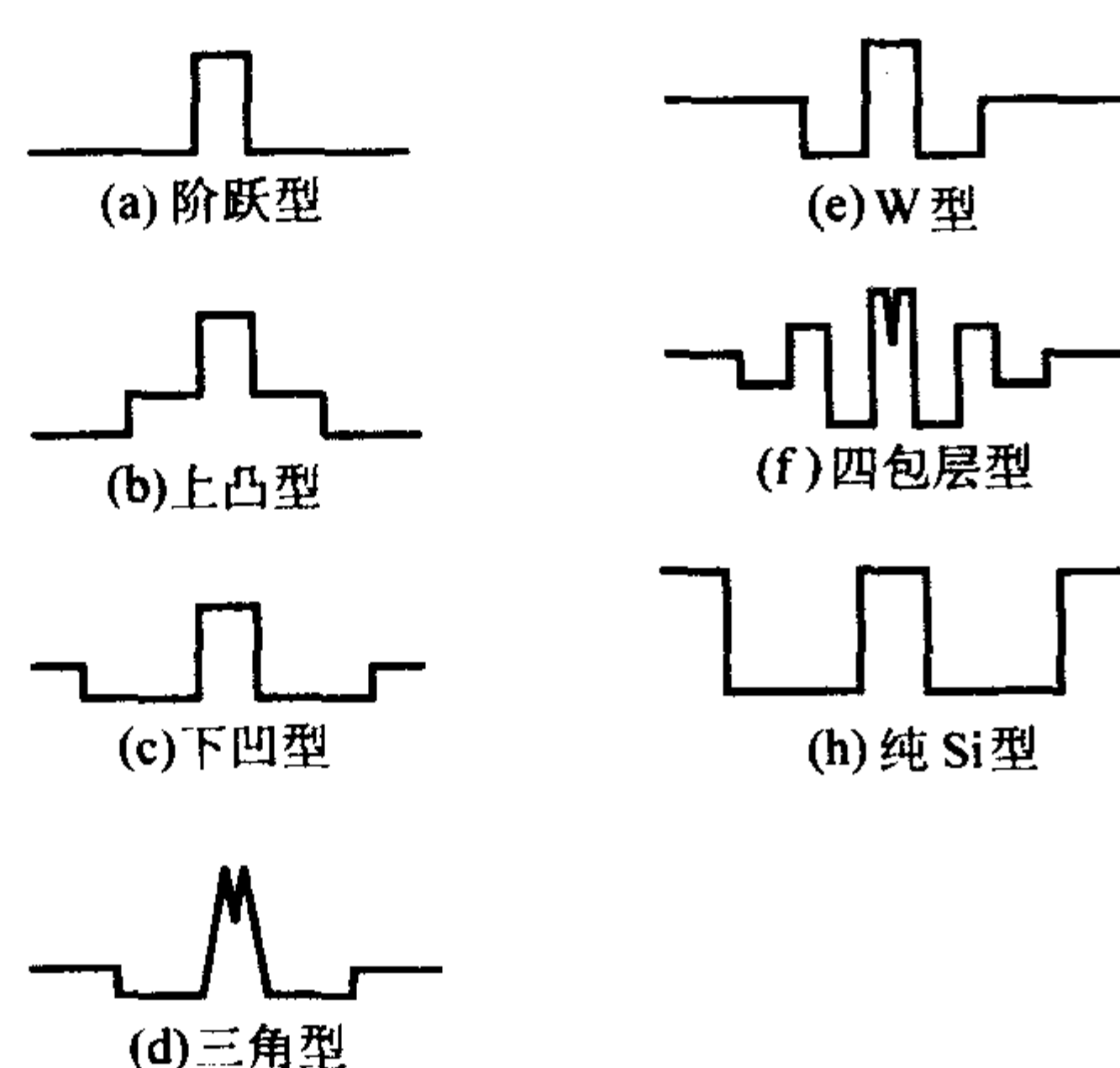


图 10.2-7 各种折射率分布的单模光纤

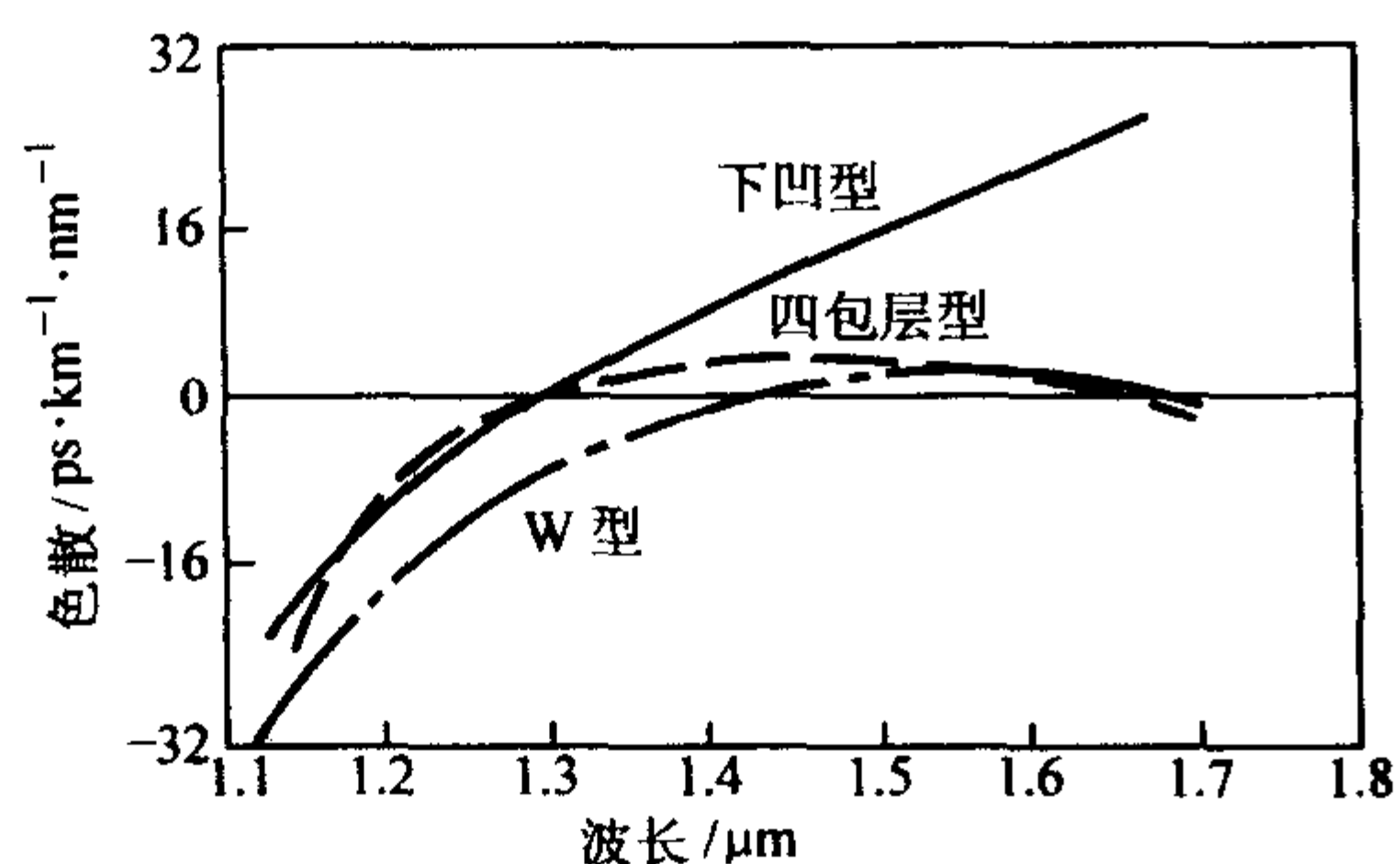


图 10.2-8 不同折射率分布单模光纤的色散

## 3 常规单模光纤的设计

各种光纤折射率剖面设计的一般方法有两种:第一种方法是首先根据光纤应用需要选择基本剖面形状,设计出折射率剖面参数点阵,再作为数据源全部进行拟合运算,根据结果选择出合适的参数范围,但由于计算量太大,目前还没有这样的软件;第二种方法是先根据光纤应用需要选择基本剖面形状,设计出折射率剖面参数后,计算拟合结果;根据拟合结果与应用需要的偏差,利用工艺经验已知的调整方向选择新的参数,再设计出新的折射率剖面参数进行拟合;反复不断逼近到最佳参数后,确定一个较小的折射率剖面参数点

阵进行拟合运算,得到理论最佳结果。

第二步是计算批量工艺试验的测试数据与拟合结果的标准偏差,再进一步确定各参数计算公式的经验系数,使计算结果与实际试验结果吻合。这样反复二到三次就可以得到非常准确的拟合结果和折射率剖面设计范围,可在实际光纤制造中起到准确的指导作用,上述方法对于各种类型的光纤设计都适用。现在optiwave光纤设计专用软件应用属于第二种方法使用效果很好,其他通用软件如MATLAB和Origin/excel也可起到很大的辅助作用。

为了获得良好的抗拉强度和弯曲强度,通信光纤的包层直径标称值为125 μm。因此我们通常设计光纤都是在125 μm的包层直径的基础上通过调整光纤的芯直径和折射率以及光纤结构形状来满足各种应用的需要。那么一些定性的基本常识在设计中就显得非常重要。下面列出一些我们熟知的定性关系。

1) 截止波长 截止波长与芯直径和数值孔径的大小成正比关系。

2) 色散 在简单阶跃剖面结构的情况下,一般零色散点随着芯直径的增大和数值孔径的减小往短波长方向移动,反之往长波长方向移动。

3) 模场直径 对于常规单模光纤,模场直径随光纤芯径变大而变大,随数值孔径变大而减小。

4) 衰减 对于现在的光纤工业生产而言,衰减的降低主要是降低羟基含量和降低瑞利散射,这主要属于工艺问题,本章主要讨论与设计关系更密切的弯曲损耗。宏弯损耗随芯直径的增大和数值孔径的增大而减小;微弯损耗随芯直径的增大而增大,随数值孔径的增大而减小。

5) 偏振模色散 偏振模色散的大小与光纤芯径大小有关,一般芯径越小的光纤偏振模色散离散性越大,但是主要还是工艺控制上的难点。偏振模色散的降低一般是通过工艺控制实现,这里不展开讨论。

上述这些结论仅对常规单模光纤有效,这些趋势会随结构变化发生改变,在光纤折射率剖面变化较大的时候,有很多情况并不满足上述关系。

为简明起见,这里仅采用常规单模光纤(G.652 光纤)的简单阶跃型结构进行分析计算。光纤折射率剖面结构,如图10.2-9所示。

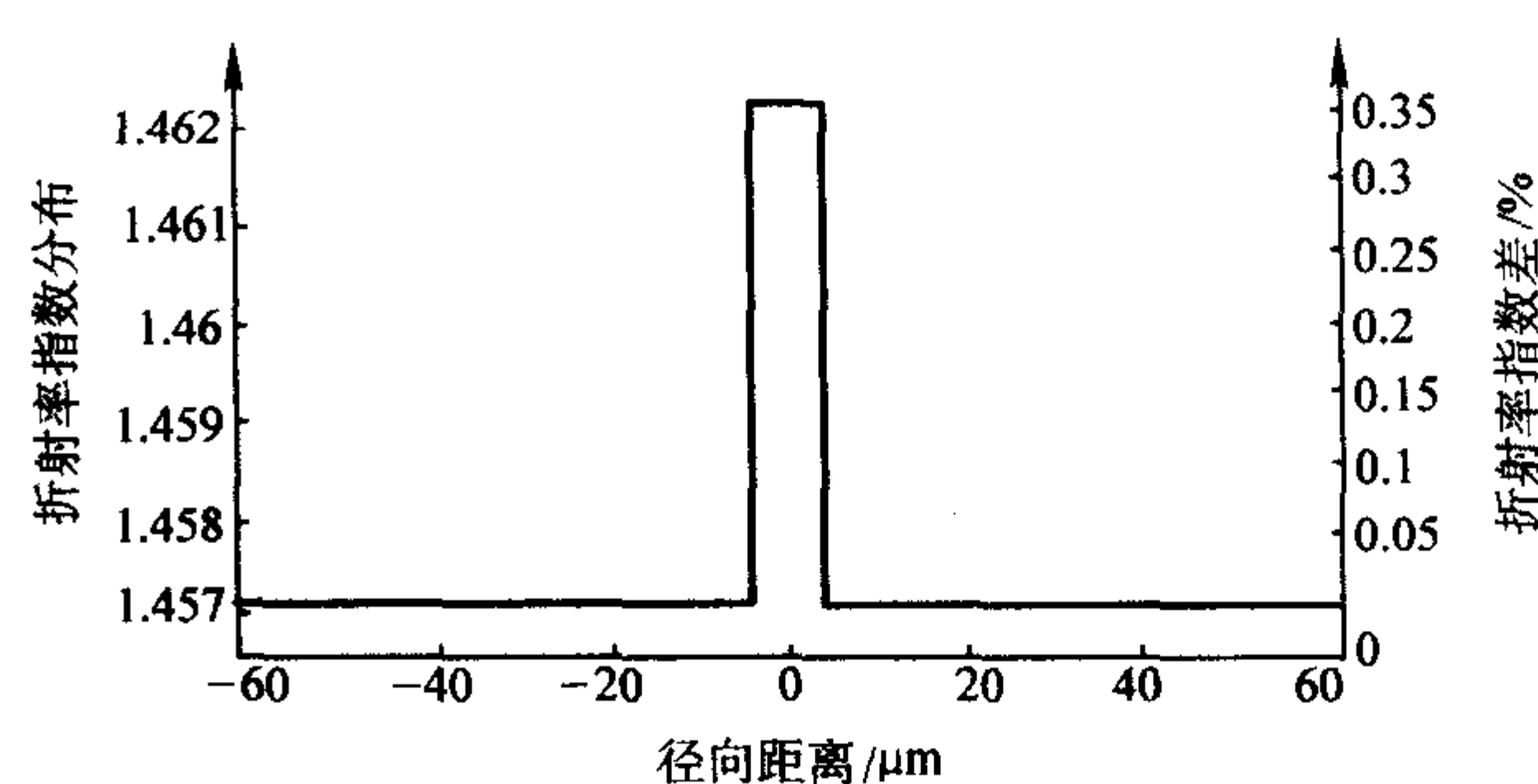


图 10.2-9 常规单模光纤的折射率剖面结构

下面就变化不大的各种光纤结构参数与光学指标的关系进行具体计算,截止波长过长和过短导致整体指标偏差较大的不合格参数在表10.2-1中没有列出。另外本节涉及的各种光纤结构的石英玻璃折射率全部为0.633 μm波长的数值,光纤包层折射率为1.4571,一般光纤的包层直径为125 μm。计算出的常规单模光纤的结构与各光学指标的对应关系,如表10.2-1所示。



表 10.2-1 常规单模光纤的折射率剖面结构与光学指标对应关系

| 芯半径<br>/ $\mu\text{m}$ | 相对折射率<br>/% | 折射率<br>0.633<br>/ $\mu\text{m}$ | 截止<br>波长<br>/ $\mu\text{m}$ | 色散<br>1.31 $\mu\text{m}$<br>/ $\text{ps}\cdot\text{nm}^{-1}\cdot\text{km}^{-1}$ | 色散<br>1.55 $\mu\text{m}$<br>/ $\text{ps}\cdot\text{nm}^{-1}\cdot\text{km}^{-1}$ | 模场 1.31<br>$\mu\text{m}$<br>/ $\mu\text{m}$ | 模场 1.55<br>$\mu\text{m}$<br>/ $\mu\text{m}$ | 宏弯 1.55 <sup>①</sup><br>$\mu\text{m}$<br>/dB | 微弯 1.55<br>$\mu\text{m}$<br>/dB $\cdot\text{km}^{-1}$ |
|------------------------|-------------|---------------------------------|-----------------------------|---|---|---|---|--|---|
| 4.5                    | 0.3         | 1.461 5                         | 1.13                        | 0.4   | 17.2  | 9.8   | 11  | 3.20E-02                                     | 1.20E-02  |
| 4.75                   | 0.3         | 1.461 5                         | 1.17                        | 1.1   | 18.1  | 10  | 11.1  | 6.40E-03                                     | 1.30E-02  |
| 5                      | 0.3         | 1.461 5                         | 1.24                        | 1.6   | 18.8  | 10.3  | 11.3  | 1.30E-03                                     | 1.40E-02  |
| 5.25                   | 0.3         | 1.461 5                         | 1.29                        | 2   | 19.3  | 10.6  | 11.5  | 3.00E-04                                     | 1.40E-02  |
| 5.5                    | 0.3         | 1.461 5                         | 1.35                        |   |   |   |   |  |   |
| 4.25                   | 0.33        | 1.461 9                         | 1.12                        | -0.1  | 16.6  | 9.3   | 10.5  | 7.50E-03                                     | 7.60E-03  |
| 4.5                    | 0.33        | 1.461 9                         | 1.18                        | 0.7   | 17.5  | 9.6   | 10.6  | 1.10E-03                                     | 7.80E-03  |
| 4.75                   | 0.33        | 1.461 9                         | 1.24                        | 1.3   | 18.4  | 9.8   | 10.8  | 1.60E-04                                     | 8.70E-03  |
| 5                      | 0.33        | 1.461 9                         | 1.3                         | 1.8   | 19  | 10.1  | 11  | 2.60E-05                                     | 9.20E-03  |
| 5.25                   | 0.33        | 1.461 9                         | 1.36                        |   |   |   |   |  |   |
| 4                      | 0.36        | 1.462 3                         | 1.11                        | -0.7  | 15.8  | 8.9   | 10  | 2.40E-03                                     | 5.30E-03  |
| 4.25                   | 0.36        | 1.462 3                         | 1.18                        | 0.2   | 16.9  | 9.1   | 10.2  | 2.20E-04                                     | 5.10E-03  |
| 3.75                   | 0.39        | 1.462 8                         | 1.1                         | -1.4  | 14.8  | 8.4   | 10.3  | 2.30E-05                                     | 5.50E-03  |
| 4.5                    | 0.36        | 1.462 3                         | 1.24                        | 0.9   | 17.8  | 9.4   | 4.5   | 4.80E-04                                     | 4.20E-03  |
| 4.75                   | 0.36        | 1.462 3                         | 1.3                         | 1.6   | 18.7  | 9.6   | 10.5  | 2.60E-06                                     | 6.30E-03  |
| 5                      | 0.36        | 1.462 3                         | 1.36                        |   |   |   |   |  |   |
| 4                      | 0.39        | 1.462 8                         | 1.17                        | -0.4  | 16.1  | 8.7   | 9.7   | 2.70E-05                                     | 3.40E-03  |
| 4.25                   | 0.39        | 1.462 8                         | 1.24                        | 0.6   | 17.3  | 8.9   | 9.8   | 1.70E-06                                     | 3.40E-03  |
| 4.5                    | 0.39        | 1.462 8                         | 1.3                         | 1.3   | 18.2  | 9.2   | 10  | 1.20E-07                                     | 3.80E-03  |
| 4.75                   | 0.39        | 1.462 8                         | 1.37                        |   |   |   |   |  |   |

① 宏弯损耗数据为 30 mm 半径，15 圈时的计算结果。

由上述的数据，我们可以容易得到 G.652 光纤的设计范围和最佳结构。我们对合格光纤剖面结构参数作图，得到图 10.2-10，其中多边形区域为合格常规单模光纤的折射率剖面结构参数范围，椭圆区域为最佳参数范围。该多边形区域和椭圆区域的拟合方程可以很容易求出来，用于指导预制棒设计和质量判定。在拟合中数据点越多得到的范围越精确，事实上多边形的各条边都不是严格的直线。

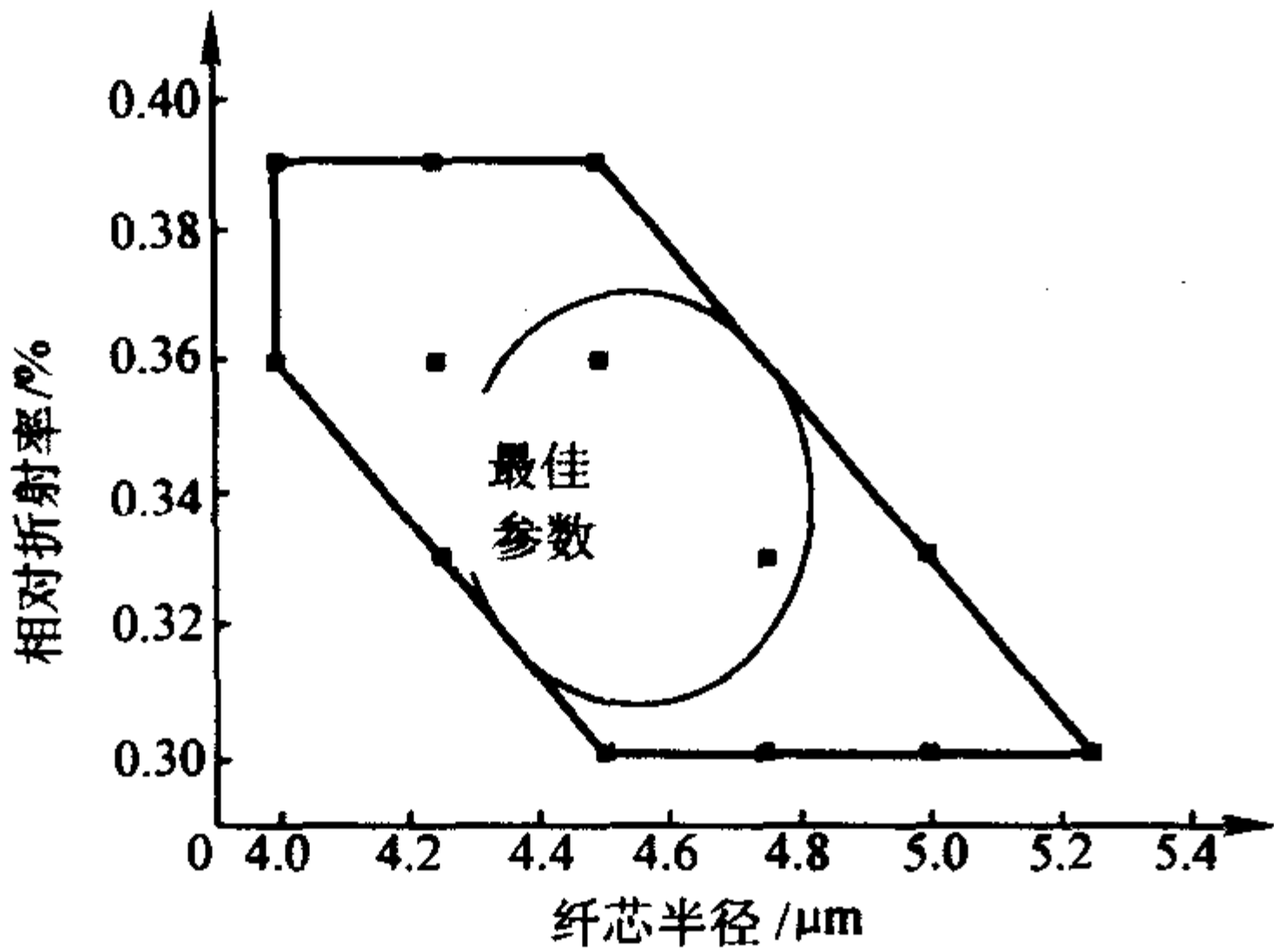


图 10.2-10 合格常规单模光纤剖面结构参数范围

对于椭圆区域范围内的最佳参数公式为

$$(x - 4.55)^2 + 84.03 (y - 0.34)^2 \leq 0.076 \quad (10.2-14)$$

式中， $x$  为纤芯半径， $y$  是纤芯相对折射率差。

在预制棒的制造过程中，根据上面的图表，在进行芯棒折射率剖面测试后，可以按比例准确地算出外喷重量或者套管面积。在外喷成的预制棒折射率剖面测试后就可以准确的判定其大部分光学指标的好坏。在光纤实际制造过程中，各种工艺和结构可以根据实际测试值进一步修正数据表及公式，以达到最准确的工艺适用性。

4 色散位移单模光纤的设计

现在，让我们先回顾一下光纤的发展历史：G.652 光纤研制出来后就得到了大量应用，但是 1.55  $\mu\text{m}$  窗口衰减更小，于是人们便希望将光纤的工作波长选择在 1.55  $\mu\text{m}$  窗口，同时掺铒光纤放大器（EDFA, erbium doped fiber amplifier）的放大的光波长恰好也在 1.55  $\mu\text{m}$  窗口。为此，人们研制出了 G.653 零色散位移单模光纤。G.653 光纤的特点是在 1.55  $\mu\text{m}$  工作窗口，同时兼颜色散为零、衰减最小和工作波长处在 EDFA 的光放大波长范围内。当时，人们普遍认为 G.653 光纤是光纤通信最理想的光纤，但是随时分复用（TDM, time division multiplexing）和波分复用（WDM, wavelength division multiplexing）技术在光纤通信系统中的采用，人们发现 G.653 光纤在 1.55  $\mu\text{m}$  工作窗口的零色散产生了严重影响系统传输质量的非线性效应。为了抑制 G.653 光纤在 1.55  $\mu\text{m}$  工作窗口产生的非线性效应，人们又开发出了在 1.55  $\mu\text{m}$  工作窗口的色散不为零的非零色散位移的单模光纤（G.655 光纤）。但不久后 DWDM 技术的应用，为了实现用小的非零色散抑制四波混频，于是出现了由 G.655 光纤衍生出的子类大有效面积光纤，近期为满足核心网 DWDM 和城域网



CWDM 传输应用, 各个光纤又进一步推出了宽带光传输的非零色散位移的单模光纤 (G.656 光纤)。正是因为 G.653 光纤、G.655 光纤和 G.656 光纤都属于色散位移光纤, 结构上也有一定的相似点, 所以在这一节中把它们放在一起进行分析, 而 G.656 光纤是最新的光纤类型并且在设计上更为困难, 本节把重点放在 G.656 光纤的分析上。

在前面的论述中已经知道, 要把 1.55  $\mu\text{m}$  波长的色散降到零左右, 可以采用的方法是提高芯折射率, 减小芯直径, 把色散调整好后会发现截止波长偏小、模场直径偏小, 于是可以采用提高部分内包层折射率, 设计出一个折射率稍高的内包层环来解决问题, 图 10.2-11 就是一些 G.653 光纤和正色散 G.655 光纤采用的折射率分布结构。

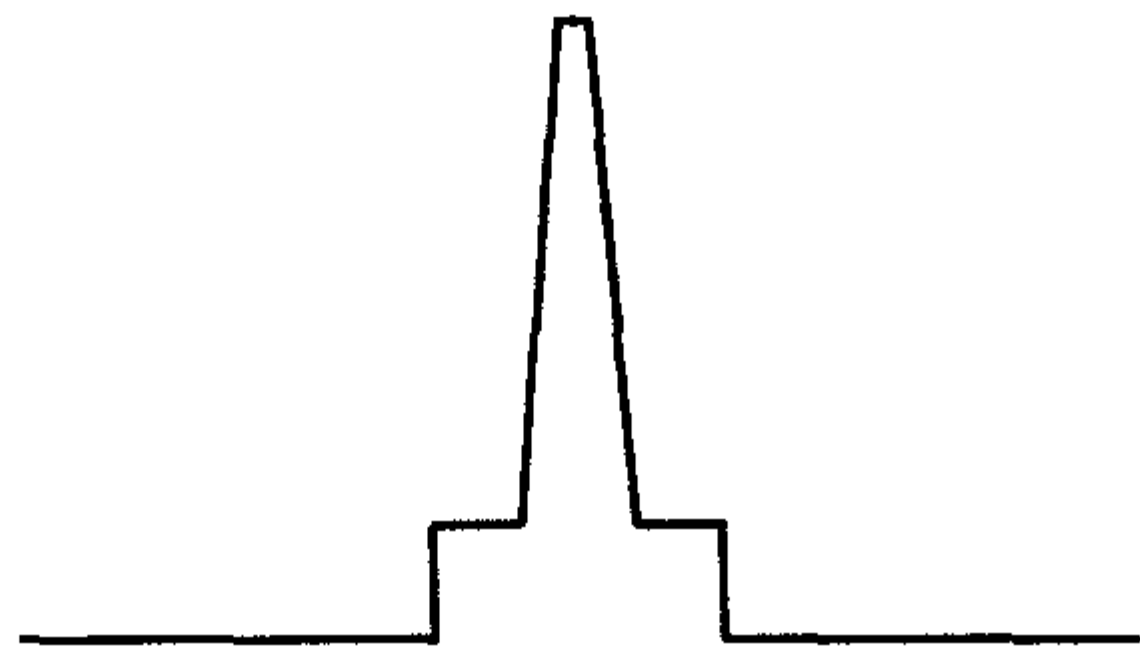


图 10.2-11 一些 G.653 光纤和正色散 G.655 光纤的折射率分布结构

为了更进一步提高光纤的有效面积和获得小的负色散值, 可以将此环外移至某一定位置。实际上除了位置改变之外, 对这个内包层环还要进行厚度和折射率高度调整, 就形成了一些大有效面积光纤和负色散 G.655 光纤采用的折射率分布结构, 如图 10.2-12 所示。当然也有采用类似折射率剖面的 G.653 光纤。

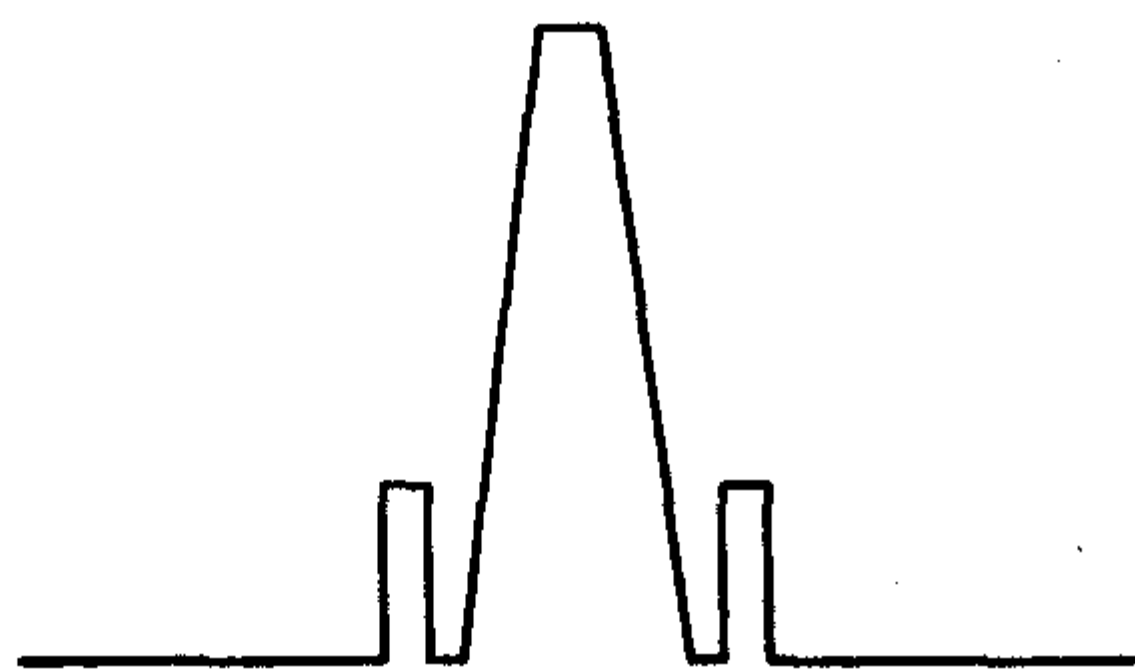


图 10.2-12 一些大有效面积光纤、负色散 G.655 光纤、G.653 光纤的折射率分布结构

人们获得平坦的色散曲线的方法是通过调整纤芯与内包层折射率环之间的下凹环的宽度与深度, 达到满足色散平坦的新要求, 从而研制出了新型的宽带光传输的非零色散位移的单模光纤 (G.656 光纤)。G.656 光纤的折射率分布结构, 如图 10.2-13 所示。

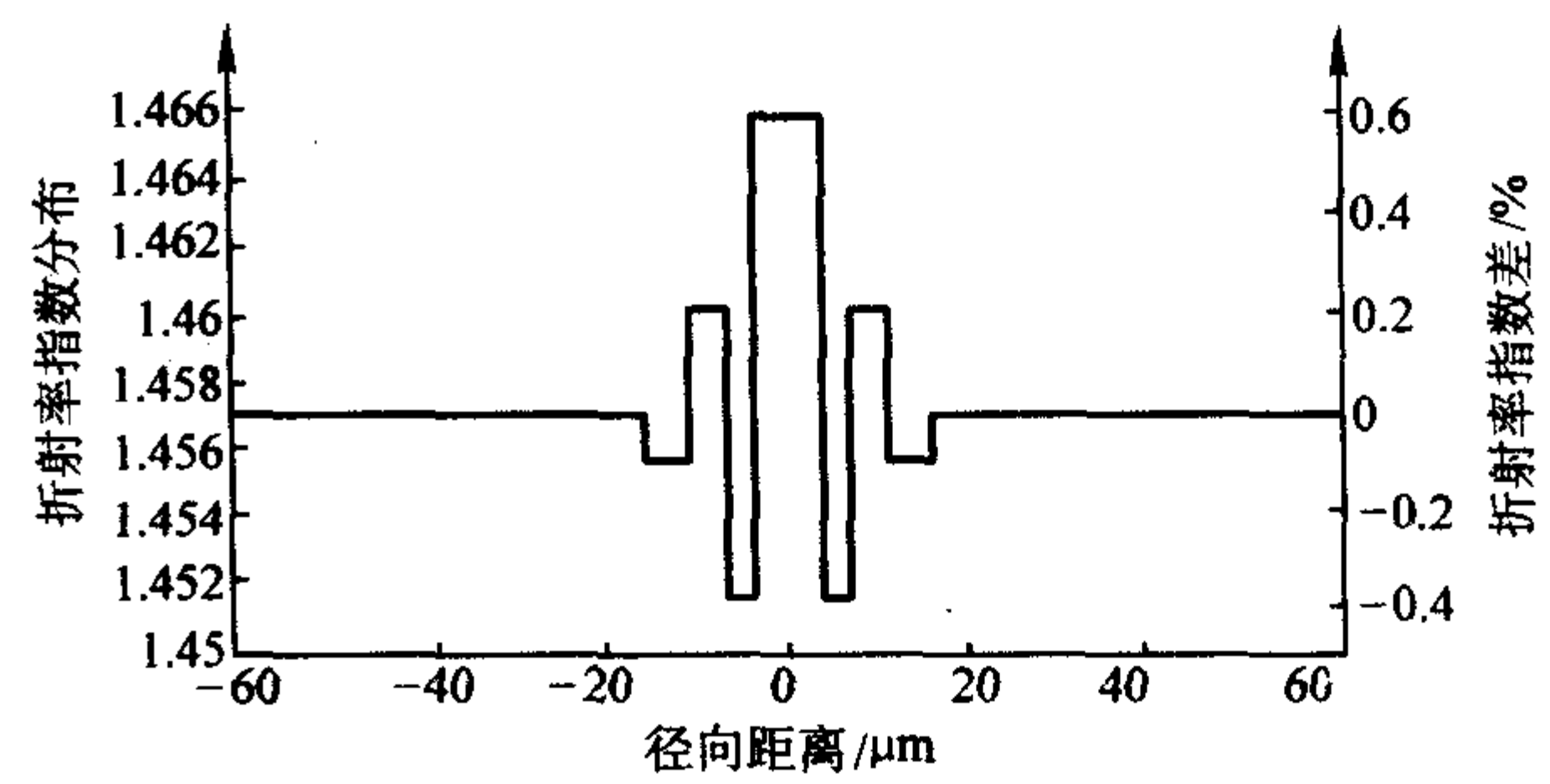


图 10.2-13 G.656 光纤的折射率分布结构

上述单模光纤的纤芯折射率分布结构可以是梯形、三角形、矩形、高斯型等, 这里的 G.656 光纤各部分全部采用阶跃型折射率分布设计。下面是一个 G.656 光纤的折射率剖面结构参数, 具体指标如表 10.2-2 所列。该结构光纤的部分光学指标列于表 10.2-3。

表 10.2-2 G.656 光纤折射率剖面结构参数

|                     |         |                      |      |
|---------------------|---------|----------------------|------|
| 纤芯绝对折射率             | 1.465 9 | 芯半径/ $\mu\text{m}$   | 3.4  |
| 下凹环绝对折射率            | 1.451 3 | 下凹环厚度/ $\mu\text{m}$ | 2.8  |
| 外凸环绝对折射率            | 1.460 2 | 外凸环厚度/ $\mu\text{m}$ | 4.3  |
| 内包层折射率              | 1.455 7 | 内包层厚度/ $\mu\text{m}$ | 4.8  |
| 外包层折射率              | 1.457 1 | 外包层厚度/ $\mu\text{m}$ | 47.2 |
| 裸纤直径/ $\mu\text{m}$ | 125     | 涂层直径/ $\mu\text{m}$  | 250  |

表 10.2-3 G.656 光纤部分光学指标

| 色散/ $\text{ps}\cdot\text{nm}^{-1}\cdot\text{km}^{-1}$ |  |          |                              | 斜率/ $\text{ps}\cdot\text{nm}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$ |                                      |
|---|--|----------|------------------------------|---|--------------------------------------|
| 1 460 nm  | 1 625 nm   | 1 550 nm | 1 560 nm                     | 1 550 nm  |                                      |
| 7.2   | 10.2   | 9.2      | 9.5                          | 0.016   |                                      |
| 零色散波长/nm  | 零色散斜率/ $\text{ps}\cdot\text{nm}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$ | 截止波长/nm  | 1 550 nm 模场直径/ $\mu\text{m}$ | 1 625 nm 弯曲损耗   |                                      |
|   |  |          |                              | 宏弯损耗①/dB  | 微弯损耗/ $\text{dB}\cdot\text{km}^{-1}$ |
| 1.31  | 0.065  | 1.25     | 7.1                          | 6.0E-03   | 1.6E-03                              |

① 宏弯损耗数据为 30 mm 半径, 15 圈时的计算结果。

将上面 G.656 光纤的各沉积层折射率分别增大或减小 7.5%, 各沉积层厚度增大或减小 15%, 排列组合后可得到 64 组新的剖面结构参数, 这些剖面的光纤外包层没有变化, 外包层折射率为 1.457 1, 裸纤直径 125  $\mu\text{m}$ 。我们将计算的数据结果已经详细列在表 10.2-4 和表 10.2-5 中。

表 10.2-4 G.656 光纤折射率剖面结构参数

| 序号 | 芯半径/ $\mu\text{m}$ | 纤芯绝对折射率 | 下凹环厚度/ $\mu\text{m}$ | 下凹环绝对折射率 | 外凸环厚度/ $\mu\text{m}$ | 外凸环绝对折射率 | 内包层厚度/ $\mu\text{m}$ | 内包层折射率  |
|----|--------------------|---------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|---------|
| 1  | 3.9                | 1.466 5 | 3.3                  | 1.450 9  | 5.0                  | 1.460 4  | 4.8                  | 1.455 7 |
| 2  | 3.9                | 1.466 5 | 3.3                  | 1.450 9  | 5.0                  | 1.459 9  | 4.8                  | 1.455 7 |
| 3  | 3.9                | 1.466 5 | 3.3                  | 1.450 9  | 3.7                  | 1.460 4  | 4.8                  | 1.455 7 |
| 4  | 3.9                | 1.466 5 | 3.3                  | 1.450 9  | 3.7                  | 1.459 9  | 4.8                  | 1.455 7 |
| 5  | 3.9                | 1.466 5 | 3.3                  | 1.451 8  | 5.0                  | 1.460 4  | 4.8                  | 1.455 7 |
| 6  | 3.9                | 1.466 5 | 3.3                  | 1.451 8  | 5.0                  | 1.459 9  | 4.8                  | 1.455 7 |
| 7  | 3.9                | 1.466 5 | 3.3                  | 1.451 8  | 3.7                  | 1.460 4  | 4.8                  | 1.455 7 |
| 8  | 3.9                | 1.466 5 | 3.3                  | 1.451 8  | 3.7                  | 1.459 9  | 4.8                  | 1.455 7 |



续表 10.2-4

| 序号 | 芯半径<br>/ $\mu\text{m}$ | 纤芯绝对折射率 | 下凹环厚度<br>/ $\mu\text{m}$ | 下凹环绝对折射率 | 外凸环厚度<br>/ $\mu\text{m}$ | 外凸环绝对折射率 | 内包层厚度<br>/ $\mu\text{m}$ | 内包层折射率  |
|----|------------------------|---------|--------------------------|----------|--------------------------|----------|--------------------------|---------|
| 9  | 3.9                    | 1.466 5 | 2.4                      | 1.450 9  | 5.0                      | 1.460 4  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 10 | 3.9                    | 1.466 5 | 2.4                      | 1.450 9  | 5.0                      | 1.459 9  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 11 | 3.9                    | 1.466 5 | 2.4                      | 1.450 9  | 3.7                      | 1.460 4  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 12 | 3.9                    | 1.466 5 | 2.4                      | 1.450 9  | 3.7                      | 1.459 9  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 13 | 3.9                    | 1.466 5 | 2.4                      | 1.451 8  | 5.0                      | 1.460 4  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 14 | 3.9                    | 1.466 5 | 2.4                      | 1.451 8  | 5.0                      | 1.459 9  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 15 | 3.9                    | 1.466 5 | 2.4                      | 1.451 8  | 3.7                      | 1.460 4  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 16 | 3.9                    | 1.466 5 | 2.4                      | 1.451 8  | 3.7                      | 1.459 9  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 17 | 3.9                    | 1.465 2 | 3.3                      | 1.450 9  | 5.0                      | 1.460 4  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 18 | 3.9                    | 1.465 2 | 3.3                      | 1.450 9  | 5.0                      | 1.459 9  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 19 | 3.9                    | 1.465 2 | 3.3                      | 1.450 9  | 3.7                      | 1.460 4  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 20 | 3.9                    | 1.465 2 | 3.3                      | 1.450 9  | 3.7                      | 1.459 9  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 21 | 3.9                    | 1.465 2 | 3.3                      | 1.451 8  | 5.0                      | 1.460 4  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 22 | 3.9                    | 1.465 2 | 3.3                      | 1.451 8  | 5.0                      | 1.459 9  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 23 | 3.9                    | 1.465 2 | 3.3                      | 1.451 8  | 3.7                      | 1.460 4  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 24 | 3.9                    | 1.465 2 | 3.3                      | 1.451 8  | 3.7                      | 1.459 9  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 25 | 3.9                    | 1.465 2 | 2.4                      | 1.450 9  | 5.0                      | 1.460 4  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 26 | 3.9                    | 1.465 2 | 2.4                      | 1.450 9  | 5.0                      | 1.459 9  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 27 | 3.9                    | 1.465 2 | 2.4                      | 1.450 9  | 3.7                      | 1.460 4  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 28 | 3.9                    | 1.465 2 | 2.4                      | 1.450 9  | 3.7                      | 1.459 9  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 29 | 3.9                    | 1.465 2 | 2.4                      | 1.451 8  | 5.0                      | 1.460 4  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 30 | 3.9                    | 1.465 2 | 2.4                      | 1.451 8  | 5.0                      | 1.459 9  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 31 | 3.9                    | 1.465 2 | 2.4                      | 1.451 8  | 3.7                      | 1.460 4  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 32 | 3.9                    | 1.465 2 | 2.4                      | 1.451 8  | 3.7                      | 1.459 9  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 33 | 2.9                    | 1.466 5 | 3.3                      | 1.450 9  | 5.0                      | 1.460 4  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 34 | 2.9                    | 1.466 5 | 3.3                      | 1.450 9  | 5.0                      | 1.459 9  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 35 | 2.9                    | 1.466 5 | 3.3                      | 1.450 9  | 3.7                      | 1.460 4  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 36 | 2.9                    | 1.466 5 | 3.3                      | 1.450 9  | 3.7                      | 1.459 9  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 37 | 2.9                    | 1.466 5 | 3.3                      | 1.451 8  | 5.0                      | 1.460 4  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 38 | 2.9                    | 1.466 5 | 3.3                      | 1.451 8  | 5.0                      | 1.459 9  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 39 | 2.9                    | 1.466 5 | 3.3                      | 1.451 8  | 3.7                      | 1.460 4  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 40 | 2.9                    | 1.466 5 | 3.3                      | 1.451 8  | 3.7                      | 1.459 9  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 41 | 2.9                    | 1.466 5 | 2.4                      | 1.450 9  | 5.0                      | 1.460 4  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 42 | 2.9                    | 1.466 5 | 2.4                      | 1.450 9  | 5.0                      | 1.459 9  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 43 | 2.9                    | 1.466 5 | 2.4                      | 1.450 9  | 3.7                      | 1.460 4  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 44 | 2.9                    | 1.466 5 | 2.4                      | 1.450 9  | 3.7                      | 1.459 9  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 45 | 2.9                    | 1.466 5 | 2.4                      | 1.451 8  | 5.0                      | 1.460 4  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 46 | 2.9                    | 1.466 5 | 2.4                      | 1.451 8  | 5.0                      | 1.459 9  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 47 | 2.9                    | 1.466 5 | 2.4                      | 1.451 8  | 3.7                      | 1.460 4  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 48 | 2.9                    | 1.466 5 | 2.4                      | 1.451 8  | 3.7                      | 1.459 9  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 49 | 2.9                    | 1.465 2 | 3.3                      | 1.450 9  | 5.0                      | 1.460 4  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 50 | 2.9                    | 1.465 2 | 3.3                      | 1.450 9  | 5.0                      | 1.459 9  | 4.8                      | 1.455 7 |



续表 10.2-4

| 序号 | 芯半径<br>/ $\mu\text{m}$ | 纤芯绝对折射率 | 下凹环厚度<br>/ $\mu\text{m}$ | 下凹环绝对折射率 | 外凸环厚度<br>/ $\mu\text{m}$ | 外凸环绝对折射率 | 内包层厚度<br>/ $\mu\text{m}$ | 内包层折射率  |
|----|------------------------|---------|--------------------------|----------|--------------------------|----------|--------------------------|---------|
| 51 | 2.9                    | 1.465 2 | 3.3                      | 1.450 9  | 3.7                      | 1.460 4  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 52 | 2.9                    | 1.465 2 | 3.3                      | 1.450 9  | 3.7                      | 1.459 9  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 53 | 2.9                    | 1.465 2 | 3.3                      | 1.451 8  | 5.0                      | 1.460 4  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 54 | 2.9                    | 1.465 2 | 3.3                      | 1.451 8  | 5.0                      | 1.459 9  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 55 | 2.9                    | 1.465 2 | 3.3                      | 1.451 8  | 3.7                      | 1.460 4  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 56 | 2.9                    | 1.465 2 | 3.3                      | 1.451 8  | 3.7                      | 1.459 9  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 57 | 2.9                    | 1.465 2 | 2.4                      | 1.450 9  | 5.0                      | 1.460 4  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 58 | 2.9                    | 1.465 2 | 2.4                      | 1.450 9  | 5.0                      | 1.459 9  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 59 | 2.9                    | 1.465 2 | 2.4                      | 1.450 9  | 3.7                      | 1.460 4  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 60 | 2.9                    | 1.465 2 | 2.4                      | 1.450 9  | 3.7                      | 1.459 9  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 61 | 2.9                    | 1.465 2 | 2.4                      | 1.451 8  | 5.0                      | 1.460 4  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 62 | 2.9                    | 1.465 2 | 2.4                      | 1.451 8  | 5.0                      | 1.459 9  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 63 | 2.9                    | 1.465 2 | 2.4                      | 1.451 8  | 3.7                      | 1.460 4  | 4.8                      | 1.455 7 |
| 64 | 2.9                    | 1.465 2 | 2.4                      | 1.451 8  | 3.7                      | 1.459 9  | 4.8                      | 1.455 7 |

表 10.2-5 G.656 光纤部分光学指标

| 序号 | 色散   |          |          |          | 色散斜率   | 截止<br>波长<br>/nm | 模场直径/ $\mu\text{m}$ | 弯曲损耗 1 625 nm            |                                   |
|----|--|----------|----------|----------|--|-----------------|---------------------|--------------------------|-----------------------------------|
|    | $/\text{ps}\cdot\text{nm}^{-1}\cdot\text{km}^{-1}$ |          |          |          | $/\text{ps}\cdot\text{nm}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$ |                 | 1 550 nm            | 宏弯损耗 <sup>①</sup><br>/dB | 微弯损耗<br>/dB $\cdot\text{km}^{-1}$ |
|    | 1 460 nm   | 1 625 nm | 1 550 nm | 1 560 nm | 1 550 nm   |                 |                     |                          |                                   |
| 1  | 14.7   | 22.3     | 19.2     | 19.7     | 0.046  | 1.48            | 7.4                 | 0.0E+00                  | 3.0E-04                           |
| 2  | 14.9   | 22.8     | 19.6     | 20.0     | 0.049  | 1.35            | 7.4                 | 0.0E+00                  | 3.0E-04                           |
| 3  | 14.8   | 22.8     | 19.5     | 20.0     | 0.049  | 1.30            | 7.4                 | 0.0E+00                  | 2.0E-04                           |
| 4  | 15.2   | 23.2     | 19.8     | 20.2     | 0.044  | 1.30            | 7.4                 | 0.0E+00                  | 2.0E-04                           |
| 5  | 16.0   | 24.8     | 20.9     | 21.5     | 0.058  | 1.30            | 7.4                 | 0.0E+00                  | 2.0E-04                           |
| 6  | 14.3   | 22.2     | 19.0     | 19.5     | 0.044  | 1.37            | 7.5                 | 9.3E-21                  | 3.2E-04                           |
| 7  | 14.2   | 22.3     | 18.9     | 19.4     | 0.050  | 1.33            | 7.5                 | 5.5E-25                  | 2.6E-04                           |
| 8  | 14.4   | 22.6     | 19.2     | 19.7     | 0.052  | 1.32            | 7.5                 | 5.5E-15                  | 2.7E-04                           |
| 9  | 12.4   | 19.1     | 16.5     | 16.8     | 0.037  | 1.51            | 7.5                 | 1.1E-14                  | 3.6E-04                           |
| 10 | 12.9   | 20.0     | 17.2     | 17.6     | 0.040  | 1.39            | 7.5                 | 1.3E-14                  | 3.3E-04                           |
| 11 | 12.9   | 20.0     | 17.2     | 17.5     | 0.038  | 1.34            | 7.5                 | 4.3E-15                  | 3.2E-04                           |
| 12 | 13.3   | 20.6     | 17.6     | 18.1     | 0.041  | 1.32            | 7.5                 | 4.9E-15                  | 3.0E-04                           |
| 13 | 12.0   | 18.7     | 16.1     | 16.4     | 0.030  | 1.54            | 7.6                 | 2.5E-15                  | 3.9E-04                           |
| 14 | 12.5   | 19.6     | 16.7     | 17.1     | 0.038  | 1.42            | 7.6                 | 3.1E-15                  | 3.6E-04                           |
| 15 | 12.4   | 19.7     | 16.7     | 17.1     | 0.042  | 1.37            | 7.6                 | 1.0E-15                  | 4.6E-04                           |
| 16 | 12.8   | 20.3     | 17.2     | 17.6     | 0.043  | 1.34            | 7.6                 | 1.2E-15                  | 4.4E-04                           |
| 17 | 12.9   | 18.7     | 16.6     | 17.0     | 0.034  | 1.47            | 7.6                 | 1.3E-06                  | 6.2E-04                           |
| 18 | 13.3   | 19.9     | 17.4     | 17.8     | 0.038  | 1.31            | 7.6                 | 1.1E-06                  | 5.1E-04                           |
| 19 | 13.4   | 20.2     | 17.5     | 17.9     | 0.038  | 1.20            | 7.6                 | 4.5E-07                  | 4.9E-04                           |
| 20 | 13.6   | 20.8     | 18.0     | 18.3     | 0.032  | 1.19            | 7.6                 | 5.1E-07                  | 5.5E-04                           |
| 21 | 12.2   | 18.1     | 15.9     | 16.3     | 0.035  | 1.49            | 7.7                 | 2.4E-07                  | 7.0E-04                           |
| 22 | 12.7   | 19.3     | 16.7     | 17.2     | 0.044  | 1.33            | 7.7                 | 2.9E-07                  | 6.2E-04                           |
| 23 | 12.7   | 19.5     | 16.9     | 17.2     | 0.038  | 1.23            | 7.5                 | 1.1E-07                  | 6.0E-04                           |
| 24 | 13.1   | 20.2     | 17.3     | 17.8     | 0.042  | 1.20            | 7.7                 | 1.3E-07                  | 5.6E-04                           |



续表 10.2-5

| 序号 | 色散<br>/ps·nm <sup>-1</sup> ·km <sup>-1</sup> |          |          |          | 色散斜率<br>/ps·nm <sup>-1</sup> ·km <sup>-2</sup> | 截止<br>波长<br>/nm | 模场直径/μm  | 弯曲损耗 1 625 nm            |                              |
|----|--|----------|----------|----------|--|-----------------|----------|--------------------------|------------------------------|
|    | 1 460 nm                                     | 1 625 nm | 1 550 nm | 1 560 nm | 1 550 nm                                       |                 | 1 550 nm | 宏弯损耗 <sup>①</sup><br>/dB | 微弯损耗<br>/dB·km <sup>-1</sup> |
| 25 | 9.6  | 14.5     | 12.7     | 12.9     | 0.029  | 1.49            | 7.8      | 1.6E-07                  | 1.9E-03                      |
| 26 | 10.6   | 16.1     | 13.9     | 14.3     | 0.033  | 1.33            | 7.7      | 2.2E-07                  | 1.7E-03                      |
| 27 | 10.6   | 16.7     | 14.3     | 14.6     | 0.035  | 1.24            | 7.7      | 8.4E-08                  | 1.7E-03                      |
| 28 | 11.3   | 17.6     | 15.1     | 15.5     | 0.038  | 1.21            | 7.7      | 1.1E-07                  | 1.6E-03                      |
| 29 | 9.1  | 14.3     | 12.3     | 12.6     | 0.029  | 1.51            | 7.9      | 3.7E-08                  | 1.9E-03                      |
| 30 | 10.1   | 15.9     | 13.6     | 13.9     | 0.035  | 1.36            | 7.9      | 5.2E-08                  | 1.7E-03                      |
| 31 | 11.5   | 15.9     | 13.6     | 13.9     | 0.035  | 1.27            | 7.9      | 5.2E-08                  | 1.7E-03                      |
| 32 | 10.7   | 17.4     | 14.7     | 15.1     | 0.041  | 1.23            | 7.8      | 2.5E-08                  | 1.5E-03                      |
| 33 | -3.5   | -17.1    | -9.5     | -10.4    | -0.091   | 1.45            | 6.7      | 1.8E+00                  | 4.5E-03                      |
| 34 | -0.5   | -9.1     | -3.6     | -4.2     | -0.058   | 1.29            | 6.6      | 5.7E-01                  | 2.4E-03                      |
| 35 | 0.4  | -3.8     | -0.9     | -1.2     | -0.030   | 1.14            | 6.5      | 1.7E+00                  | 7.8E-02                      |
| 36 | 1.9  | -0.4     | 1.6      | 1.3      | -0.029   | 1.02            | 6.5      | 2.2E+00                  | 1.2E-01                      |
| 37 | -5.0   | -13.3    | -8.3     | -8.9     | -0.065   | 1.47            | 6.8      | 3.3E-01                  | 2.6E-02                      |
| 38 | -1.0   | -6.9     | -3.2     | -3.7     | -0.048   | 1.30            | 6.7      | 5.4E-01                  | 3.2E-02                      |
| 39 | -0.3   | -2.7     | -1.0     | -1.2     | -0.167   | 1.16            | 6.7      | 2.8E-01                  | 3.6E-02                      |
| 40 | 1.2  | 0.3      | 1.3      | 1.3      | -0.001   | 1.03            | 6.6      | 3.7E-01                  | 4.9E-02                      |
| 41 | -12.6  | -15.6    | -15.7    | -15.9    | -0.025   | 1.44            | 7.3      | 1.5E-02                  | 9.1E-03                      |
| 42 | -8.4   | -12.1    | -10.8    | -11.1    | -0.026   | 1.29            | 7.0      | 3.7E-02                  | 4.8E-03                      |
| 43 | -6.6   | -7.0     | -7.1     | -7.2     | -0.006   | 1.14            | 6.9      | 2.1E-02                  | 5.2E-03                      |
| 44 | -4.4   | -4.7     | -4.5     | -4.6     | -0.004   | 1.04            | 6.8      | 3.8E-02                  | 5.0E-03                      |
| 45 | -11.7  | -11.8    | -13.0    | -13.0    | 0.001  | 1.46            | 7.2      | 2.3E-03                  | 7.5E-03                      |
| 46 | -8.0   | -8.9     | -9.0     | -9.0     | 0.002  | 1.30            | 7.0      | 5.7E-03                  | 4.0E-03                      |
| 47 | -6.5   | -4.7     | -5.8     | -5.7     | 0.012  | 1.17            | 7.0      | 2.9E-03                  | 4.1E-03                      |
| 48 | -4.3   | -2.7     | -3.6     | -3.4     | 0.012  | 1.06            | 6.9      | 5.4E-03                  | 3.7E-03                      |
| 49 | -31.5  | -26.6    | -39.9    | -39.3    | 0.067  | 1.45            | 7.9      | 3.4E+02                  | 7.3E-01                      |
| 50 | -18.2  | -32.5    | -30.6    | -31.6    | -0.099   | 1.28            | 7.3      | 1.3E+03                  | 1.8E-01                      |
| 51 | -11.4  | -21.6    | -17.8    | -18.5    | -0.074   | 1.14            | 7.1      | 1.4E+03                  | 3.4E-01                      |
| 52 | -7.2   | -17.2    | -12.1    | -12.9    | -0.075   | 1.06            | 7.0      | 2.2E+03                  | 6.8E-01                      |
| 53 | -26.5  | -21.9    | -31.3    | -30.8    | 0.050  | 1.46            | 8.7      | 1.5E+02                  | 4.2E-01                      |
| 54 | -16.3  | -24.3    | -23.9    | -24.4    | -0.054   | 1.30            | 7.8      | 5.0E+02                  | 1.8E-01                      |
| 55 | -14.5  | -15.6    | -14.5    | -14.9    | -0.034   | 1.15            | 7.5      | 4.7E+02                  | 1.3E-01                      |
| 56 | -7.2   | -12.3    | -10.1    | -10.5    | -0.038   | 1.03            | 7.2      | 7.5E+02                  | 1.9E-01                      |
| 57 | -29.7  | -8.0     | -20.9    | -19.4    | 0.158  | 1.44            | 9.9      | 9.2E+00                  | 2.7E-01                      |
| 58 | -8.7   | -14.2    | -22.3    | -21.4    | 0.088  | 1.28            | 8.7      | 2.6E+01                  | 9.9E-02                      |
| 59 | -17.2  | -10.7    | -15.5    | -15.1    | 0.046  | 1.14            | 8.1      | 2.9E+01                  | 3.0E-02                      |
| 60 | -13.9  | -11.1    | -13.7    | -13.5    | 0.018  | 1.02            | 7.7      | 6.1E+01                  | 1.9E-02                      |
| 61 | -25.1  | -5.8     | -16.9    | -15.5    | 0.138  | 1.46            | 9.7      | 2.3E+00                  | 1.7E-01                      |
| 62 | -20.5  | -10.2    | -17.5    | -16.8    | 0.077  | 1.30            | 8.7      | 6.6E+00                  | 6.4E-02                      |
| 63 | -15.1  | -6.7     | -12.0    | -11.4    | 0.055  | 1.16            | 8.2      | 6.5E+00                  | 2.2E-02                      |
| 64 | -12.3  | -7.1     | -10.5    | -10.2    | 0.029  | 1.03            | 7.8      | 1.4E+01                  | 1.4E-02                      |

①宏弯损耗数据为 30 mm 半径, 15 圈时的计算结果。



从表 10.2-5 中可以很容易发现这些数据离散性极大, 计允许的波动范围也非常小, 表 10.2-6 是将表 10.2-2 中的没有一组数据属于合格的 G.656 光纤, 证明这种光纤的光学基本参数微调后的光纤折射率剖面结构参数表, 表 10.2-7 特性对于结构变化非常敏感, 所以这种光纤的控制工艺要求是微调后的光纤部分光学指标结果。比较严格。因此在光纤制造中工艺波动控制要求非常高, 设

表 10.2-6 微调的光纤折射率剖面结构参数

| 序号 | 芯半径/ $\mu\text{m}$ | 纤芯绝对折射率 | 下凹环厚度/ $\mu\text{m}$ | 下凹环绝对折射率 | 外凸环厚度/ $\mu\text{m}$ | 外凸环绝对折射率 | 内包层厚度/ $\mu\text{m}$ | 内包层折射率  |
|----|--------------------|---------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|---------|
| 1  | 3.4                | 1.466 3 | 2.8                  | 1.451 4  | 4.3                  | 1.460 2  | 4.8                  | 1.455 7 |
| 2  | 3.4                | 1.465 4 | 2.8                  | 1.451 4  | 4.3                  | 1.460 2  | 4.8                  | 1.455 7 |
| 3  | 3.4                | 1.465 9 | 2.8                  | 1.451 1  | 4.3                  | 1.460 2  | 4.8                  | 1.455 7 |
| 4  | 3.4                | 1.465 9 | 2.8                  | 1.451 7  | 4.3                  | 1.460 2  | 4.8                  | 1.455 7 |
| 5  | 3.4                | 1.465 9 | 2.8                  | 1.451 4  | 4.3                  | 1.460 3  | 4.8                  | 1.455 7 |
| 6  | 3.4                | 1.465 9 | 2.8                  | 1.451 4  | 4.3                  | 1.460 0  | 4.8                  | 1.455 7 |
| 7  | 3.6                | 1.465 9 | 2.8                  | 1.451 4  | 4.3                  | 1.460 2  | 4.8                  | 1.455 7 |
| 8  | 3.2                | 1.465 9 | 2.8                  | 1.451 4  | 4.3                  | 1.460 2  | 4.8                  | 1.455 7 |
| 9  | 3.4                | 1.465 9 | 3.0                  | 1.451 4  | 4.3                  | 1.460 2  | 4.8                  | 1.455 7 |
| 10 | 3.4                | 1.465 9 | 2.7                  | 1.451 4  | 4.3                  | 1.460 2  | 4.8                  | 1.455 7 |
| 11 | 3.4                | 1.465 9 | 2.8                  | 1.451 4  | 4.6                  | 1.460 2  | 4.8                  | 1.455 7 |
| 12 | 3.4                | 1.465 9 | 2.8                  | 1.451 4  | 4.1                  | 1.460 2  | 4.8                  | 1.455 7 |
| 13 | 3.4                | 1.465 9 | 2.8                  | 1.451 4  | 4.3                  | 1.460 2  | 4.8                  | 1.455 7 |
| 14 | 3.6                | 1.466 3 | 3.0                  | 1.451 1  | 4.6                  | 1.460 3  | 4.8                  | 1.455 7 |
| 15 | 3.4                | 1.465 9 | 2.8                  | 1.451 4  | 5.2                  | 1.460 2  | 4.8                  | 1.455 7 |
| 16 | 3.4                | 1.465 9 | 2.0                  | 1.451 4  | 5.2                  | 1.460 2  | 4.8                  | 1.455 7 |
| 17 | 3.4                | 1.465 9 | 2.0                  | 1.452 7  | 5.2                  | 1.460 2  | 4.8                  | 1.455 7 |
| 18 | 3.6                | 1.465 9 | 2.0                  | 1.452 7  | 5.2                  | 1.460 2  | 4.8                  | 1.455 7 |
| 19 | 3.6                | 1.465 9 | 2.0                  | 1.452 7  | 4.6                  | 1.460 2  | 4.8                  | 1.455 7 |
| 20 | 3.4                | 1.465 1 | 2.0                  | 1.452 7  | 5.2                  | 1.460 2  | 4.8                  | 1.455 7 |
| 21 | 3.6                | 1.465 1 | 2.0                  | 1.452 7  | 5.2                  | 1.460 2  | 4.8                  | 1.455 7 |
| 22 | 3.6                | 1.465 1 | 2.0                  | 1.452 7  | 5.0                  | 1.460 2  | 4.8                  | 1.455 7 |

表 10.2-7 微调的光纤部分光学指标

| 序号 | 色散<br>$/\text{ps}\cdot\text{nm}^{-1}\cdot\text{km}^{-1}$ |          |          |          | 色散斜率<br>$/\text{ps}\cdot\text{nm}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$ | 截止波长<br>$/\text{nm}$ | 模场直径<br>$/\mu\text{m}$ | 弯曲损耗 1 625 nm         |                               |
|----|--|----------|----------|----------|--|----------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------------|
|    | 1 460 nm   | 1 625 nm | 1 550 nm | 1 560 nm | 1 550 nm   |                      | 1 550 nm               | 宏弯损耗 <sup>①</sup> /dB | 微弯损耗/dB $\cdot\text{km}^{-1}$ |
| 1  | 8.5  | 12.3     | 11.1     | 11.2     | 0.012  | 1.25                 | 7.0                    | 6.64E-07              | 1.13E-03                      |
| 2  | 5.5  | 7.4      | 6.9      | 7.1      | 0.019  | 1.24                 | 7.3                    | 4.35E-03              | 2.64E-03                      |
| 3  | 7.4  | 10.1     | 9.4      | 9.6      | 0.014  | 1.24                 | 7.1                    | 9.98E-05              | 1.71E-03                      |
| 4  | 6.9  | 10.1     | 9.1      | 9.3      | 0.020  | 1.26                 | 7.2                    | 3.07E-05              | 1.56E-03                      |
| 5  | 6.9  | 9.5      | 8.8      | 8.9      | 0.015  | 1.29                 | 7.1                    | 5.47E-05              | 1.68E-03                      |
| 6  | 7.5  | 10.8     | 9.8      | 10.0     | 0.013  | 1.2                  | 7.1                    | 6.57E-05              | 1.61E-03                      |
| 7  | 9.7  | 14.4     | 12.7     | 13.0     | 0.024  | 1.26                 | 7.2                    | 2.51E-07              | 3.92E-04                      |
| 8  | 3.6  | 4.2      | 4.4      | 4.5      | 0.007  | 1.24                 | 7.0                    | 2.69E-03              | 1.41E-03                      |
| 9  | 7.9  | 11.0     | 10.1     | 10.3     | 0.019  | 1.25                 | 7.1                    | 9.62E-05              | 3.39E-03                      |
| 10 | 6.4  | 9.3      | 8.5      | 8.6      | 0.012  | 1.25                 | 7.2                    | 3.52E-05              | 1.08E-03                      |
| 11 | 7.0  | 9.6      | 8.9      | 9.1      | 0.017  | 1.29                 | 7.1                    | 1.13E-05              | 1.35E-03                      |
| 12 | 7.4  | 10.7     | 9.7      | 9.8      | 0.017  | 1.2                  | 7.0                    | 4.31E-05              | 2.31E-03                      |



续表 10.2-7

| 序号 | 色散<br>/ps·nm <sup>-1</sup> ·km <sup>-1</sup> |          |          |          | 色散斜率<br>/ps·nm <sup>-1</sup> ·km <sup>-2</sup> | 截止波长<br>/nm | 模场直径<br>/μm | 弯曲损耗 1 625 nm         |                          |
|----|--|----------|----------|----------|--|-------------|-------------|-----------------------|--------------------------|
|    | 1 460 nm                                     | 1 625 nm | 1 550 nm | 1 560 nm | 1 550 nm                                       |             | 1 550 nm    | 宏弯损耗 <sup>①</sup> /dB | 微弯损耗/dB·km <sup>-1</sup> |
| 13 | 7.2  | 10.2     | 9.2      | 9.5      | 0.025  | 1.25        | 7.1         | 5.99E-05              | 1.64E-03                 |
| 14 | 11.2   | 16.3     | 14.5     | 14.8     | 0.030  | 1.35        | 7.1         | 6.07E-09              | 4.00E-04                 |
| 15 | 6.4  | 7.9      | 7.9      | 7.9      | -0.001   | 1.43        | 7.2         | 6.76E-05              | 1.35E-03                 |
| 16 | 1.3  | 4.7      | 3.1      | 3.3      | 0.014  | 1.45        | 7.5         | 3.61E-06              | 4.36E-03                 |
| 17 | 1.4  | 6.6      | 4.2      | 4.4      | 0.022  | 1.49        | 7.7         | 2.02E-07              | 3.72E-03                 |
| 18 | 4.7  | 10.1     | 7.8      | 8.1      | 0.029  | 1.51        | 7.8         | 1.15E-09              | 1.28E-03                 |
| 19 | 5.2  | 11.2     | 8.6      | 9.0      | 0.039  | 1.4         | 7.7         | 2.18E-09              | 2.00E-03                 |
| 20 | -2.0   | 4.4      | 1.1      | 1.5      | 0.038  | 1.48        | 8.3         | 1.38E-04              | 9.62E-03                 |
| 21 | 1.8  | 7.7      | 4.9      | 5.3      | 0.036  | 1.49        | 8.2         | 1.92E-06              | 3.42E-03                 |
| 22 | 2.1  | 8.2      | 5.3      | 5.7      | 0.039  | 1.46        | 8.2         | 7.07E-07              | 3.41E-03                 |

① 宏弯损耗数据为 30 mm 半径，15 圈时的计算结果。

上面数据组中序号为 15 的结构获得了最大化色散平坦；序号为 22 的数据是兼顾了模场直径与色散平坦之间矛盾的平衡结构；其中第 8 组等数据同时可以满足 E + S + C + L 波段的应用。图 10.2-14 和图 10.2-15 分别是第 22、15、8 组设计结构的色散数据图和模场直径数据图，清晰的显示了小色散斜率与大模场直径间的关系，在色散平坦型光纤的设计中要很好平衡二者间的关系。

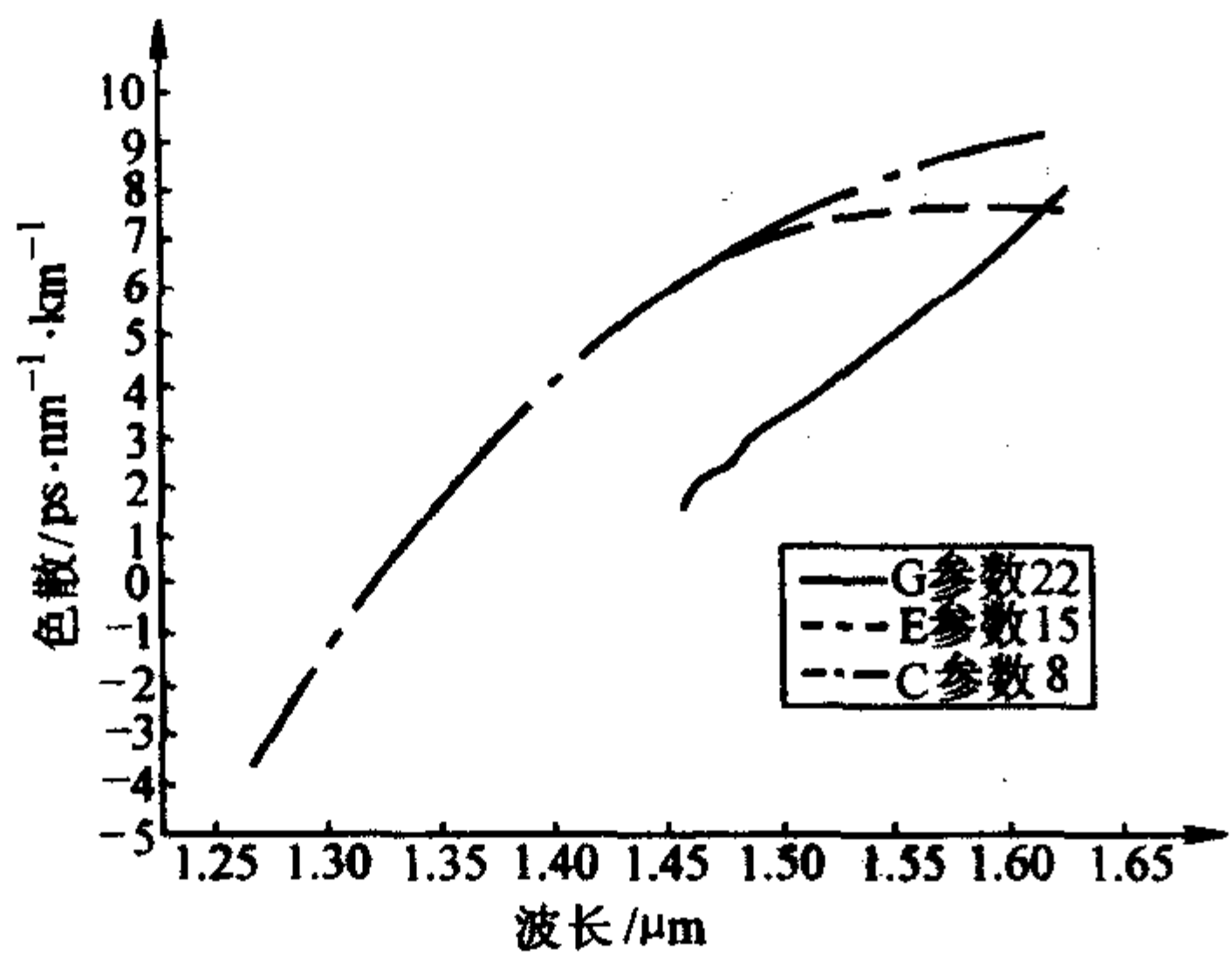


图 10.2-14 第 22、15、8 组设计结构的色散数据图

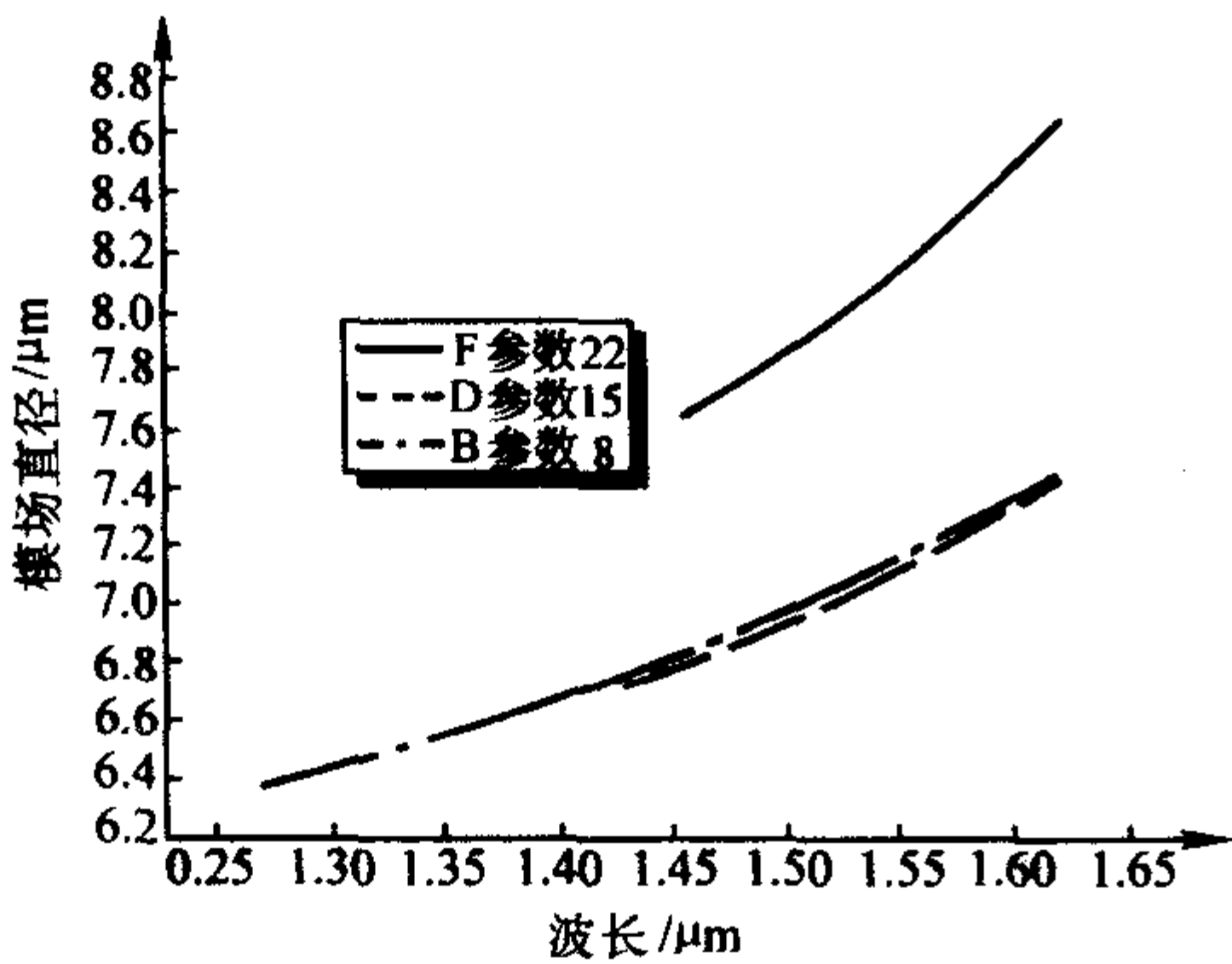


图 10.2-15 第 22、15、8 组设计结构的模场直径数据图

在光纤设计制造中对于不同的需求可以按照上述结构进行选择，我们的工艺实验证明这些数据与光纤实际测试结果有很好的-致性。在折射率剖面结构变化不大时我们可以给出如下结论，这些结论可以很好地指导 G.656 光纤结构调整。

1) 截止波长 外凸环绝对折射率高低和外凸环厚度对

截止波长较对色散的影响更大，可以通过调整外凸环的积分面积大小来调整截止波长。

2) 色散 纤芯绝对折射率和芯半径大小对色散值影响较大，在正色散时一般色散随着芯直径的增大和数值孔径的减小色散变大，反之则变小。

3) 模场直径与色散斜率 对于色散位移光纤，可通过调整下凹环绝对折射率和下凹环厚度来协调模场直径与色散斜率，而对其他参数影响稍小。

由于 G.656 光纤在设计中结构非常复杂，全部结构参数在 9 个以上，在设计中影响较大的至少有 6 个参数，所以拟合出最佳参数范围公式极为困难。若能编制出可以进行批处理的光纤设计软件，在进行软件模拟计算时导入步阶足够小的数据源，软件直接计算出成万上亿组数据结果，再输出合格参数，将会是最准确地模拟结果，工艺人员查找这样的数据表可以极为准确地指导光纤设计制造过程。而这种软件的最大优点在于可以完全不需要光纤设计经验，软件可以直接一次过滤掉大量的不合理设计参数并给出优化结果。

5 色散补偿光纤的设计

色散补偿光纤现在一般采用带外环的 W 型折射率分布设计，这种设计可以进一步增大光纤的负色散。虽然采用三角芯型折射率分布设计可以使光纤的色散绝对值更大，但阶跃型折射率分布结构光纤制造起来更容易，本节采用阶跃型折射率分布结构设计。本章中阐述的各种光纤结构都力图工艺实用，并且可以直接按照给出的参数制造光纤。对于下凹折射率部分 PCVD 工艺可以非常容易地实现，MCVD 工艺则必须使用含氟硅烷（如 Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub>）或是在沉积过程中将沉积与烧结过程分开，即先沉积出疏松石英层，再低温烧结才能获得低的折射率，采用这两种工艺可以将相对折射率降低到 -0.4% ~ -0.6% 以下，而通常 MCVD 工艺只能做到 -0.2% ~ -0.3%。图 10.2-16 给出一个典型的带外环 W 形的色散补偿光纤的折射率分布图，其结构参数见表 10.2-8。

该参数光纤的宏弯损耗为 3.73 E-03 dB（30 mm 半径，15 圈，1.625 μm 波长），微弯损耗为 6.59 E-03 dB/km；理论最大负色散为 -1.80 E+02 ps/（nm·km）。

事实上将下凹环宽度增加到足够大，纤芯折射率增加到一定高度时，理论计算出的最大色散值可以达到 -3 500 ps/nm·km 以上，但是这时的宏弯损耗会达到 100~1 000 dB 以上。进行该型光纤设计所要注意的是弯曲损耗与色散的匹配，要研制出高品质的色散补偿光纤还要注意微弯损耗。



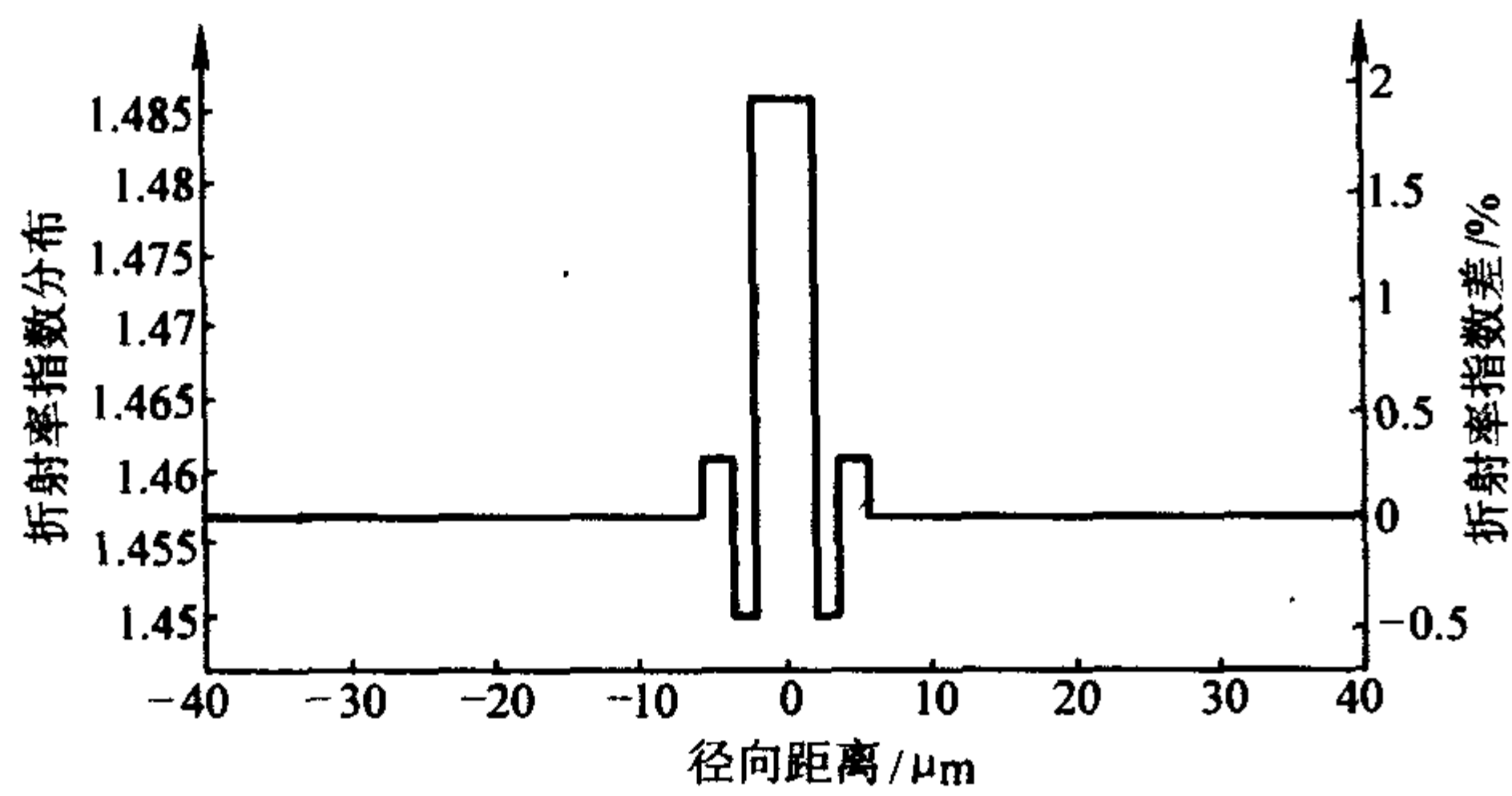


图 10.2-16 带外环 W 形的色散补偿光纤的折射率分布图

表 10.2-8 带外环 W 形色散补偿光纤  
折射率分布结构参数

|                     |         |                        |      |
|---------------------|---------|------------------------|------|
| 纤芯绝对折射率             | 1.485   | 芯半径/ $\mu\text{m}$     | 1.3  |
| 下凹环绝对折射率            | 1.446   | 下凹环厚度/ $\mu\text{m}$   | 2    |
| 外凸环绝对折射率            | 1.464   | 外凸环厚度/ $\mu\text{m}$   | 2.5  |
| 包层折射率               | 1.457 1 | 包层厚度/ $\mu\text{m}$    | 34.2 |
| 裸纤直径/ $\mu\text{m}$ | 80      | (涂层直径) / $\mu\text{m}$ | 160  |

该参数光纤的色散曲线, 如图 10.2-17 所示。

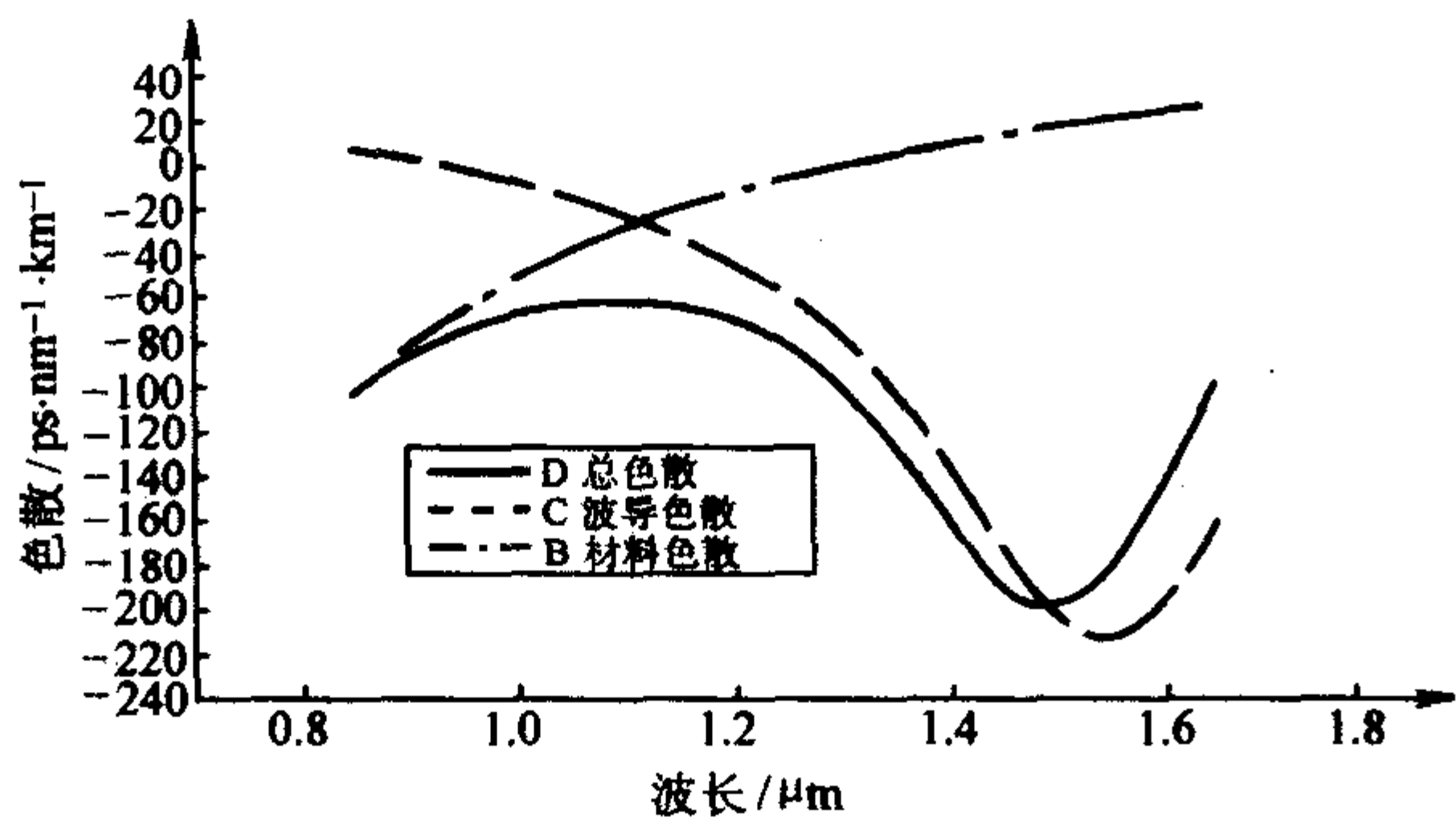


图 10.2-17 带外环 W 型色散补偿光纤的色散曲线

图 10.2-17 所示为  $1.55\ \mu\text{m}$  单波长优化的色散补偿光纤。在波分复用系统中应用时, 对于高阶色散的补偿问题可以通过调整纤芯的折射率高低和下凹环的厚度进行优化。如增加纤芯的折射率可以把负色散最大值往长波长方向移动; 增加下凹环的厚度可以增大负色散最大值和负色散斜率, 使高阶色散得到补偿。这样就可以设计出适合宽波长应用的色散补偿光纤。

最后, 我们要强调的是色散补偿光纤一般都是制作成色散补偿器件。色散补偿光纤包层直径细一些有利于器件小型化, 所以这里我们将色散补偿光纤的外径设计成  $80\ \mu\text{m}$ 。色散补偿光纤的弯曲损耗对于光纤外径变化比较敏感, 以上参数仅对于包层直径为  $80\ \mu\text{m}$  的光纤有效, 当包层直径大于  $110\ \mu\text{m}$  时会由于微弯损耗的增加导致光纤衰减大于  $1\ \text{dB/km}$ , 而直径等于  $125\ \mu\text{m}$  时会导致光纤衰减增加到  $1\ 000\ \text{dB/km}$  以上。

## 6 其他一些特种光纤的设计

### 6.1 抗弯光纤

对于抗弯光纤主要是设计出极低的弯曲损耗和准确的截止波长。图 10.2-18 是一种专为  $1.55\ \mu\text{m}$  单窗口设计的超强抗弯光纤的折射率分布图。表 10.2-9 给出了超强抗弯光纤折射率剖面结构参数。

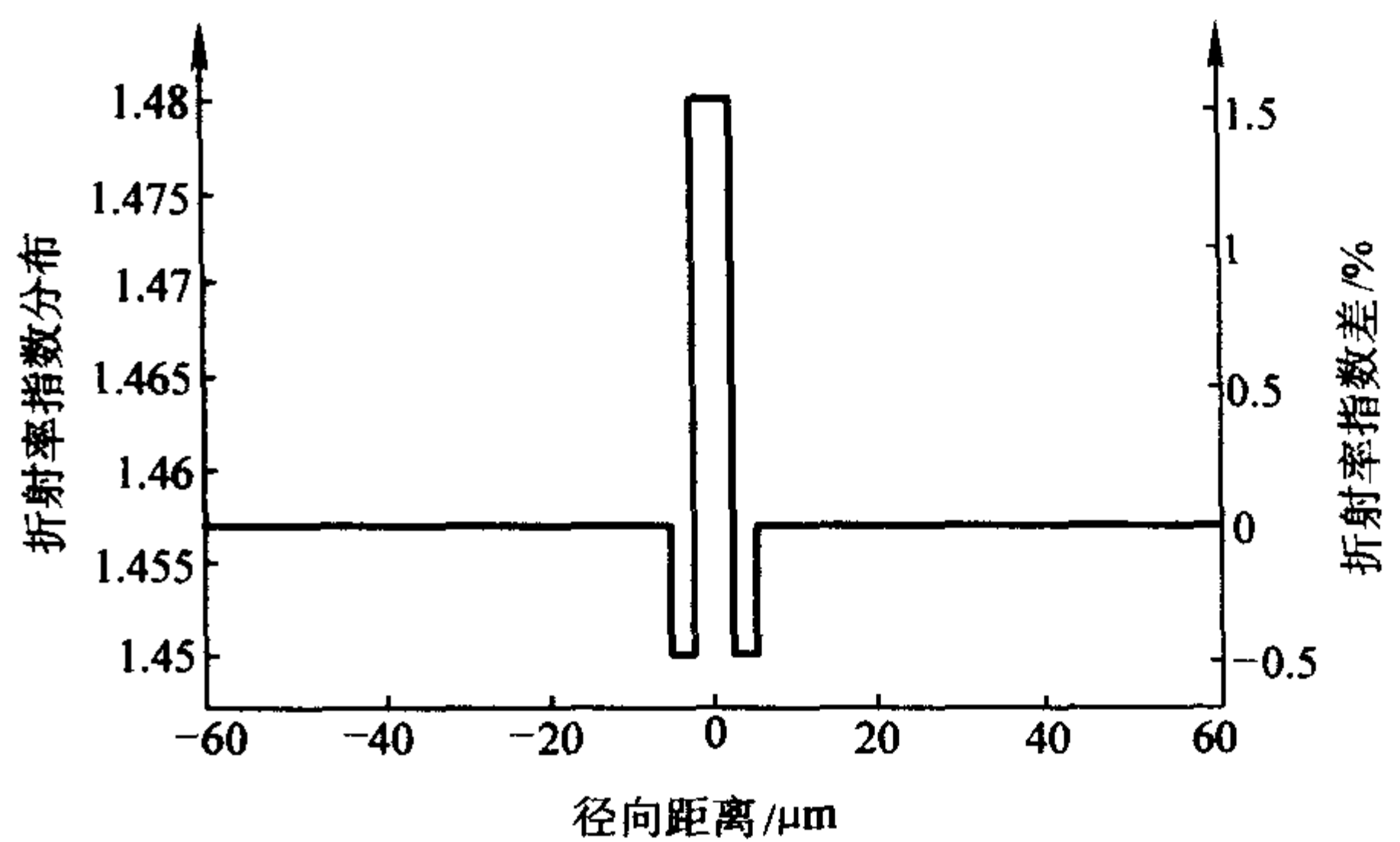


图 10.2-18 超强抗弯光纤折射率分布图

表 10.2-9 超强抗弯光纤折射率剖面结构参数

|                     |         |                      |      |
|---------------------|---------|----------------------|------|
| 纤芯绝对折射率             | 1.48    | 芯半径/ $\mu\text{m}$   | 2.5  |
| 下凹环绝对折射率            | 1.45    | 下凹环厚度/ $\mu\text{m}$ | 2.5  |
| 包层折射率               | 1.457 1 | 包层厚度/ $\mu\text{m}$  | 57.5 |
| 裸纤直径/ $\mu\text{m}$ | 125     | 涂层直径/ $\mu\text{m}$  | 250  |

这种光纤在  $1.55\ \mu\text{m}$  波长的模场直径仅为  $5\ \mu\text{m}$ , 比一般的抗弯光纤的模场直径还要小  $1.5\ \mu\text{m}$  左右。光纤的宏弯损耗为  $2.26\ \text{E}-03\ \text{dB}$  ( $2.5\ \text{mm}$  半径, 15 圈,  $1.625\ \mu\text{m}$  波长/非标准条件), 微弯损耗为  $6.08\ \text{E}-03\ \text{dB/km}$ 。在实际制作的光纤中, 宏弯损耗采用标准测试方法也根本测试不到衰减变化。

### 6.2 特种截止光纤

特种截止类型的光纤主要是设计出极低的弯曲损耗和准确的截止波长, 对于器件应用的光纤同时要兼顾熔接损耗。以  $980\ \text{nm}$  光纤为例 ( $980\ \text{nm}$  光纤为  $980\ \text{nm}$  波长的泵激光耦合专用光纤, 其截止波长小于  $980\ \text{nm}$ , 与单模光纤的熔接损耗小), 首先必须选择好纤芯折射率和芯径来确保弯曲损耗和截止波长, 但是这时由于模场直径过小会导致与 G.652 光纤的熔接损耗过大, 解决的办法是在熔接时采用扩模场技术, 即增大放电功率与时间, 使光纤纤芯及周围的掺杂物发生浓度扩散, 形成新的折射率结构从而扩大模场直径。下面给出一个典型的  $980\ \text{nm}$  光纤折射率分布图 (见图 10.2-19)。

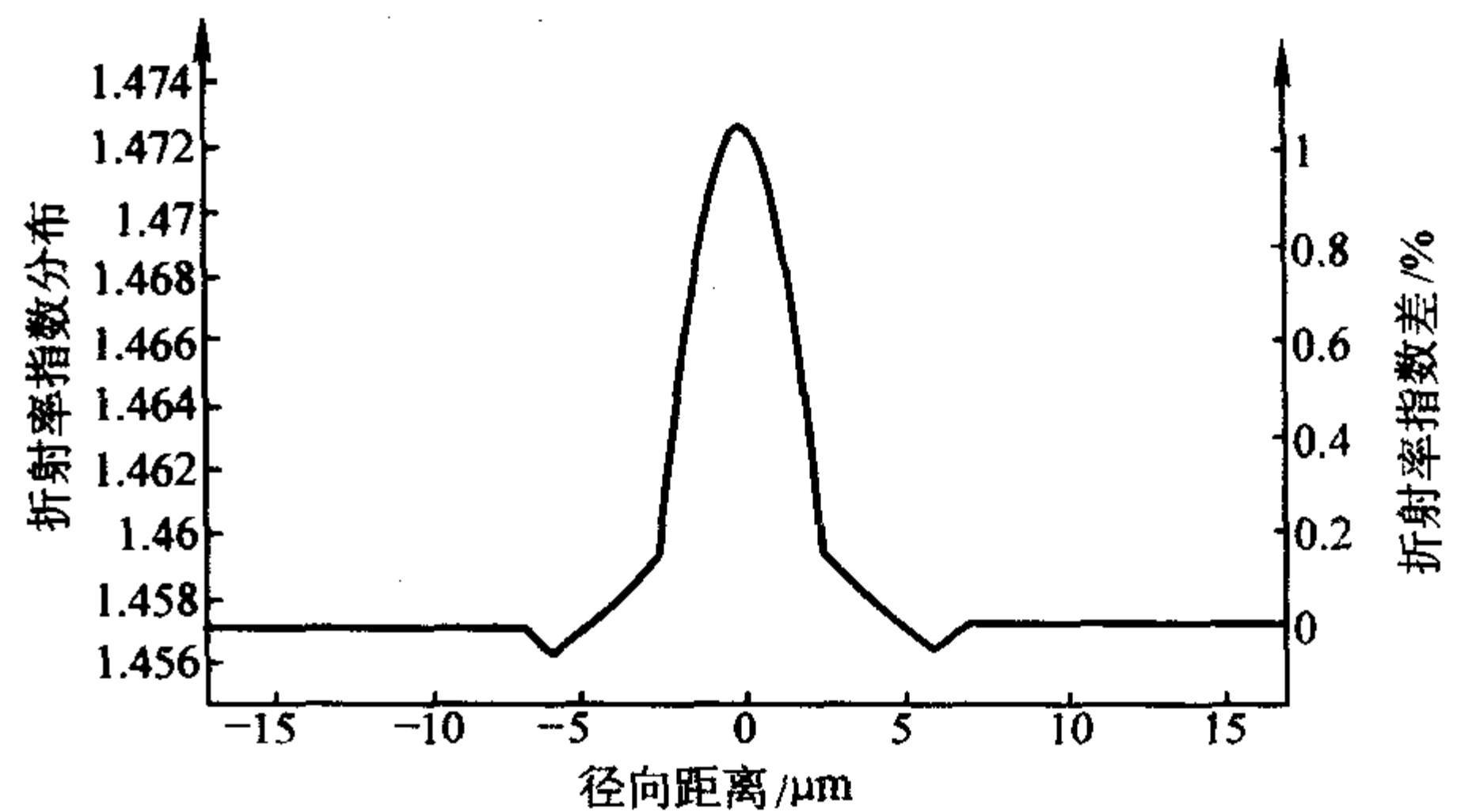


图 10.2-19  $980\ \text{nm}$  光纤折射率分布图

$980\ \text{nm}$  光纤折射率分布结构比较复杂, 其具体参数说明略。 $980\ \text{nm}$  光纤的主要技术要点是通过在纤芯周围掺磷和氟, 以增加熔接时的掺杂物扩散速度, 从而迅速改变光纤折射率剖面结构。图 10.2-20 绘制出了  $980\ \text{nm}$  光纤在扩散前后的折射率分布情况。

设计目标是放电功率不变时, 放电时间在  $10\ 000\ \text{ms}$  内, 纤芯折射率下降一半以上, 有效芯径扩大到  $7\ \mu\text{m}$  左右, 同时保证折射率剖面指数小于 1, 以更好地扩大模场直径, 这



时模场直径可以达到  $9\text{ }\mu\text{m}$  以上, 熔接损耗小于  $0.1\text{ dB}$ 。但同时截止波长也会变大, 经计算将扩大  $35\text{ nm}$  左右, 好在这段光纤的长度(毫米级)非常短, 其模式变化影响可以忽略, 当然最好是将光纤截止波长设计在  $945\text{ nm}$  以下。

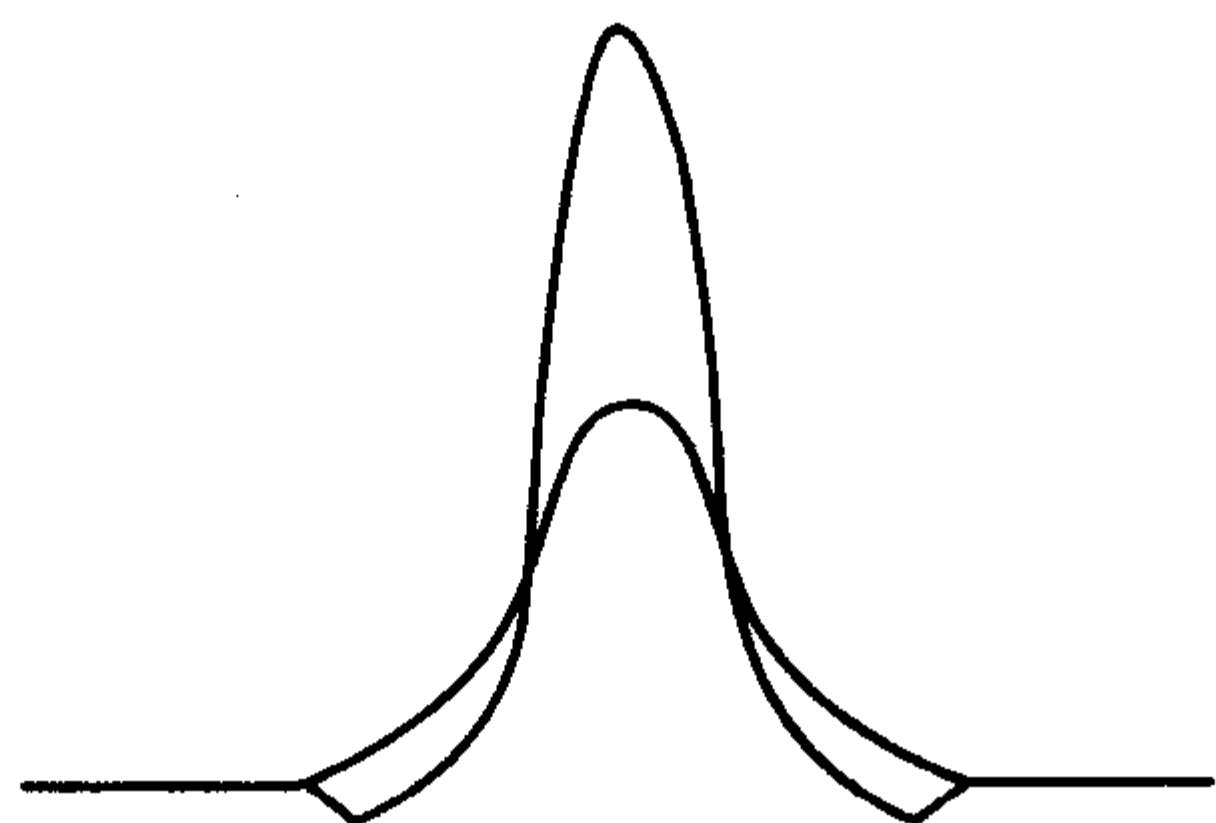


图 10.2-20 980 nm 光纤扩散前后折射率分布图

## 7 多模光纤的设计

随着因特网业务的高速发展, 信息社会对带宽的需求与日俱增, 为了充分利用光纤的巨大带宽, 核心网普遍采用密集波分复用 (Dense Wave Division Multiplexing, DWDM) 技术来提高传输容量。为了解决接入网的低带宽连接造成的网络传输瓶颈问题,  $10\text{ Gbit/s}$  以太网技术应运而生, 它解决了低带宽接入、高带宽传输的接入网的瓶颈问题, 兼容现有局域网技术, 减少网络复杂性。同时, 新型廉价的垂直面发射激光器 (Vertical Cavity Surface Emitting Laser, VCSEL)、以及收发模块的开发和应用, 将大大降低网络的建设成本。为了顺应新型接入网对多模光纤的高带宽要求, 各大光纤制造商都推出了新一代多模光纤。新一代多模光纤是  $850\text{ nm}$  窗口带宽获得优化的  $50/125\text{ }\mu\text{m}$  多模光纤。

众所周知, 光脉冲在光纤中传输的过程中, 由于受到光纤材料色散、波导色散、模间色散等因素的影响, 脉冲产生延迟畸变, 脉冲波形发生展宽, 导致多模光纤的传输带宽降低, 以及传输系统性能下降。常见的多模光纤折射率分布, 如图 10.2-21 和图 10.2-22 所示。图 10.2-22 为内包层下凹型。

多模光纤, 该下凹内包层除能降低弯曲损耗外, 还能够提高光纤的数值孔径, 从而可以降低光纤的四氯化锗的掺杂量, 有效地降低多模光纤的衰减。

具有折射率剖面指数  $g$  分布的梯度型光纤的折射率分布可以表示为

$$n(r) = n_1 [1 - 2\Delta (r/a)^g]^{0.5} \quad (0 \leq r \leq a) \quad (10.2-15)$$

$$n(r) = n_2 \quad (a \leq r \leq b) \quad (10.2-16)$$

式中,  $r$  为离光纤纤芯圆心的距离;  $a$  为纤芯半径;  $b$  为光纤包层半径;  $n_1$  为纤芯折射率;  $n_2$  包层折射率;  $\Delta$  为光纤纤芯与包层的相对折射率差。

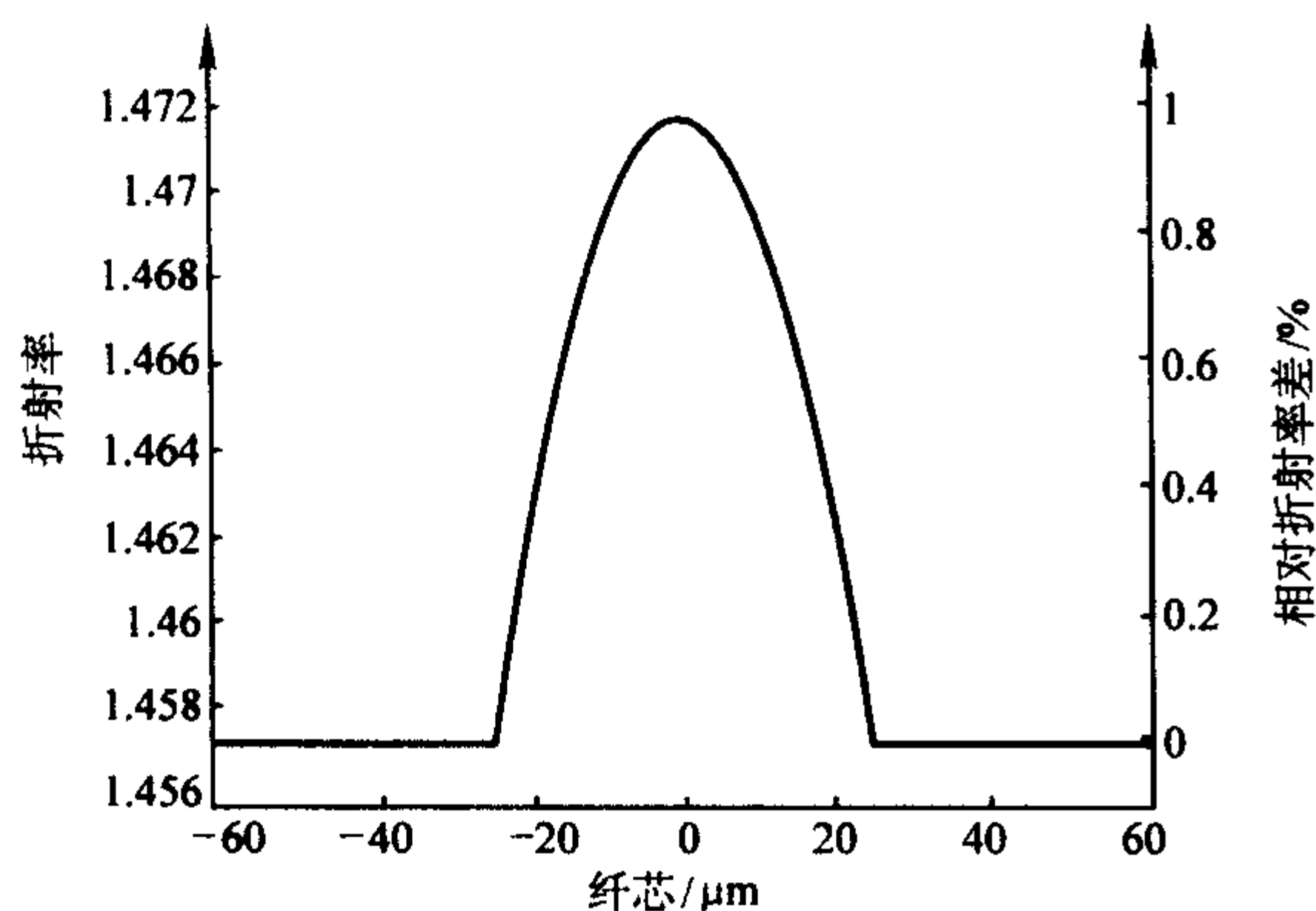


图 10.2-21  $50/125\text{ }\mu\text{m}$  多模光纤折射率分布图

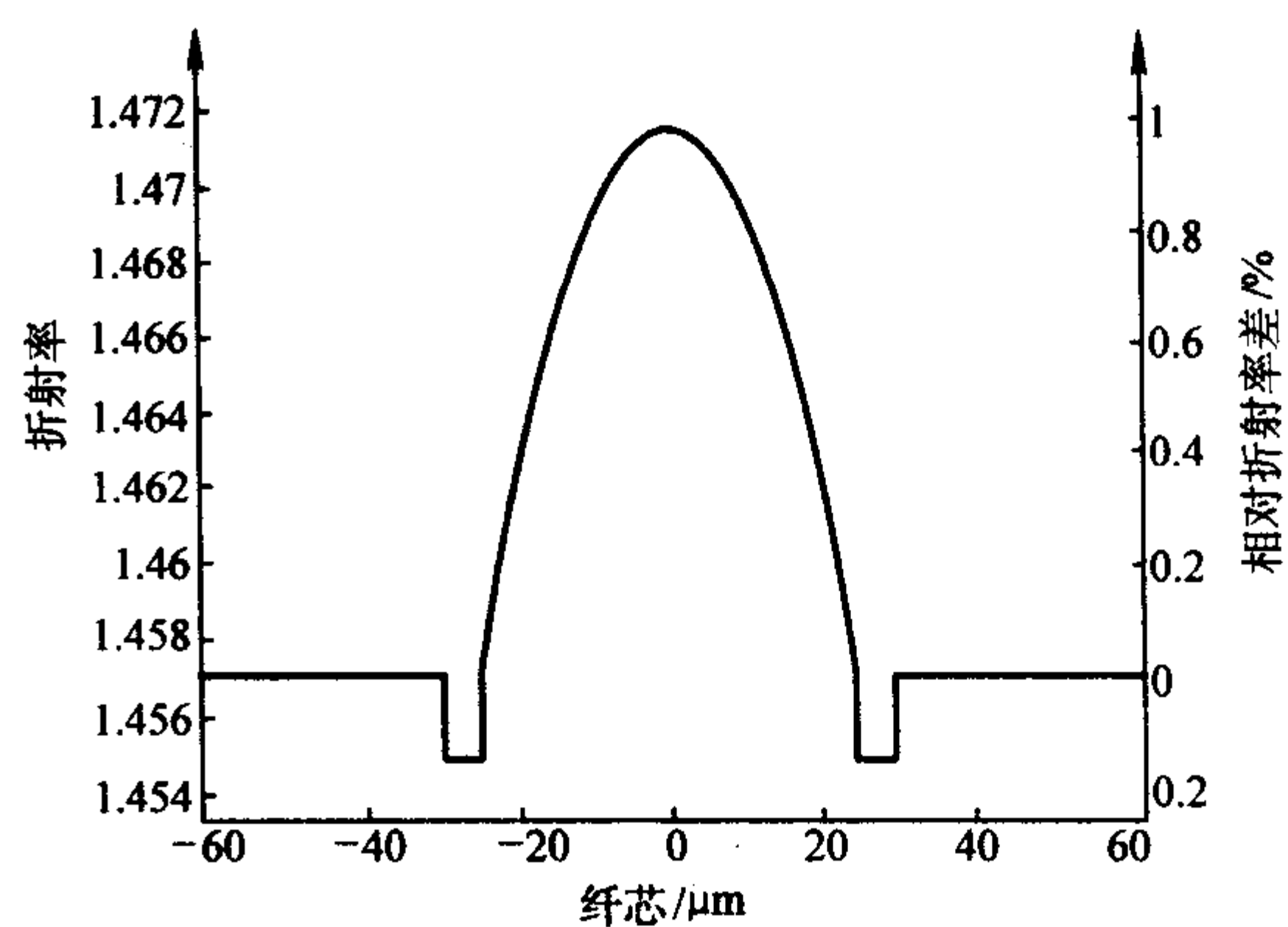


图 10.2-22 内包层下凹型  $50/125\text{ }\mu\text{m}$  多模光纤折射率分布图

在多模光纤中, 模间色散是决定带宽的最主要因素, 因此通过优化多模光纤折射率分布 (Refractive Index Profile, RIP) 的折射率分布指数  $g$ , 可以降低多模光纤的模间色散, 提高多模光纤的传输带宽。多模光纤折射率指数  $g$  直接影响多模光纤的模式带宽, 从图 10.2-23 可以看出  $50/125\text{ }\mu\text{m}$  多模光纤在  $850\text{ nm}$  工作波长窗口的带宽随  $g$  的变化情况, 在最优  $g_{\text{opt}} = 2.18$  下获得最大模式带宽  $BW = 11.5\text{ GHz}\cdot\text{km}$ , 当  $g$  接近最优值时, 模式带宽对折射率指数  $g$  极其敏感,  $g$  偏离  $g_{\text{opt}} 1\%$ , 模式带宽迅速下降一个数量级。

在不同的工作波长下,  $50/125\text{ }\mu\text{m}$  多模光纤的最优折射率分布指数  $g$  是不同的, 随着波长的增大, 最优折射率分布指数  $g_{\text{opt}}$  往较小值的方向移动, 如图 10.2-24 所示。

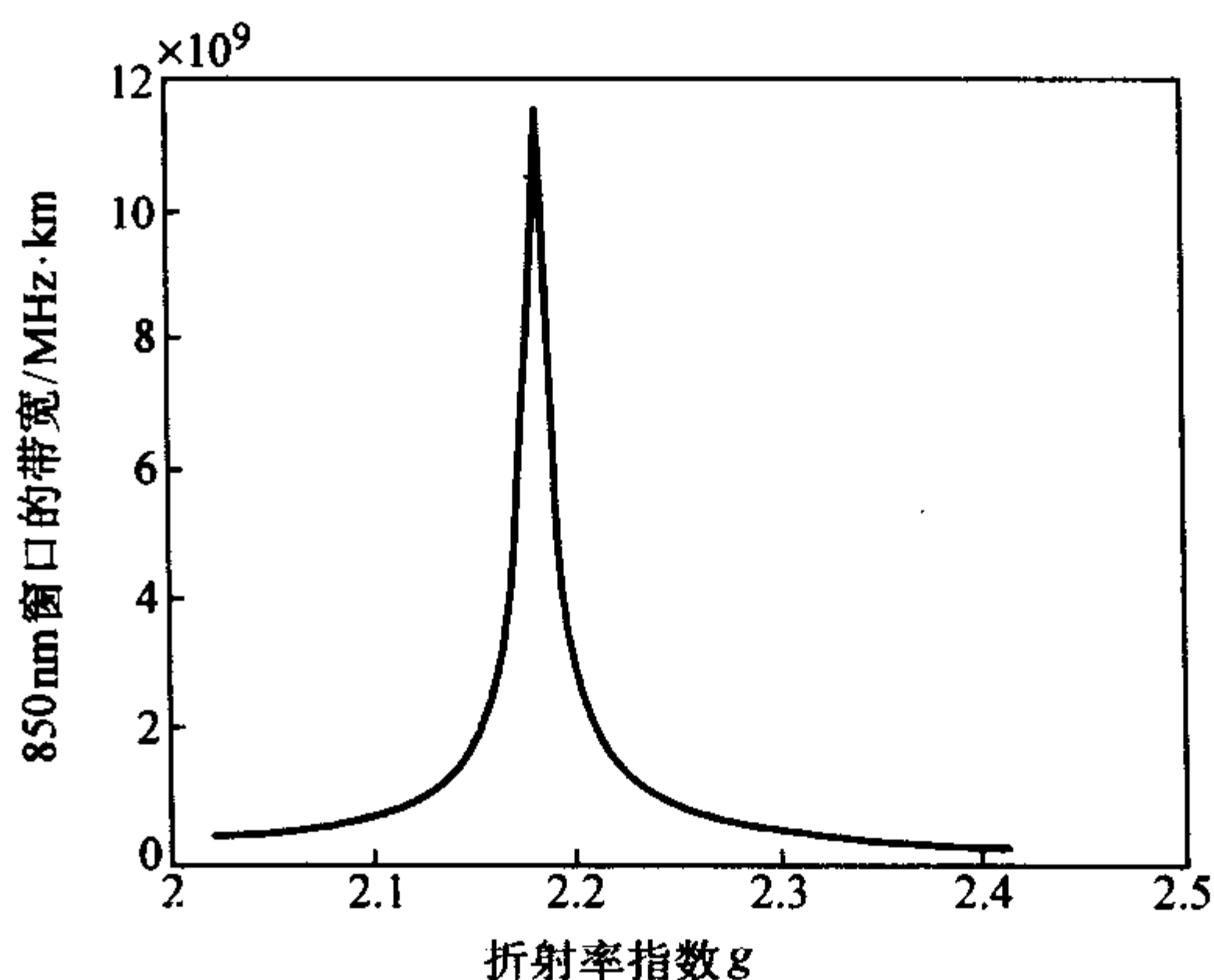


图 10.2-23 在  $850\text{ nm}$  工作波长下,  $50/125\text{ }\mu\text{m}$  多模光纤带宽与折射率指数的关系

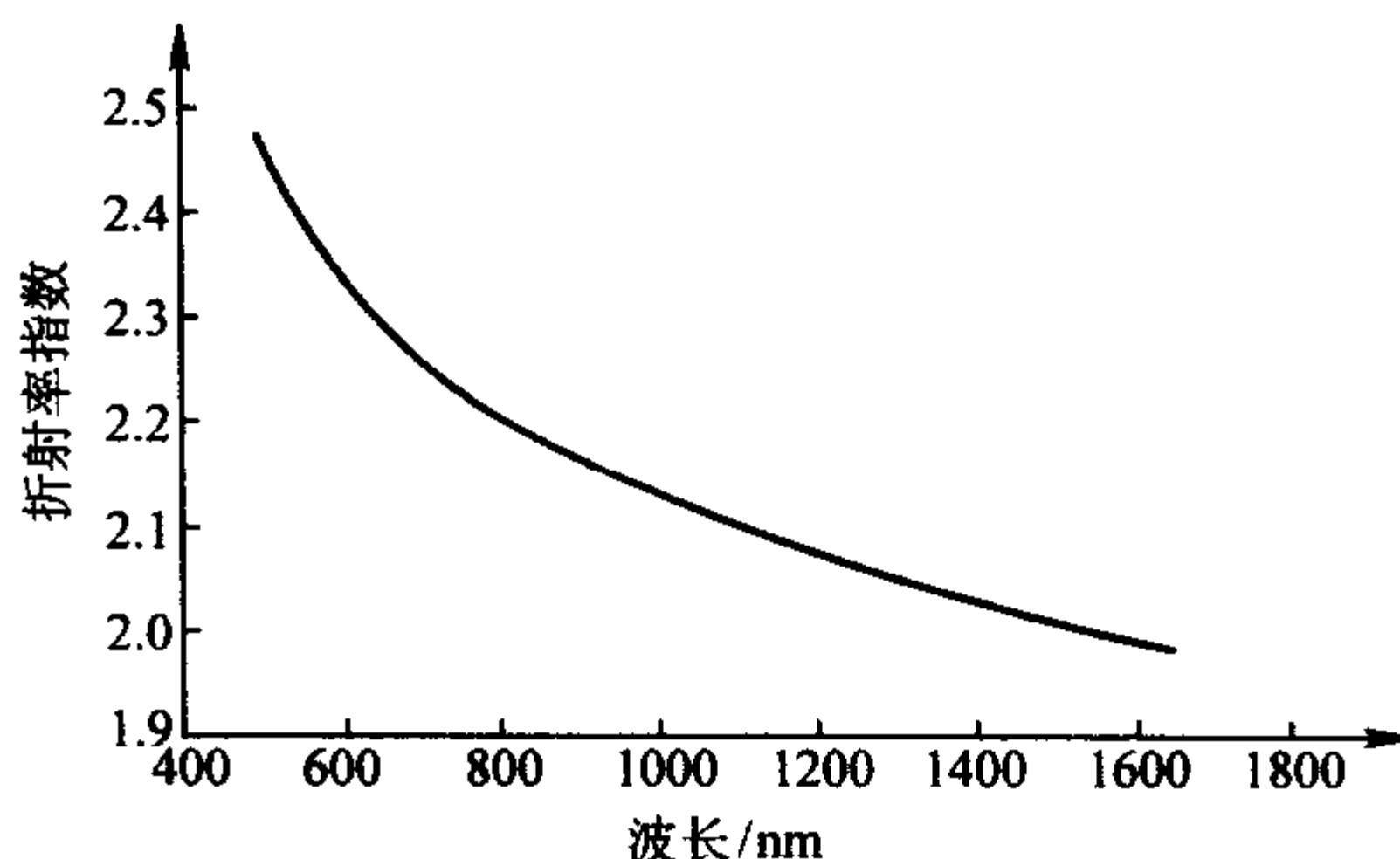


图 10.2-24  $50/125\text{ }\mu\text{m}$  多模光纤最优折射率分布指数随波长的变化关系

在短波长  $850\text{ nm}$  区域, 材料色散起主导作用, 波导色散和剖面色散影响较小; 在长波长  $1300\text{ nm}$  区域, 材料色散小到为零, 波导色散和剖面色散对总波长色散影响较大, 图



10.2-25 绘出了波长 - 剖面参数 - 带宽的特性曲线。从图 10.2-25 可以看出, 对于 50/125  $\mu\text{m}$  多模光纤在工作波长为 850 nm 时, 最优  $g_{\text{opt}} = 2.18$ , 而工作波长为 1 300 nm 时, 最优  $g_{\text{opt}} = 2.03$ 。

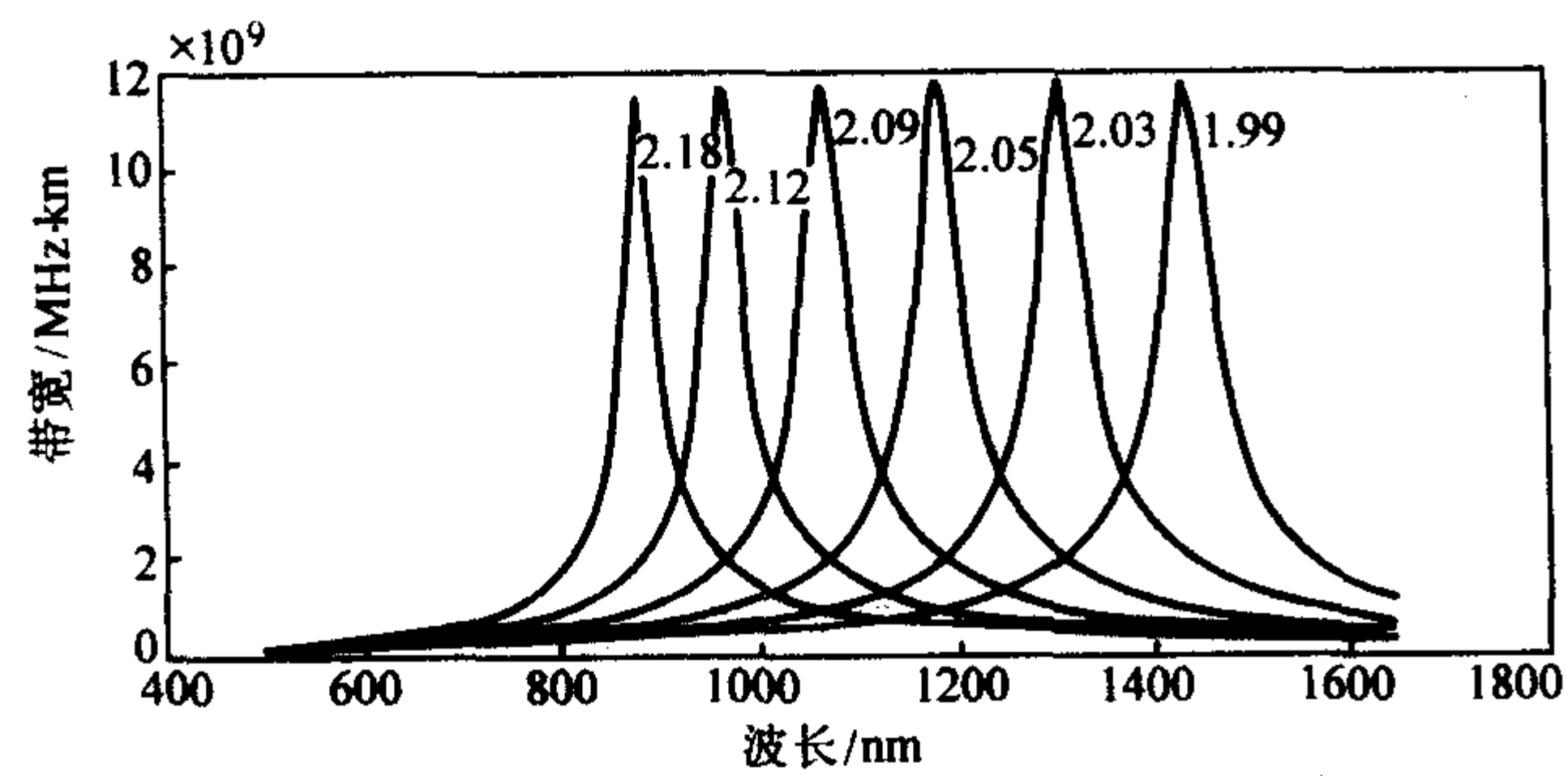


图 10.2-25 50/125  $\mu\text{m}$  多模光纤最优折射率分布指数与波长的函数关系

新一代多模光纤不仅要求在波导结构的设计方面获得接近理想的折射率分布图形, 而且需要严格控制预制棒折射率剖面中心完好的抛物线分布, 在成棒熔缩过程中需要消除冒尖和凹陷等缺陷。新一代多模光纤的主要特点如下: 这种光纤是一种工作波长为 850 nm 的新型 50/125  $\mu\text{m}$  渐变型 (GI) 多模光纤。不同于传统 50/125  $\mu\text{m}$  光纤纤芯的梯度折射率分布, 它将带宽的正态分布曲线峰值从 980 nm 转移到 850 nm 处。带宽曲线峰值居中是为了它能够覆盖 850 nm 和 1 300 nm 两个窗口, 因为所有的电子器件已习惯使用 850 nm 或 1 300 nm 的光源。配用 850 nm VCSEL 光源, 新型 50/125  $\mu\text{m}$  光纤的“激

光器带宽”为 2 000 MHz·km, 可以支持 10 Gbit/s 以太网单通道传输 300 m。由于用“激光器带宽”代替了传统的“模带宽”, 对相应参数的测量也从传统的“满注入法 (Overfilled Launch, OFL)”改成了差分模时延 (Differential Mode Delay, DMD) 测试。在 850 nm 波长下, 差分模时延 (DMD) 满足表 10.2-10 中任意模板即可。

表 10.2-10 DMD 测试模板标准

| 模板号 | 内模板 (半径: 5 ~ 18 $\mu\text{m}$ )<br>850 nm DMD/ps·m <sup>-1</sup> | 外模板 (半径: 0 ~ 23 $\mu\text{m}$ )<br>850 nm DMD/ps·m <sup>-1</sup> |
|-----|--|--|
| 1   | ≤0.33  | ≤0.33  |
| 2   | ≤0.27  | ≤0.35  |
| 3   | ≤0.26  | ≤0.40  |
| 4   | ≤0.25  | ≤0.50  |
| 5   | ≤0.24  | ≤0.60  |
| 6   | ≤0.23  | ≤0.70  |

综上所述, 在进行多模光纤的设计与制造时, 不仅要求设计出接近抛物线分布 ( $g = 2$ ) 的纤芯折射率分布结构, 降低模式色散, 提高多模光纤的带宽; 而且内包层结构的下凹设计对光纤的弯曲损耗和有效数值孔径均有贡献, 从而可以降低光纤沉积过程中的四氯化锗的掺杂量, 有效地降低多模光纤的衰减; 在进行新一代多模光纤的制造过程中, 除了沉积工艺的严格控制外, 还需要严格控制成棒熔缩工艺, 消除折射率剖面中心的凹陷与冒尖。

编写: 赵梓森 (武汉邮电科学研究院)  
李诗愈 (烽火通信科技股份有限公司)



# 第3章 光纤原材料

## 1 光纤材料概述

按不同要求光纤有多种分类方法。以折射率分布形式分类,有阶跃折射率分布光纤、渐变折射率分布光纤、三角形折射率分布光纤和W形折射率分布光纤;以传输模式分类,有单模光纤和多模光纤;以传输的光波长范围分类,有短波长光纤(0.8~0.9 μm)、长波长光纤(1.1~1.8 μm)和超长波长光纤(2~35 μm);以光纤形状分类,一般是实芯圆柱形光纤;以制造方法分类,有双坩埚光纤、化学气相沉积光纤和溶胶—凝胶光纤;以应用范畴分类,有信息传输用光纤、能量传输用光纤、成像传输用光纤和传感器用光纤等;以组成光纤材料的不同而分为下述几种光纤。

1) 石英玻璃光纤 石英系光纤是以SiO<sub>2</sub>为主的石英玻璃制成的,是目前广泛使用的通信光纤。

2) 多组份玻璃光纤 用坩埚熔融法制作的多组分玻璃纤维是由多种金属氧化物构成,因其成分数量多,可在很大范围内控制芯、包半径比,折射率比。

3) 塑料包层光纤 又称聚合物包层光纤,是由石英玻璃芯或玻璃芯和塑料包层构成的,具有粗芯径和较大数值孔径的阶跃折射率多模光纤。常用的塑料包层有:硅树脂、硅酮橡胶等有机硅树脂,橡胶材料和氟化乙丙烯之类塑料。为了提高光纤的机械强度,还可以在塑料包层光纤外加一层如尼龙、聚乙烯等材料的护套。

4) 全塑料光纤 全塑料光纤是一种利用界面凝胶或者熔融挤压制作的多模光纤,其芯和包层都是由塑料组成。材料的组合通常有:聚苯乙烯作芯,聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作包层;PMMA作芯,氟塑料为包层;重氢PMMA为芯,氢树脂为包层等。

5) 卤化物或硫化物光纤 卤化物或硫化物光纤主要分为两大类:晶体型和玻璃型。晶体型红外纤维材料又包括单晶型和多晶型两大类,目前使用的主要是卤化物材料;其材料玻璃型红外纤维材料主要有重金属氧化物、硫属化合物和卤化物材料,后者以氟化物玻璃光纤特性最好,理论上氟化物玻璃光纤具有最低的损耗。

6) 光子晶体光纤 光子晶体光纤(Photonic Crystal Fiber, PCF)是一种由单一介质构成(通常为熔融硅或聚合物)、并由在二维方向上紧密排列(通常为周期性六角形)而在第三维方向(光纤的轴向)基本保持不变的波长量级的空气孔构成微结构包层的新型光纤。由于包层中特殊的空气孔结构,光子晶体光纤又称为微结构光纤(Microstructured Optical Fiber, MOF)或多孔光纤。

上述光纤中,石英玻璃光纤在通信领域应用最广、制造技术最成熟,并成为信息传输的重要介质。作为光导纤维,石英玻璃光纤的出现促使光纤通信技术快速的发展,成为现代信息社会重要的基石。现在,通信行业人士普遍将石英玻璃光纤简称为光纤。本章将重点介绍石英玻璃光纤。

## 2 光纤材料对光纤特性的影响

众所周知,材料是制造优质光纤的基础。为了满足光纤通信对光纤特性的要求,光纤材料本身的特性是极其重要的。光纤特性包括:几何特性、传输特性、力学特性和环境特性等,而作为光纤通信的传输介质,光纤最重要的特性是光传输特性。光纤的光传输特性具体指的是衰减、色散等特性。

## 2.1 材料对光纤衰减的影响

光纤的衰减包括本征损耗与非本征损耗。本征损耗包括瑞利散射损耗、紫外和红外吸收损耗。这些衰减均与通信所用的波长有关,工作波长不同,其衰减变化甚大。其中瑞利散射也与材料本身有关,如玻璃材料存在着密度和浓度的微小随机起伏(接近1/10波长或更小)会引起散射。对于纯二氧化硅,瑞利散射系数具有固定值。增加光纤纤芯折射率的掺杂物则增加玻璃的密度和浓度起伏,相对于纯二氧化硅光纤的折射率Δ越高,瑞利散射损耗越高。近来证据表明,对于掺入Ge的阶跃型单模光纤,其瑞利散射损耗估算公式如下

$$A(\mu\text{m}^4 \cdot \text{dB/km}) = 0.75 + 0.96\Delta + (\%) \quad (10.3-1)$$

非本征损耗主要是包括因光纤波导结构的随机变化、光纤宏微观弯曲和杂质吸收等引起损耗。造成这类光纤损耗的因素主要与光纤制造工艺和光纤原材料有直接的关系,包括制造时的工艺技术条件、原材料组分及纯度等。

本征损耗是光纤固有的损耗值,仅与光纤组分的属性和特性有关,这一损耗是决定光纤能达到的最低损耗的理论极限。而杂质损耗和工艺造成的损耗则带有极大的人为性,自然成为人们注意的重点。

1) 原材料对损耗的影响 影响光纤的本征损耗最大的因素是石英玻璃的折射率。为了得到不同折射率分布,石英玻璃光纤使用主要原材料除SiCl<sub>4</sub>外,还掺入BBr<sub>3</sub>(或BCl<sub>3</sub>)和CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、SF<sub>6</sub>等氟化物,使折射率减小;掺入GeCl<sub>4</sub>、POCl<sub>3</sub>、AlCl<sub>3</sub>、TiCl<sub>4</sub>等使折射率增大,如图10.3-1所示。

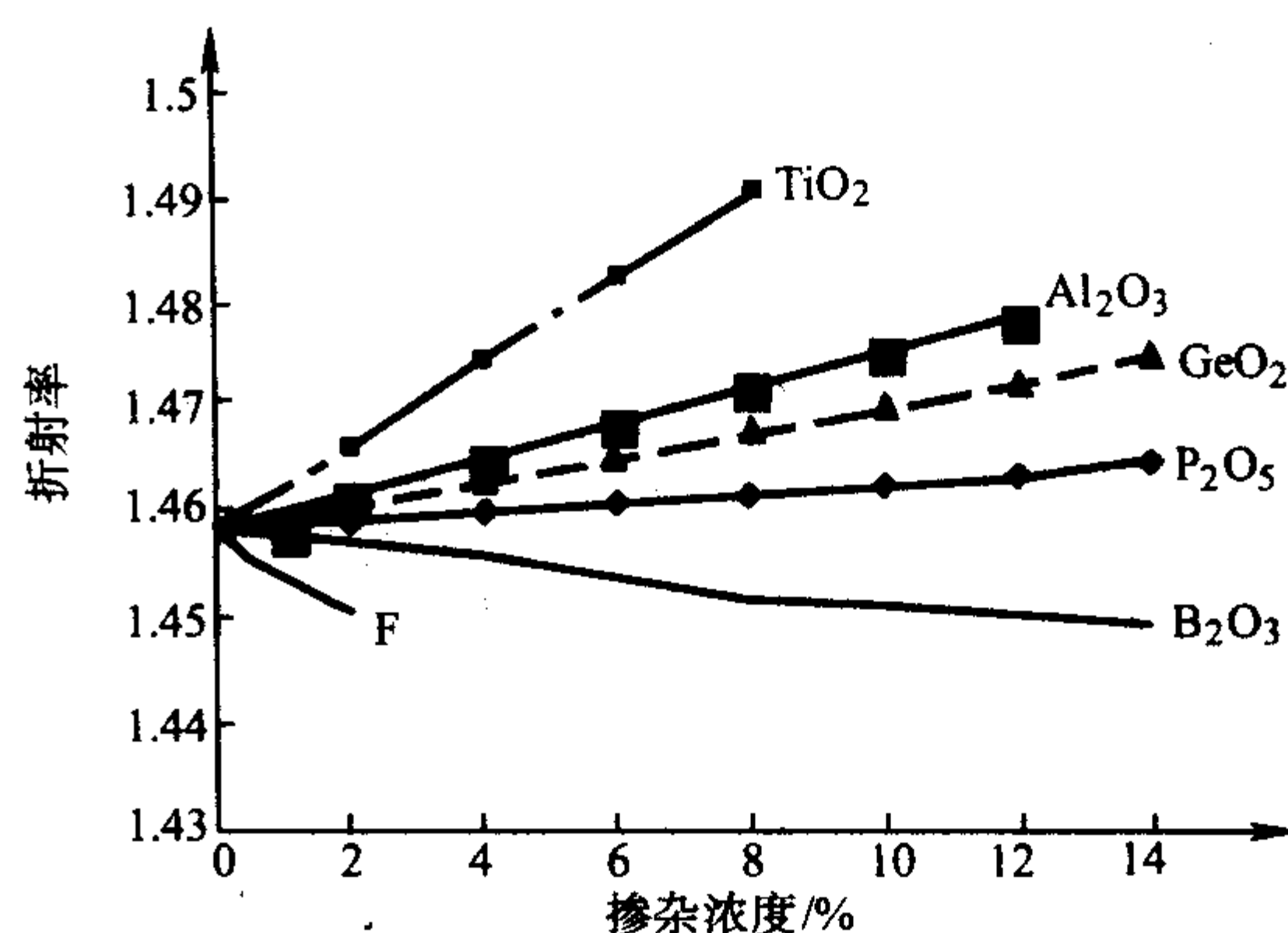


图 10.3-1 折射率与掺杂浓度的关系

而且掺杂剂不仅可修正石英玻璃光纤的折射率指数,还能改变低损耗波长区。

在低损耗波长区,由于受到氢氧根吸收的第一次谐波(1ν)(1.39 μm)和第二次谐波(2ν)(0.95 μm)的影响,可将低损耗区划分为0.8~0.9 μm的第一个“窗口”;1.28~1.325 μm的第二个“窗口”;1.530~1.565 μm的第三个“窗口”。掺杂石英玻璃光纤的红外吸收波长的起点,在不同情况下有所改变,这与掺杂剂、掺杂剂浓度和OH<sup>-</sup>浓度有关。如红外吸收起点,纯SiO<sub>2</sub>是1.6 μm,它的基本振动和谐波出现多个吸收峰,一直影响到2 μm以上的波长范围,因而认为在更长的波长区不存在石英玻璃光纤的低损耗区。



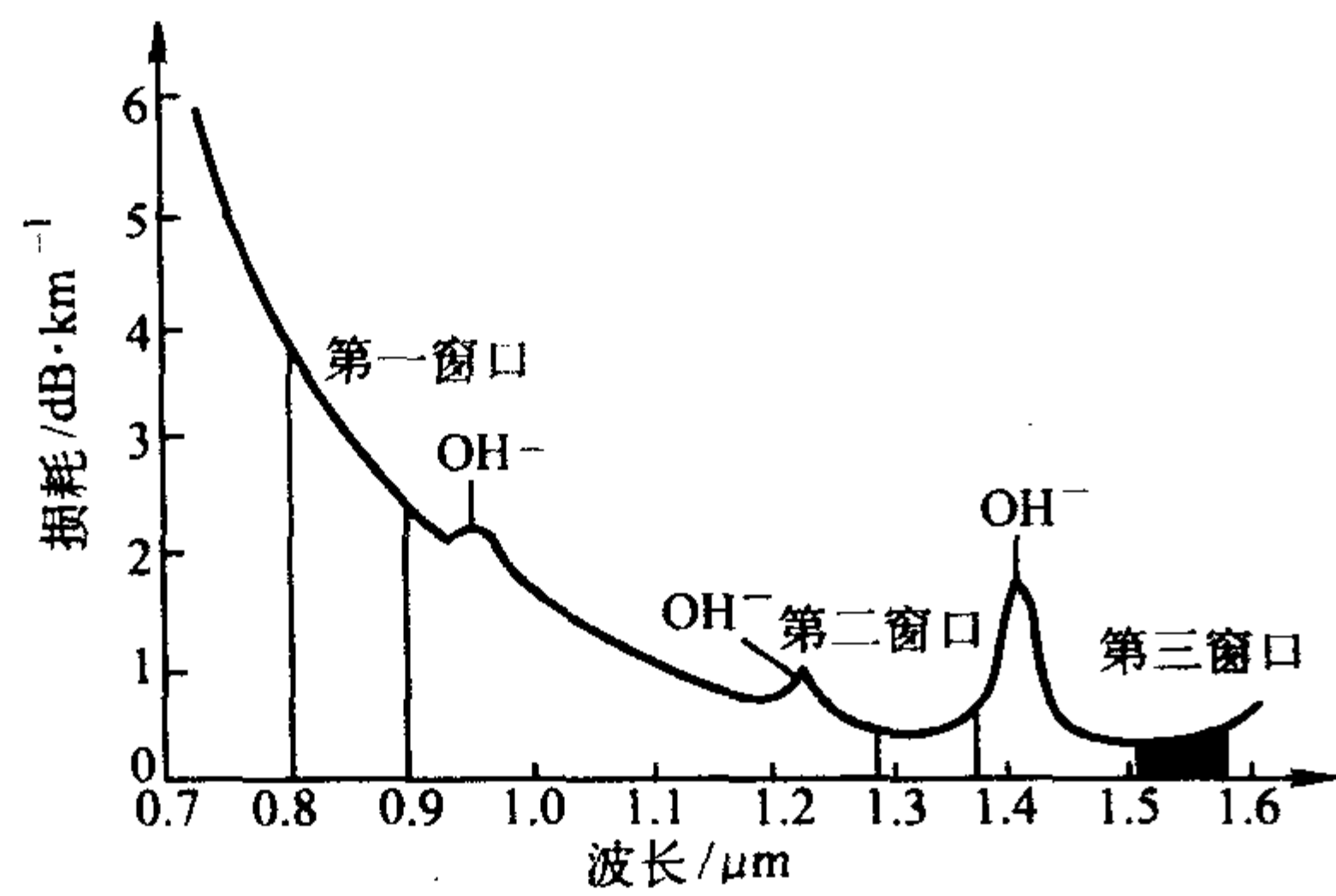


图 10.3-2 石英光纤的低损耗窗口

石英玻璃光纤制作过程中通常掺杂  $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、F 或  $\text{B}_2\text{O}_3$  等，掺杂剂种类的不同，光纤吸收峰值的位置有所变动。因为 B—O、P—O、Si—O、Ge—O 和 Si—F 键的基本振动波长分别是  $7.4\text{ }\mu\text{m}$ 、 $8.0\text{ }\mu\text{m}$ 、 $9.1\text{ }\mu\text{m}$ 、 $11.4\text{ }\mu\text{m}$  和  $13.8\text{ }\mu\text{m}$ ；其中重元素发生的吸收出现在更长的波长区，因此掺入  $\text{GeO}_2$  的比纯  $\text{SiO}_2$  玻璃的红外吸收损耗小，掺  $\text{P}_2\text{O}_5$  由于 P=O 的基本振动，还有 P—O—P、O—P=O 和 P—OH 振动引起的吸收峰，所以掺  $\text{P}_2\text{O}_5$  的  $\text{SiO}_2$  玻璃的红外吸收损耗比掺  $\text{GeO}_2$  的要高。而 B 是轻元素，红外吸收向短波长移动较大，引起的吸收给光纤  $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$  波长区带来很大影响，所以掺  $\text{B}_2\text{O}_3$  在长波长区就不容易得到低损耗光纤。而 Si—F 键基本振动波长长，使掺 F 光纤在  $1\sim 1.8\text{ }\mu\text{m}$  可得到低损耗。又因 F 不仅可以降低折射率，并且  $\text{F}^-$  和  $\text{O}^-$  离子半径相近，极性相近，有相同晶型结构，沉积界面平滑，无波导散射。而  $\text{B}_2\text{O}_3$  是三角形结构，与四面体机构有不同的结构形式，会产生不规则晶界，出现位移及缺陷而导致散射。因此  $\text{B}_2\text{O}_3$  不适于作长波长光纤的原材料，所以用含氟的原材料代替。

2) 材料中所含杂质对光纤衰减的影响 制造光纤所用的原材料中都不可避免的含带一些造成光纤衰减的物质（常称为有害杂质），这些有害杂质会增加光纤的吸收损耗。

有害杂质主要是指铁（Fe）、铜（Cu）、镍（Ni）、锰（Mn）、钴（Co）、铬（Cr）、钒（V）、铂（Pt）和氢氧根（ $\text{OH}^-$ ）等。

上述有害金属杂质大都为过渡元素，具有  $\alpha$  电子结构。当以离子形式在玻璃中存在时，这些离子变形性大，变价多。在光波的激励下容易振动，产生  $\alpha$  电子跃迁。由于消耗光能，因之吸收光，造成光的吸收损耗。其吸收波长从紫外波段的  $0.2\text{ }\mu\text{m}$  起，经过可见光波段（ $0.34\sim 0.78\text{ }\mu\text{m}$ ），一直到近红外的  $1.1\text{ }\mu\text{m}$  附近，当金属杂质含量为  $1\times 10^{-9}$  时，在  $0.8\text{ }\mu\text{m}$  以上的波长范围中，除铬、钒的影响较大外，其他均较小。光纤的有害杂质离子 Fe、Co、Ni、Cu、Mn、Cr、V、Pt 和  $\text{OH}^-$  等，大都来源于制造石英玻璃的原材料中，因此必须在合成石英玻璃之前除去它们。低衰减光纤要求总的杂质浓度必须小于百万分之一，而个别离子浓度低于亿分之一，甚至更小。

有害杂质含量与引起的吸收损耗间有一定的关系，这种关系列入表 10.3-1、表 10.3-2 和表 10.3-3 中。

表 10.3-1 光纤衰减为 10 dB/km 时所要求的杂质离子浓度

| 有害杂质名称          | $\text{Fe}^{2+}$ | $\text{Cu}^{2+}$ | $\text{Cr}^{2+}$ | $\text{V}^{5+}$ | $\text{Mn}^{3+}$ | $\text{Co}^{2+}$ | $\text{Ni}^{2+}$ | $\text{OH}^-$ |
|-----------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|---------------|
| 谐振峰值波长/nm       | 1 100            | 800              | 600              | 720             | 450              | 680              | 410              | 820           |
| 杂质含量/ $10^{-9}$ | > 30             | < 10             | < 20             | 8               | 420              | 410              | 350              | 30            |

表 10.3-2 光纤衰减为 5 dB/km 时所要求的杂质离子浓度

| 有害杂质名称          | $\text{Fe}^{2+}$ | $\text{Cu}^{2+}$ | $\text{Cr}^{3+}$ | $\text{V}^{5+}$ | $\text{Mn}^{3+}$ | $\text{Co}^{2+}$ | $\text{Ni}^{2+}$ |
|-----------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|
| 杂质浓度/ $10^{-9}$ | 5                | 13               | 5                | 25              | 25               | 0.5              | 5                |

表 10.3-3 光纤衰减为 1 dB/km 时所要求的杂质离子浓度

| 有害杂质名称           | 吸收峰处损耗 1dB/km 杂质的离子浓度 |
|------------------|-----------------------|
| $\text{OH}^-$    | $1.25\times 10^{-6}$  |
| $\text{Cu}^{2+}$ | $2.5\times 10^{-9}$   |
| $\text{Cr}^{3+}$ | $1.0\times 10^{-9}$   |
| $\text{Fe}^{2+}$ | $1.0\times 10^{-9}$   |

由上列各个表中可见，光纤衰减越低，对材料纯度要求越高。因此，要制造出低衰减光纤，首先要求的就是对原材料进行精细的提纯。同时，在合成玻璃和拉制光纤的全过程中谨慎地防止由于操作不当或环境不佳而引入的污染。

对吸收损耗影响最大的是氢氧根  $\text{OH}^-$ ， $\text{OH}^-$  有很大的变形性，易产生振动吸收，其影响程度和范围均很大。玻璃中如有  $-\text{Si}-\text{OH}$ ，基本振动产生的吸收峰值为  $2.73\text{ }\mu\text{m}$ ，它的二次谐波（2 $\nu$ ）吸收峰值为  $1.38\text{ }\mu\text{m}$ ，三次谐波（3 $\nu$ ）在  $0.95\text{ }\mu\text{m}$  附近，由这些引起的吸收损耗在红外区影响是严重的。并且  $\text{OH}^-$  还和石英玻璃的分子振动引起吸收叠加，影响更大，表 10.3-4 所列为石英玻璃中含水  $1\times 10^{-6}$  所引起的吸收损耗。

从表 10.3-4 中可以看出，石英玻璃光纤中如果含水  $1\times 10^{-6}$ ，在  $0.95\text{ }\mu\text{m}$  的吸收损耗为 1.0 dB/km，而在  $1\text{ }\mu\text{m}$  以上时，氢氧根引起的吸收损耗急剧增大，在  $1.38\text{ }\mu\text{m}$  处为 65 dB/km，对波长为  $1.0\sim 1.35\text{ }\mu\text{m}$  和  $1.45\sim 1.8\text{ }\mu\text{m}$  两个波段的吸收损耗影响最大。由此可知，要制作低损耗的光纤，必须彻底除去玻璃中的水分。

表 10.3-4 玻璃中含有  $1\times 10^{-6}$  水而引起的吸收损耗和波长的关系

| 波长/ $\mu\text{m}$ | 振动频率                                     | 衰减/dB·km <sup>-1</sup> |
|-------------------|--|------------------------|
| 0.95              | 3 $\nu\text{OH}^-$                       | 1.0                    |
| 1.13              | 2 $\nu\text{SiO}_2$ + 2 $\nu\text{OH}^-$ | 0.11                   |
| 1.24              | $\nu\text{SiO}_2$ + 2 $\nu\text{OH}^-$   | 2.8                    |
| 1.38              | 2 $\nu\text{OH}^-$                       | 65.0                   |
| 1.90              | 2 $\nu\text{OH}^-$ + $\nu\text{OH}^-$    | 10.0                   |
| 2.22              | $\nu\text{SiO}_2$ + $\nu\text{OH}^-$     | 260.0                  |
| 2.73              | $\nu\text{OH}^-$                         | 1 000.0                |

## 2.2 材料和传输带宽的关系

光通过光纤时，受光纤带宽的限制，光脉冲不仅光强度减小，而且光脉冲的宽度在时域中展宽。展宽的大小与模畸变和光纤的色散有关，如果色散太大，那么展宽的脉冲将会彼此重叠发生干扰，导致光纤传输系统产生高的误码率。色散与模色散、材料色散和波导色散有关。在多模光纤中是引起模畸变的模色散起主导作用，模色散大于材料色散。但



是，当折射率分布达到理想状态时，模色散的影响减弱，材料色散的影响起主要作用。因为只传输一个模式，所以不存在模色散，这样在单模光纤中材料色散则起决定性作用。

光纤对各种频率的光呈现不同的折射率，因此光的传播速度不同形成了色散，而折射率的大小决定于材料，所以称作材料色散。在化学气相沉积制作石英光纤的工艺中，由于掺杂材料不同，折射率是变化的，引起的色散大小也各不相同，所以材料色散的大小要随光纤原材料的种类和掺杂剂量而变化。纯石英玻璃和掺杂石英材料色散随光波长增大而降低，达到一定波长后材料色散会降到零，波长继续增大时，材料色散改变符号，反向增大。纯石英玻璃（SiO<sub>2</sub>）的零色散波长为 λ<sub>0</sub> = 1.27 μm，在掺杂的石英玻璃中，当掺 GeO<sub>2</sub> 时，零色散波长 λ<sub>0</sub> 的长度随 GeO<sub>2</sub> 浓度的增加向长波长一侧移动。在掺 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 时，零色散波长 λ<sub>0</sub> 向短波长一侧移动。

利用材料色散与波导色散的这种可调性，通过调整光纤结构，使波导色散去抵消材料色散，从而减轻材料色散的影响，甚至可使光纤在长波长区的某一点上两种色散完全抵消。利用这一波长就可以实现极宽频带的通信，如对于常规 G.652 非色散位移光纤，在 C 波段（1 530 ~ 1 565）nm 和 L 波段（1 565 ~ 1 625）nm 的色散较大，一般为（17 ~ 22）ps/（nm·km）。在开通高速率系统如 10 Gbit/s WDM 系统时，可采用色散补偿光纤（Dispersion Compensating Fiber, DCF）来进行色散补偿，使整个线路上 1 550 nm 处的色散大大减小，使 G.652 光纤既可满足单通道 10 Gbit/s 的 TDM 信号，又可满足 10 Gbit/s 的密集波分复用（Dense Wave Division Multiplexing, DWDM）的传输要求。但 DCF 同时引入较大的衰减。为解决这一问题，在制作光纤时，通过调整光纤的折射率分布，如通过改变 GeO<sub>2</sub> 的掺杂浓度和波导结构使零色散波长 λ<sub>0</sub> 移入 1.3 ~ 1.6 μm 范围内任何点，也可使光纤在 1 550 nm 窗口工作波长区具有合理的较低的色散，足以支持 10 Gbit/s 的长距离传输而无须色散补偿，从而节省了色散补偿器及其附加光放大器的成本；同时，其色散值又可以保持非零特性，具有一个起码的最小数值，足以抑制非线性影响，适宜开通多波长的 WDM 系统，这就是 G.655 光纤。目前第二代的 G.655 光纤——大有效面积的光纤和小色散斜率光纤也已经大规模应用，前者具有较大的有效面积，可以更有效地克服光纤非线性的影响；后者具有更合理的色散规范值，简化了色散补偿，更适合于 L 波段的应用。两者均适合于以 10 Gbit/s 为基础的密集波分复用系统。光纤制造技术中调节色散的能力，对于设计长距离、大容量的光通信，对单模光纤研究来说是非常重要的。

3 石英玻璃光纤所用原材料

综前所述，光纤原材料对光纤的性能影响极大，为此本节将重点介绍制造光纤特别是石英玻璃光纤所用原材料的特性、对光纤性能的影响及制备方法等。

3.1 主要原材料及其物化性能

(1) 主要原材料及其作用

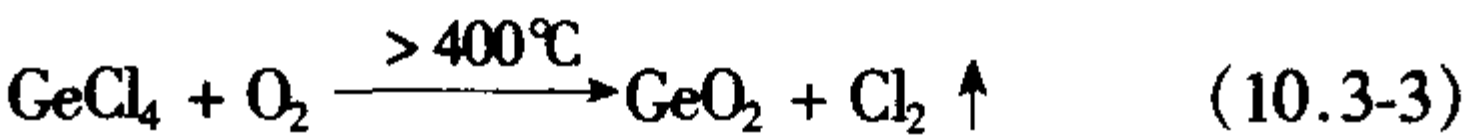
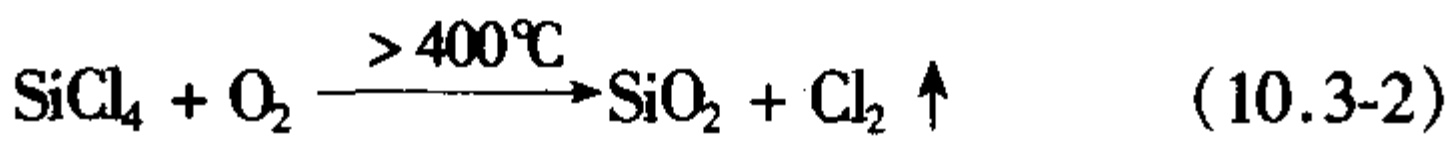
制造石英玻璃光纤工艺过程有许多工艺步骤，这些具体工艺步骤有：芯棒制造、外包层、拉丝和涂覆。不同的工艺阶段采用不同的材料，即使同一种材料在不同的工艺阶段要求也不相同。依据所起作用的不同，可将它们分成几大类，见表 10.3-5。

从表中可以看出，这些原材料有两大类：一类是参加氧化反应的液态金属卤化物和气态化合物；另一类是按特定要求使用的单质气体及用作燃料的气体。

表 10.3-5 石英光纤常用原材料及其作用

| 类别    | 名称  | 主要作用   |
|-------|---|--|
| 主体原材料 | 四氯化硅 SiCl <sub>4</sub>                                    | 反应产物构成石英光纤的主体 SiO <sub>2</sub>               |
|       | 四氯化锗 GeCl <sub>4</sub>                                    | 掺入芯层，产物 GeO <sub>2</sub> ，提高折射率              |
| 掺杂原材料 | 三氯氧磷 POCl <sub>3</sub>                                    | 掺入包层，产物 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ，提高折射率 |
|       | 三氯化硼 BCl <sub>3</sub>                                     | 掺入包层，产物 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ，降低折射率 |
|       | 三溴化硼 BBr <sub>3</sub>                                     |  |
|       | 氟里昂 CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 或六氟化硫 SF <sub>6</sub> | 掺入包层，构成 Si-F，降低折射率                           |
|       |   |  |
| 气体材料  | 氧 O <sub>2</sub>  | 参加氧化反应并兼作载气                                  |
|       | 氦 He  | 增强热传导，提高沉积效率                                 |
|       | 氩 Ar  | 维持正压或用作保护气氛                                  |
|       | 氮 N <sub>2</sub>  | 冲洗、干燥保护系统和载气                                 |
|       | 氯 Cl <sub>2</sub> 或亚硫酸酐 SOCl <sub>2</sub>                 | 用作脱水干燥剂，在沉积芯层时通入起重要作用                        |
|       | CO <sub>2</sub>   | 拉丝用作冷却                                       |
| 基体管   | 石英玻璃管   | 用作反应管（也是沉积管）和套管                              |
| 加热能源  | 氢 H <sub>2</sub>  | 化学气相沉积时用的加热能源                                |
|       | 氧 O <sub>2</sub>  |  |
|       | 天然气 CH <sub>4</sub>                                       |  |

在熔制石英玻璃光纤预制棒时，金属卤化物经过高温氧化或水解反应，生成相应的金属氧化物，构成玻璃成分。金属卤化物如四氯化硅和四氯化锗与氧的反应如下



(2) 光纤原材料基本理化性能

1) 石英玻璃材料 光纤制造工艺有管内沉积法和外包层沉积法。管内沉积法有 MCVD 和 PCVD 等外包层沉积法工艺，外包层沉积法包括 OVD 和 VAD 工艺。现代光纤制造大多采用二步法，即先生产芯棒，再外包层。采用管内沉积法生产芯棒需采用石英玻璃管，采用套管技术进行外包层，也需要石英玻璃管。石英玻璃管的性能直接影响光纤的最终性能。

石英玻璃管主要是通过天然水晶熔制而成，早期制造光纤大都采用此类石英玻璃管。随着技术的发展，目前制造光纤用石英玻璃管开始采用合成石英玻璃管，这种石英玻璃管是通过四氯化硅高温水解制成坯体再经过脱水烧结和拉管而成。其基本理化性能见表 10.3-6。

表 10.3-6 石英材料基本理化性能

| 名称               | 相对分子质量 | 密度   | 光折射率  | 线胀系数/10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup> |
|------------------|--------|------|-------|---------------------------------------|
| SiO <sub>2</sub> | 60     | 2.21 | 1.457 | 5.5                                   |

2) 主要原材料的物化性能 主要原材料包括主体反应及掺杂用液体材料和气体材料，表 10.3-7 和表 10.3-8 分别列出了这些材料的基本物化性能。

3.2 对光纤原材料纯度的要求

要制造出高质量的光纤，首先要解决的是制造优质的光纤原材料。最佳原材料的选择对光纤的制造工艺指出了方向和目标，而在由外部因素产生的损耗中，要尽可能使吸收损耗减少到接近材料的固有损耗。所以除去杂质的研究是实现光纤低损耗的前提，因此必须对光纤原材料纯度的要求有明确的认识。



表 10.3-7 光纤预制棒制作工艺中常用反应试剂的性能

| 序号 | 名称   | 化学式               | 相对分子质量 | 外观     | 液体密度<br>/g·mL <sup>-1</sup> | 气体密度<br>/g·L <sup>-1</sup> | 熔点/℃    | 沸点/℃  | 主要化学特性                 |
|----|------|-------------------|--------|--------|-----------------------------|----------------------------|---------|-------|------------------------|
| 1  | 四氯化硅 | SiCl <sub>4</sub> | 169.89 | 无色透明液体 | 1.483 (20℃)                 | 6.21 (70℃)                 | - 70    | 57.6  | 易挥发, 有强烈刺激性, 易水解, 有腐蚀性 |
| 2  | 三氯化硼 | BCl <sub>3</sub>  | 117.2  | 无色气体   | 1.35 (11℃)                  | 5.326                      | - 107.3 | 12.5  | 很易水解, 无燃烧性, 有毒         |
| 3  | 三氯氧磷 | POCl <sub>3</sub> | 153.35 | 无色透明液体 | 1.645 (25℃)                 | 5.32                       | 2       | 105.8 | 易挥发, 易水解, 有窒息性         |
| 4  | 四氯化锗 | GeCl <sub>4</sub> | 214.43 | 无色透明液体 | 1.88 (20℃)                  | /                          | - 49.5  | 83.1  | 在空气中发烟, 易水解, 气味特殊, 有毒  |

表 10.3-8 光纤制作工艺中常用气体的性质

| 序号 | 名称   | 化学式             | 相对分子质量 | 常温下状态   | 密度 D   | 熔点/℃     | 沸点/℃    |
|----|------|-----------------|--------|---------|--|----------|---------|
| 1  | 氧    | O <sub>2</sub>  | 32     | 无色气体    | 气 0.001 331 (g/mL)<br>液 1.14 (g/mL)<br>(- 183)   | - 218.8  | - 183.0 |
| 2  | 氯    | Cl <sub>2</sub> | 70.90  | 黄绿色气体   | 气 3.198 (g/L)<br>液 1.574 (g/mL)<br>(- 40)        | - 101    | - 34.05 |
| 3  | 氦    | He              | 4      | 无色气体    | 气 0.178 5 (g/L)<br>液 0.125 (g/mL)<br>(- 268.9)   | - 272.2  | - 268.9 |
| 4  | 氮    | N <sub>2</sub>  | 28.016 | 无色气体    | 气 1.251 (g/L)<br>液 0.805 (g/mL)<br>(- 195.8)     | - 209.86 | - 195.8 |
| 5  | 氩    | Ar              | 29.944 | 无色气体    | 气 1.784 (g/L)<br>液 1.400 (g/mL)<br>(- 185.9)     | - 189.38 | - 185.9 |
| 6  | 氢    | H <sub>2</sub>  | 2.016  | 无色可燃性气体 | 气 0.089 9 (g/L)<br>液 0.070 9 (g/mL)<br>(- 252.8) | - 259.18 | - 252.8 |
| 7  | 甲烷   | CH <sub>4</sub> | 16.042 | 无色可燃性气体 | 气 0.716 8 (g/L) (0)                              | - 182.5  | - 161.5 |
| 8  | 二氧化碳 | CO <sub>2</sub> | 44     | 无色气体    | 气 1.975 (g/L)                                    | - 56.57  | - 78.74 |

(1) 材料的纯度及其表示方法

光纤原材料分液体材料和气体材料。液体材料有时也称化学试剂, 其纯度的规格国际上尚无统一标准。在我国常用的《全国化学试剂产品目录》中, 分为三级, 有优级纯、分析纯和化学纯, 还有高纯、色谱纯、基准纯、分光纯等。另外, 根据各生产厂的企业标准而选定的参考规格, 并将超纯、特纯、高纯、光谱纯以及纯度为 99.99% 以上的各种试剂的名称, 统称之为高纯。国际上对高纯试剂目前尚没有统一的明确规定, 常用的有电子级、外延级等, 近几年还有“光纯专用级”之称。然而, 对高纯物质纯度, 国内外较普遍使用百分数数字 9 的个数 (N) 表示法。如果纯度为 99.999% 的金属, 英国用 5N 表示, 即主体物质的纯度达到 5 各“9”, 美国等国家用 Grade 5 表示。一般对某一杂质含量以“ppb”(part per billion)与“ppm”(part per million)表示。这里“1 ppb”相当于 0.000 000 1% 或  $1 \times 10^{-9}$ , “1 ppm”相当于 0.000 1% 或  $1 \times 10^{-6}$ 。

对于气体材料纯度, 主要有两种表示法:

1) 用百分数表示, 如 99.9%, 99.999 99% 等;

2) 用 N 表示, 如 2N, 5N 等, N 的数目与 1) 中的 9 的数目对应, 小数点后的数表示不足 9 的数。如 2N 表示 99%, 5N 表示 99.999%, 5.5N 表示 99.999 5% 等。

根据气体纯度的不同, 光纤制造中有将气体纯度分为四级, 即普通气体、纯气体、高纯气体和超高纯气体。表 10.3-9 给出了气体纯度等级及用途。

表 10.3-9 气体纯度等级

| 序号 | 气体等级  | 纯度要求                | 在光纤生产中的应用 |
|----|-------|---------------------|-----------|
| 1  | 普通气体  | 99.9%               | 吹扫气体、辅助气体 |
| 2  | 纯气体   | 99.99% ~ 99.999%    | 燃烧气体、冷却气体 |
| 3  | 高纯气体  | 99.999% ~ 99.999 9% | 反应气体、反应载气 |
| 4  | 超高纯气体 | > 99.999 9%         | 纤芯用气体     |

对光纤原材料, 除了要求主体成分的纯度外, 其所含的



杂质成分的多少也要表示，常以 $\times 10^{-6}$ 或 $\times 10^{-9}$ 的形式表示。

(2) 对光纤用原材料的纯度要求

对光纤用原材料的纯度国内外均没有统一的指标规定。一般对于制作纤芯的原材料其纯度要求高，包层用材料相对来说纯度要求较低。

1) 石英玻璃材料 对光纤用石英玻璃管的技术要求如下：

① 纯度要求 光纤用石英玻璃管对纯度的要求比半导体用石英玻璃管质量还要高，金属杂质总含量不能大于 $50 \times 10^{-6}$ 。不但要求杂质总含量少，而且对于杂质富集区（杂点）的要求更为严格，这些杂质富集区表现为黑点、白点、蓝点等，当石英管加热到高温时，所有杂点都变为红点显现出来，是不允许存在的。表 10.3-10 是对杂质含量的要求。

表 10.3-10 光纤用石英玻璃管中允许的杂质含量

| 杂质                      | Al  | Fe  | Cu  | Ca  | Mg  | Ti  | Mn  | Li  | Cr | Cl                           | OH <sup>-</sup>                                     |
|-------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|------------------------------|---|
| 含量<br>/10 <sup>-9</sup> | 100 | ≤60 | ≤60 | ≤25 | <30 | ≤30 | ≤30 | ≤20 | 50 | ≤2 500<br>× 10 <sup>-6</sup> | ≤1.0 × 10 <sup>-6</sup><br>≤10 × 10 <sup>-6</sup> ① |

① 为包层套管要求。

② 可见气泡要求

a. 在石英玻璃管上，不允许有开口的气泡、散射光下无可见的气线和划痕。

b. 石英玻璃管中气泡根据石英管的壁厚有不同的要求，见表 10.3-11。

表 10.3-11 Φ26 × 1 000 mm 光纤用石英玻璃管中气泡允许含量

| 允许的气泡     |           | 数量/个                    |               |                |          |
|-----------|-----------|-------------------------|---------------|----------------|----------|
| 宽度<br>/mm | 长度<br>/mm | ≤4.0<br>mm <sup>①</sup> | 4.0~8.0<br>mm | 8.0~13.0<br>mm | >13.0 mm |
| 0.8       | 1.0~2.0   | ≤1                      | ≤2            | ≤2             | ≤3       |
| 0.4       | 0.5~1.0   | ≤3                      | ≤4            | ≤5             | ≤7       |
| 0.1       | 0.2~0.5   | ≤5                      | ≤7            | ≤9             | ≤11      |

① 为管的壁厚。

③ 几何尺寸的精度要求 石英玻璃管的几何尺寸直接影响光纤的芯径比及偏心率等几何标准，所以对其尺寸分差规定了非常严格的要求，具体指标有椭圆度、偏壁度、曲度和截面积偏差等，具体指标要依据所定石英管直径而定，如对直径为 26 mm 的石英管，相关指标见表 10.3-12。

表 10.3-12 Φ26 × 1 000 mm 光纤石英玻璃管的尺寸精度

| 管径公差     | 壁厚公差    | 截面积偏差 | 圆度       | 偏壁度      | 曲度（每米）  |
|----------|---------|-------|----------|----------|---------|
| <0.03 mm | 0.01 mm | 1%    | <0.03 mm | <0.03 mm | <0.5 mm |

2) 主体及掺杂材料 光纤制造工艺对主体及掺杂材料的纯度要求非常严格，除了对主成分含量有要求外，对单项杂质含量也有严格要求，具体要求见表 10.3-13。

表 10.3-13 主体及掺杂原材料纯度指标

| 序号 | 材料                | 纯度指标                      |                           |
|----|-------------------|---------------------------|---------------------------|
|    |                   | 芯层材料                      | 外包层材料                     |
| 1  | SiCl <sub>4</sub> | SiCl <sub>4</sub><br>≥6 N | SiCl <sub>4</sub><br>≥4 N |

续表 10.3-13

| 序号 | 材料                | 纯度指标   |  |
|----|-------------------|--|--|
|    |                   | 芯层材料   | 外包层材料  |
|    |                   | - OH   | SiHCl <sub>3</sub>                             |
|    |                   | < 10.0 × 10 <sup>-6</sup>  | < 0.10%  |
|    |                   | HCl  | SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>               |
|    |                   | < 10.0 × 10 <sup>-6</sup>  | < 0.005%                                       |
|    |                   | - CH <sub>3</sub> 和 - CH <sub>2</sub>  | Si <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |
|    |                   | < 0.5 × 10 <sup>-6</sup>   | < 0.01%  |
|    |                   | Cr   | Cr   |
|    |                   | < 1.0 × 10 <sup>-9</sup>   | < 0.2 × 10 <sup>-9</sup>                       |
|    |                   | Co   | Co   |
|    |                   | < 1.0 × 10 <sup>-9</sup>   | < 1.0 × 10 <sup>-9</sup>                       |
|    |                   | Cu   | Cu   |
|    |                   | < 1.0 × 10 <sup>-9</sup>   | < 10 × 10 <sup>-9</sup>                        |
|    |                   | Fe   | Fe   |
|    |                   | < 5.0 × 10 <sup>-9</sup>   | < 10 × 10 <sup>-9</sup>                        |
|    |                   | Mn   | Mn   |
|    |                   | < 0.5 × 10 <sup>-9</sup>   | < 10 × 10 <sup>-9</sup>                        |
|    |                   | Ni   | Ni   |
|    |                   | < 2.0 × 10 <sup>-9</sup>   | < 0.2 × 10 <sup>-9</sup>                       |
|    |                   | V  | Zn   |
|    |                   | < 2.0 × 10 <sup>-9</sup>   | < 10 × 10 <sup>-9</sup>                        |
| 2  | GeCl <sub>4</sub> | GeCl <sub>4</sub><br>≥6 N<br>Cr<br>< 2.0 × 10 <sup>-9</sup><br>Co<br>< 2.0 × 10 <sup>-9</sup><br>Cu<br>< 2.0 × 10 <sup>-9</sup><br>Fe<br>< 5.0 × 10 <sup>-9</sup><br>Mn<br>< 2.0 × 10 <sup>-9</sup><br>Ni<br>< 5.0 × 10 <sup>-9</sup><br>V<br>< 10.0 × 10 <sup>-9</sup><br>- OH<br>< 10.0 × 10 <sup>-6</sup><br>HCl<br>< 10.0 × 10 <sup>-6</sup> |  |



续表 10.3-13

| 序号 | 材料                | 纯度指标   |       |
|----|-------------------|--|-------|
|    |                   | 芯层材料   | 外包层材料 |
|    |                   | - CH <sub>3</sub> 和 - CH <sub>2</sub><br>< 0.5 × 10 <sup>-3</sup>  |       |
| 3  | POCl <sub>3</sub> | POCl <sub>3</sub><br>≥ 6 N<br>Cr<br>< 5.0 × 10 <sup>-9</sup><br>Co<br>< 1.0 × 10 <sup>-9</sup><br>Cu<br>< 1.0 × 10 <sup>-9</sup><br>Fe<br>< 15.0 × 10 <sup>-9</sup><br>Mn<br>< 2.0 × 10 <sup>-9</sup><br>Ni<br>< 5.0 × 10 <sup>-9</sup><br>Zn<br>< 10.0 × 10 <sup>-9</sup><br>—OH<br>< 10.0 × 10 <sup>-6</sup><br>OH <sup>-</sup><br>< 10.0 × 10 <sup>-6</sup><br>HCl<br>< 10.0 × 10 <sup>-6</sup> |       |

3) 气体的纯度 光纤制造中在不同的工艺对气体的纯度要求是不一样的, 每一种气体除本身的纯度外, 对其他杂质气体特别是碳氢化合物以及气体中的微粒均有要求。表 10.3-14 列出了对不同工艺过程中使用的气体的纯度要求。

表 10.3-14 对气体材料的性能要求

| 序号 | 气体             | 成分               | 指标                         | 备注  |
|----|----------------|------------------|----------------------------|-----|
| 1  | H <sub>2</sub> | H <sub>2</sub>   | ≥ 4 mol/L                  | 燃烧用 |
|    |                | O <sub>2</sub>   | < 8 × 10 <sup>-6</sup>     |     |
|    |                | N <sub>2</sub>   | < 100 × 10 <sup>-6</sup>   |     |
|    |                | CO               | < 2 × 10 <sup>-6</sup>     |     |
|    |                | CO <sub>2</sub>  | < 2 × 10 <sup>-6</sup>     |     |
|    |                | THC              | < 2 × 10 <sup>-6</sup>     |     |
|    |                | H <sub>2</sub> O | < 15 × 10 <sup>-6</sup>    |     |
|    |                | 微粒 (≥ 0.2 μm)    | 20 pcs/scf                 |     |
| 2  | O <sub>2</sub> | O <sub>2</sub>   | ≥ 2.5 mol/L                | 燃烧用 |
|    |                | Ar               | < 4 000 × 10 <sup>-6</sup> |     |
|    |                | N <sub>2</sub>   | < 1 000 × 10 <sup>-6</sup> |     |
|    |                | CO               | < 2 × 10 <sup>-6</sup>     |     |

续表 10.3-14

| 序号 | 气体              | 成分  | 指标   | 备注                       |
|----|-----------------|---|--|--------------------------|
|    |                 | CO <sub>2</sub><br>THC<br>H <sub>2</sub> O<br>微粒 (≥ 0.2 μm)   | < 2 × 10 <sup>-6</sup><br>< 20 × 10 <sup>-6</sup><br>< 6 × 10 <sup>-6</sup><br>20 pcs/scf  |                          |
| 3  | PO <sub>2</sub> | O <sub>2</sub><br>Ar<br>N <sub>2</sub><br>CO<br>CO <sub>2</sub><br>THC<br>HO<br>微粒 (≥ 0.2 μm)                                       | ≥ 4.8 mol/L<br>< 8 × 10 <sup>-6</sup><br>< 5 × 10 <sup>-6</sup><br>< 0.2 × 10 <sup>-6</sup><br>< 0.2 × 10 <sup>-6</sup><br>< 0.5 × 10 <sup>-6</sup><br>< 0.1 × 10 <sup>-6</sup><br>< 15 pcs/scf                                | 工艺气体                     |
| 4  | PN <sub>2</sub> | N <sub>2</sub><br>O <sub>2</sub><br>H <sub>2</sub><br>Ar<br>CO <sub>2</sub><br>THC<br>H <sub>2</sub> O<br>微粒 (≥ 0.2 μm)             | ≥ 4 mol/L<br>< 8 × 10 <sup>-6</sup><br>< 3 × 10 <sup>-6</sup><br>< 2 × 10 <sup>-6</sup><br>< 2 × 10 <sup>-6</sup><br>< 3 × 10 <sup>-6</sup><br>< 3 × 10 <sup>-6</sup><br>< 15 cs/scf   | 工艺气体、<br>拉丝              |
| 5  | N <sub>2</sub>  | N <sub>2</sub><br>O <sub>2</sub><br>H <sub>2</sub><br>CO <sub>2</sub><br>THC<br>H <sub>2</sub> O<br>微粒 (≥ 0.2 μm)                   | ≥ 3.5 mol/L<br>< 500 × 10 <sup>-6</sup><br>< 20 × 10 <sup>-6</sup><br>< 20 × 10 <sup>-6</sup><br>< 10 × 10 <sup>-6</sup><br>< 200 × 10 <sup>-6</sup><br>< 20 pcs/scf   | 辅助气体、保<br>护用             |
| 6  | PHe             | He<br>露点<br>O <sub>2</sub><br>H <sub>2</sub><br>N <sub>2</sub><br>CO<br>CO <sub>2</sub><br>THC<br>H <sub>2</sub> O<br>微粒 (≥ 0.2 μm) | ≥ 5 mol/L<br>< - 70℃<br>< 1 × 10 <sup>-6</sup><br>< 0.5 × 10 <sup>-6</sup><br>< 2 × 10 <sup>-6</sup><br>< 1 × 10 <sup>-6</sup><br>< 1 × 10 <sup>-6</sup><br>< 0.5 × 10 <sup>-6</sup><br>< 1 × 10 <sup>-6</sup><br>< 15 pcs/scf | 工艺气体 (沉<br>积、烧结和拉<br>丝用) |
| 7  | PAr             | Ar<br>O <sub>2</sub><br>N <sub>2</sub><br>H <sub>2</sub><br>CO  | ≥ 5 mol/L<br>< 1 × 10 <sup>-6</sup><br>< 15 × 10 <sup>-6</sup><br>< 3 × 10 <sup>-6</sup><br>< 1 × 10 <sup>-6</sup>   | 拉丝用                      |



续表 10.3-14

| 序号 | 气体                            | 成分                            | 指标                       | 备注    |
|----|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------|-------|
|    |                               | CO <sub>2</sub>               | $<1 \times 10^{-6}$      |       |
|    |                               | THC                           | $<1 \times 10^{-6}$      |       |
|    |                               | H <sub>2</sub> O              | $<3 \times 10^{-6}$      |       |
|    |                               | 微粒 ( $\geq 0.2 \mu\text{m}$ ) | $<15 \text{ pcs/scf}$    |       |
| 8  | Cl <sub>2</sub>               | Cl <sub>2</sub>               | $\geq 4.6 \text{ mol/L}$ | 烧结脱水用 |
|    |                               | H <sub>2</sub> O              | $<2.0 \times 10^{-6}$    |       |
|    |                               | H <sub>2</sub>                | $<1.0 \times 10^{-6}$    |       |
|    |                               | O <sub>2</sub>                | $<4.0 \times 10^{-6}$    |       |
|    |                               | N <sub>2</sub>                | $<10 \times 10^{-6}$     |       |
|    |                               | CH <sub>4</sub>               | $<1.0 \times 10^{-6}$    |       |
|    |                               | CO                            | $<0.5 \times 10^{-6}$    |       |
|    |                               | CO <sub>2</sub>               | $<8.0 \times 10^{-6}$    |       |
|    |                               | THC                           | $<1.0 \times 10^{-6}$    |       |
| 9  | C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> | C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> | $\geq 5 \text{ mol/L}$   | 沉积用   |
|    |                               | H <sub>2</sub> O              | $<0.2 \times 10^{-6}$    |       |
|    |                               | O <sub>2</sub>                | $<10 \times 10^{-6}$     |       |
|    |                               | CO + CO <sub>2</sub>          | $<1.0 \times 10^{-6}$    |       |
| 10 | CO <sub>2</sub>               | CO <sub>2</sub>               | $\geq 4.5 \text{ mol/L}$ | 拉丝用   |
|    |                               | H <sub>2</sub> O              | $<5.0 \times 10^{-6}$    |       |
|    |                               | O <sub>2</sub> + Ar           | $<10 \times 10^{-6}$     |       |
|    |                               | N <sub>2</sub>                | $<20 \times 10^{-6}$     |       |
|    |                               | CO                            | $<0.5 \times 10^{-6}$    |       |
|    |                               | THC                           | $<5 \times 10^{-6}$      |       |

### 3.3 石英光纤制造工艺中采用的新原材料

1) 硅化合物 光纤制造工艺中传统上均采用四氯化硅作为二氧化硅的初始材料 (precursor compound), 四氯化硅在高温水解产生二氧化硅的同时, 也会产生 Cl<sub>2</sub> 等有毒气体, 处理这些有毒气体要花费很大代价。因此寻找低成本的四氯化硅的替代物一直是光纤制造技术研究的课题。

目前, 实际可行的四氯化硅的替代物有环氧硅烷如八甲基环氧硅烷, 其分子结构如图 10.3-3 所示, 作为 OVD/VAD 外包层材料, 已成功地应用于实际光纤制造中。

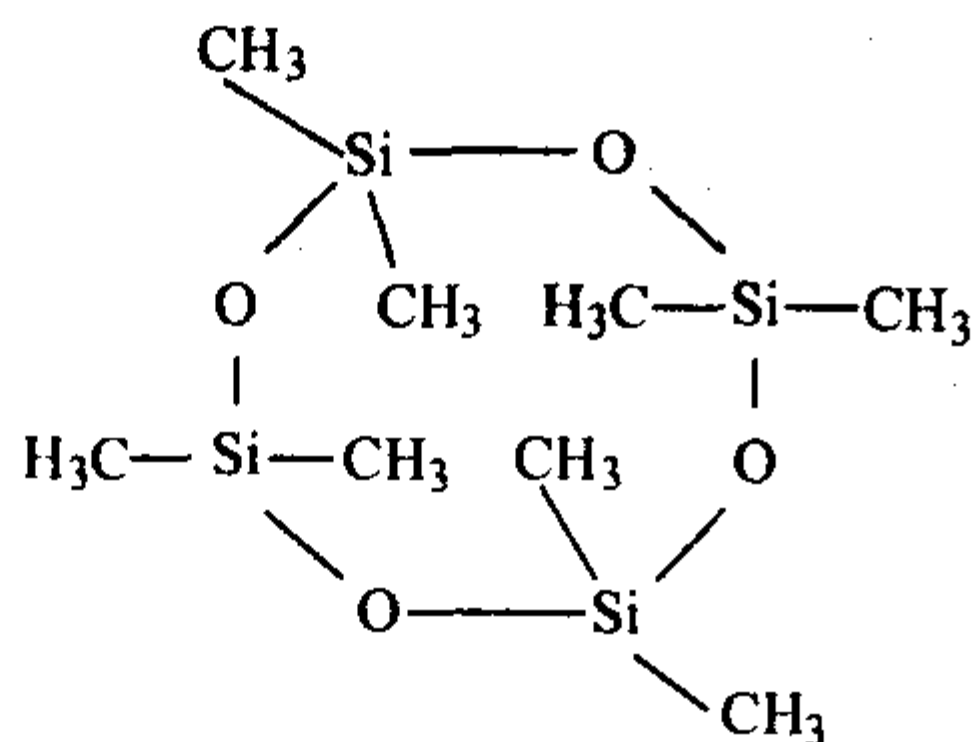


图 10.3-3 八甲基环氧硅烷分子结构

另一种化合物为正硅酸甲酯 [Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] 或正硅酸乙酯 [Si (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], 可作为溶胶-凝胶技术制造光纤的原材料, 关于该材料的详细内容, 将在下节中作介绍。

2) 稀土掺杂材料 近年来对新掺杂物的研究中取得重大进展。这是通过在光纤芯中掺入低浓度的稀土元素离子,

从而使光纤具有激励振荡特性, 这一特性正是光纤激光器或放大器所必须满足的条件, 这种掺杂稀土元素的光纤, 在泵浦波长处具有高的吸收, 激射波长区则具有低损耗。

光纤激光器激射波长取决于光纤中所使用的稀土离子种类、浓度和纤芯的玻璃成分等。可使用稀土卤化物和稀土氧化物进行稀土元素光纤的掺杂, 目前 Nd<sup>3+</sup> (钕)、Er<sup>3+</sup> (铒)、Tb<sup>3+</sup> (铽)、Eu<sup>3+</sup> (铕)、Yb<sup>3+</sup> (镱)、Ho<sup>3+</sup> (钬) 及 Dy<sup>3+</sup> (镝)、Ha<sup>3+</sup> 等稀土离子已经成功地掺到光纤中。制作方法是在现有 MCVD 工艺中做了若干改进, 将低浓度稀土元素掺入到光纤的纤芯, 能得到可重复的折射率分布和掺杂浓度。近些年又成功地用溶液掺杂技术制造出稀土元素光纤, 该技术能得到极均匀的掺杂性, 并且十分适用于不同离子可控比例的多元掺杂光纤。因此, 多元掺杂光纤在光通信系统有源器件及发展分布式光纤传感器中得到应用。

光纤制造中有目的地引入稀土掺杂物制造了许多具有独特性能的新型光纤通信, 如掺入 Er<sup>3+</sup>, 可得到掺铒光纤, 该光纤应用于制造光纤放大器; 如掺入 Yb<sup>3+</sup> (镱), 可制造出高功率光纤激光器和放大器用光纤。

## 4 石英玻璃光纤材料的制备工艺和提纯技术

### 4.1 高纯试剂制备和提纯技术简介

制备高纯试剂的提纯技术有多种, 石英玻璃光纤的主要原料是无机物, 本节简述常用高纯无机物的制备和提纯技术。

1) 氯化法 该法是通过单质、化合物或矿石的氯化, 氯化物的分离提纯, 最后制得相应的化合物。氯是十分活泼的元素, 大多数氯化物都易溶于水, 便于进行结晶提纯。氯化物又有较低的沸点和较大的挥发性, 可方便的利用分馏或升华来进行提纯分离; 氯化物还有较低熔点或互相形成低熔共熔体的性质, 适于进行热还原或熔盐电解, 以制取纯的金属材料。因此, 利用氯化法来进行化合物的提纯分离和矿物原料的氯化分解, 是一种重要的方法。常用的氯化剂包括气态氯化剂 (单质氯、氯化氢等)、液态氯化剂 (四氯化碳等) 和固态氯化剂 (碱金属、碱土金属的氯化物及部分高价氯化物等)。

2) 还原法 用还原剂使金属化合物还原为金属的方法, 在工艺上统称为还原法。依还原剂的不同可分碳还原法、金属还原法、氢还原法和电解还原法等。

3) 溶剂萃取法 溶剂萃取法是常用的分离、富集方法之一。该法既可用于大量元素的萃取分离, 又适用于痕量元素的除去和富集, 具有选择性好, 平衡速度快, 分离完全, 操作简便等特点。它主要是通过无机化合物的溶液中, 加入与水不相互溶的有机溶剂, 借助于加入的萃取剂对离子的结合作用, 转入有机相中被有机溶剂萃取出来, 以达到分离的目的。

4) 精馏提纯法 精馏法是利用物质沸点的不同, 用分级馏出法, 分离出高沸点和低沸点的杂质, 获得所需得纯度产物。具体又分为蒸馏、分馏和精馏, 分别用于单组分物料和多组分物料的分离提纯的方法。

蒸馏是根据混合物中所含组分物质的沸点差异, 加热被蒸馏混合物, 蒸出低沸点物质 (沸点低的易挥发), 将蒸气冷凝下来, 使高、低沸点物质分离的过程。分馏则是多次蒸馏分别进行的过程。将第一次蒸出低沸点气相物质冷凝成液相, 再加热蒸馏使之循环进行。精馏是在一个设备中, 多次蒸馏物料连续进行气液交换平衡的过程, 即同时进行多次部分蒸发和部分冷凝, 以分离液体混合物。

精馏在精馏塔中进行。精馏塔有一定的塔板数 (或填料), 在精馏塔内每一塔板上建立气相或液相平衡, 上升的



蒸气和下降的液体相遇,此时气相中高沸点物质将热量传递给液相中的低沸点物质,致使液相中低沸点物质蒸发至上一级塔板,而气相中高沸点物质冷凝回流到下一级塔板中。使从塔顶冷凝器凝缩而得的液体的一部分,回流入塔内,和以蒸馏釜连续上升的蒸气密切接触,可以得到和重复简单蒸馏若干次(相当于塔板数目)的效果,从而提高组分分离的效率。

精馏一般在常压下进行,但是根据液态混合物和馏出液的性质,也可在加压或减压下进行。

精馏塔的结构类型很多,主要有填料塔、筛板塔、泡罩塔和乳化塔等,各有其特点,可根据其分离提纯效果和具体情况来选用、设计、制作和安装,并确定其操作技术。

精馏法的优点是提纯过程中不加入任何试剂,除了设备材料以外,不会引进任何其他的污物。

用精馏法精馏金属卤化物,提纯效果显著,早已用于半导体工业的材料硅和锗的提纯,以及制备其他高纯金属中。光纤材料的迅速发展正是借助了这一方法。但是,精馏设备在分离能力上的提高也是有一定限度的,它不能最大限度的除去某些强极性杂质和沸点相近的化合物。因此,为了克服精馏法在工艺上和设备上的限制,常常采用精馏法与其他提纯方法相结合的联合提纯法。

5) 固体吸附提纯法 固体吸附提纯法是基于利用各种固体吸附剂有效地、选择性地使某些杂质吸附除去。吸附剂一般具有较大的表面积。由于固体表面上的原子和内部的环境不同,原子在表面上的作用力是不饱和的,因之有剩余力场,气体或液体分子碰撞固体表面时,受到这个力的吸引而停留,就产生了吸附。

吸附可以分为两类:物理吸附和化学吸附。物理吸附是以分子间的力相互吸引,在一般情况下,吸附热比较小,吸附是无选择性的,被吸附的气体或液体较容易从固体表面脱出,并且不改变原来的性质、状态(如活性炭吸附的气体等)。化学吸附是以类似于化学键力的相互吸引,在一般情况下,吸附热比较大,被吸附的气体或液体往往需要在高温下才能从固体表面脱出,并且释出来时往往已发生了化学变化,不再具有原来的性质状态(例如镍催化剂吸附的氢气)。在吸附作用发生时,常同时发生两种吸附。

吸附剂吸附能力的大小,一方面决定了吸附剂的表面性质(包括总的表面积、孔径大小、形状及分布)和化学结构,另一方面也决定于被吸附物质的物理化学性质以及吸附剂与吸附质之间、各吸附质之间的相互作用。

从化学结构来看,吸附剂可分为极性和非极性两类,分子筛、硅胶、活性氧化铝等是极性吸附剂,而活性炭为非极性吸附剂。一般,极性表面易于吸附极性较大的物质,而非极性吸附剂则易吸附极性较小的物质。

吸附提纯法的主要优点是工艺简单,设备费用低廉,操作易掌握等。在吸附提纯工艺中吸附条件的选择与控制很重要,如吸附剂的确定,吸附柱的结构,吸附过程的温度,压力和流速的控制等。另外,由于吸附剂是吸附效果的主要因素,所以必须严格控制吸附剂的制备、处理及活化条件。

6) 其他提纯方法 还有一些其他的提纯方法,如络合提纯法,电解法,水解法,高温热解除碳,重结晶法等。

诸种方法各有其优缺点,可以单独使用,但为取长补短,多采用若干种提纯方法的组合。一般来说,某种方法具有提纯特定杂质的作用,而对另一些杂质则成效较差。不同方法对操作条件的要求也各不相同,条件控制得好,方法效果显著,反之,条件用得不够严格,反而走向反面,即引进污物。

在提供制作光纤用的高纯原材料试剂时,要针对去除光纤的有害杂质,采取合理的提纯工艺,才能得到满意的

效果。

## 4.2 光纤用主要原材料提纯工艺

四氯化硅 $\text{SiCl}_4$ 是制造石英玻璃光纤的主体原料,它的纯度直接影响光纤的损耗特性,对光纤的质量和成本起重要作用。石英玻璃光纤中 $\text{SiO}_2 > 97\%$ ,制作一根3.5 cm的预制棒需用高纯 $\text{SiCl}_4$ 约200~250 g,而其他掺杂剂用量分别为10~40 g不等,可知保证 $\text{SiCl}_4$ 的纯度更显重要。

$\text{SiCl}_4$ 和掺杂原料四氯化锗、三氯氧磷、氯化硼或溴化硼等卤化物在提纯原理上基本相同。本节介绍以 $\text{SiCl}_4$ 为代表的液态原料的提纯工艺。

1) 精馏—吸附—精馏综合提纯法 制作光纤用的高纯 $\text{SiCl}_4$ ,是将合成的 $\text{SiCl}_4$ (称作 $\text{SiCl}_4$ 粗料)或多晶硅生产过程中产生的副产品 $\text{SiCl}_4$ ,经过一定的提纯步骤精制出来的。

高纯 $\text{SiCl}_4$ 最早用作半导体材料,在半导体工业中也有成熟的提纯技术。但是光纤材料对有害杂质的要求与半导体材料有所不同,而且对杂质含量的要求在某种程度上比半导体更高。

一般合成的 $\text{SiCl}_4$ 粗料中可能存在的化合物有约70余种。这些化合物主要以氯化物的形式存在,也有一些络合物等,可以把它们分为金属氯化物、非金属氯化物、含氢化合物和络合物四类。其中金属氯化物和一些非金属氯化物的沸点和 $\text{SiCl}_4$ 的沸点( $57.6^\circ\text{C}$ )相差很大,用精馏法可以除去,在精馏工艺中把它们分别做为高、低沸点组分弃去。

然而,精馏法对提纯 $\text{SiCl}_4$ 有一定的限度,对沸点与 $\text{SiCl}_4$ 相近的组分,和某些极性杂质不能最大限度地除去;精馏设备在分离能力上的提高也有一定的限度,因此靠单一的精馏法提纯是不够的。尤其对光纤危害最大的氢氧根,在 $\text{SiCl}_4$ 中可能主要来源于 $\text{SiHCl}_3$ 和其他含氢化合物(多位卤硅烷衍生物)。含氢化合物组分多达20余种,其中 $\text{SiHCl}_3$ 含量大。由于这些化合物多数沸点与 $\text{SiCl}_4$ 非常相近,用精馏法把它们分离出来是非常困难的。而萃取法和络合法所用的萃取剂和络合剂多数是含氢物质;水解法又引入氢氧根和胶体物质,因之都不能采用,比较适合的是吸附法。因为造成氢氧根来源的那些含氢化合物,大都有极性,趋向于形成加成化学键,容易被吸附剂所吸附,而 $\text{SiCl}_4$ 是偶极矩为零的非极性分子,不易被吸附剂吸附。利用被提纯物质和杂质的化学键极性的不同,选择适当的吸附剂,能有效地、选择性地分离,达到进一步提纯的目的。

通常选用活性氧化铝和活性硅胶为吸附剂,由于它们都具有大的表面及表面活性,特别是都为极性吸附剂,所以能较好的除去杂质和光纤最禁忌的水分。但是由于吸附剂的纯度及其在 $\text{SiCl}_4$ 中扩散和胶溶作用,有可能混入一些固体颗粒和带入其他杂质离子(如锂、锡等金属),所以在吸附后,再进行精馏以保证更好的提纯效果。所以作为光纤用高纯 $\text{SiCl}_4$ 的提纯,采取精馏—吸附—精馏的综合提纯方案是合理的。工艺流程如图10.3-4所示。

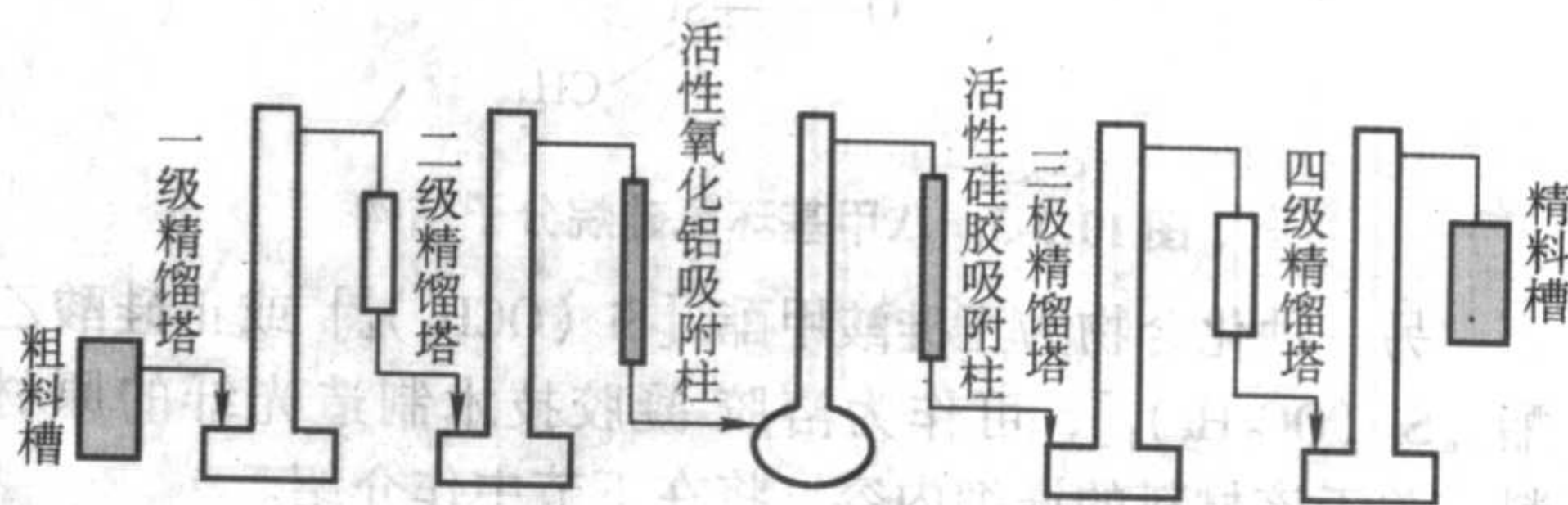


图 10.3-4 精馏—吸附—精馏的综合提纯方案



图 10.3-4 中, 首先是两级精馏提纯, 然后经过两级吸附, 而且前级选用活性氧化铝, 末级选用活性硅胶吸附剂。其优点是前级带入的铝、锡等杂质由活性硅胶滞留, 活性硅胶在末级即使混入液体中也是主体元素  $\text{SiO}_2$ , 不含影响光纤的基体纯度, 最后再经过两级精馏提纯的连续密闭操作。

精馏—吸附—精馏的综合提纯法中, 精馏操作的要点是: 严格控制恒定的蒸气压, 控制精馏塔釜温度在  $60^\circ\text{C}$ , 精馏塔顶温度  $57^\circ\text{C}$ , 主要通过调节电压控制; 全回流时间可稍短; 回流比的控制, 通常是后级比前级大, 一般前级为  $1:15 \sim 1:20$ , 后级可以  $1:30$  等, 根据料源和具体情况而定; 高、低沸料去除量, 一般低沸料除 5% 以上 (考虑低沸点组分多为含氢化合物); 高沸点去除 10% 左右, 如果精馏塔顶温很稳定, 从产量考虑, 可以在釜温高出  $60^\circ\text{C}$  再多出些精料, 这要视料源 (提纯前应检测杂质含量) 和具体情况而定。

在吸附提纯操作中, 主要是吸附剂的制备和工艺中吸附速度的控制。

活性氧化铝的制备是: 取 1 kg 市售氧化铝, 加入装有 500 mL 去离子水和 500 mL 优级盐酸混合液的容器中, 充分搅拌后, 浸泡 24 h, 然后用热去离子水冲洗, 然后连水倒入洗净的吸附柱中 (下端放约 2 cm 厚的玻璃纤维), 用水泵抽出水, 最后放入活化炉内烘干、活化。在操作时, 开始  $80 \sim 250^\circ\text{C}$  缓慢升温脱水活化约 12 h, 再升温至  $380^\circ\text{C}$  抽真空活化 6 h。

活性硅胶的制备: 取超纯  $\text{SiCl}_4$  和超纯去离子水, 以  $1:10$  的体积比, 在  $0^\circ\text{C}$  下慢慢混合, 并充分搅拌, 静置过夜后, 用大量去离子水洗至中性, 沉淀放入真空干燥器中, 放置两天取出, 置于烘箱中烘干、活化。操作时先升至  $100^\circ\text{C}$  烘 24 h, 再逐渐升温至  $270^\circ\text{C}$ , 烘 18 h, 最后得到高纯、洁白的活性硅胶。

吸附的速度可以由二级精馏的蒸气控制。一级吸附的滴速由二级精馏的蒸气控制, 将二级精馏出的精料直接滴入第一级吸附柱, 经吸附柱后滴入蒸馏烧瓶。当液面为蒸馏烧瓶容积约  $3/5$  时开始加热蒸馏, 蒸气经冷却水冷凝成液体, 直接滴入第二级吸附柱, 用调节电压控制蒸馏瓶的加热温度来控制第二级吸附的滴速, 一般滴速在  $100 \sim 160$  滴/分的范围。操作时应注意系统前后的压力相互平衡, 避免产生气顶现象。经吸附滴出的精料滴入料槽, 有一定数量后放入后级精馏塔釜。

经过二级吸附后的液料放入后级精馏塔釜后进行第三级精馏和其后的第四级精馏。回流时间可以比前两级短些, 回流比则比前两级大些, 最后的产品收集在料槽中, 待分装使用。

整个工艺流程是在密闭操作下进行的。要求从清洗器皿到各个步骤, 每项操作都因该要求高纯, 避免污染, 严格净化环境, 这对精制高纯原料极为重要。

用综合提纯法精制出的高纯  $\text{SiCl}_4$ , 经检测后结果见表 10.3-15 和表 10.3-16。

表 10.3-15 有害金属杂质含量  
(无火焰原子吸收光谱法)

| 元素            | Fe  | Cu   | Ni   | Cr  | Co   | Mn   |
|---------------|-----|------|------|-----|------|------|
| 含量/ $10^{-9}$ | 1.4 | <0.7 | <0.7 | 0.8 | <0.7 | <0.7 |

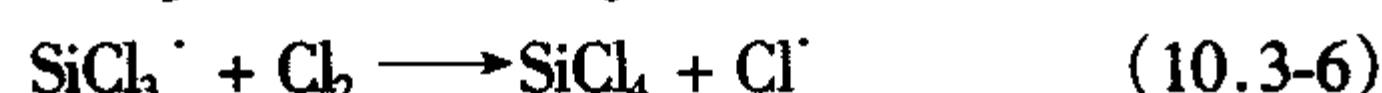
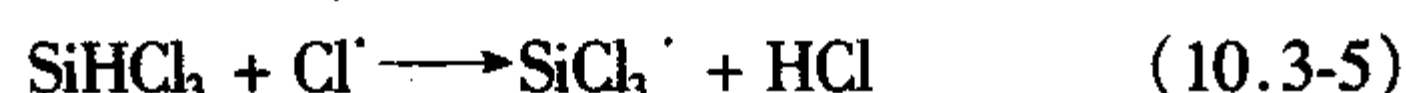
表 10.3-16 三氯氢硅含量 (气相色谱法)

| 样品            | 杂质名称             | 提纯前粗料 | 提纯后精料 |
|---------------|------------------|-------|-------|
| 含量/ $10^{-9}$ | $\text{SiHCl}_3$ | 50    | <0.2  |

综合提纯方法是可取的, 对去除含氯化合物和其他杂质是有效的。但是工艺中尚存在一些问题, 如吸附剂的处理繁杂, 使用过程中吸附剂吸附杂质到一定程度要及时更换, 否则提纯效果下降; 还有该法工艺流程较长, 操作技术和设备等方面的问题还需进一步改进。

2) 光化学提纯工艺 光化学提纯是介绍去除四氯化硅中主要含氢杂质三氯氢硅等的提纯工艺。

经研究发现光化学氯化作用是较有效的方法。在近紫外光照射下,  $\text{SiCl}_4$  和其溶液中痕量氯被分解, 因为  $\text{Cl}_2$  在 330 nm 处有吸收, 可以使用单纯的“黑光”荧光, 或钨—卤素白炽灯作光源和派来克斯玻璃或较软玻璃容器。在连锁反应中受激的原子氯和化合物中不稳定的氯可以发生反应



$\text{SiHCl}_3$  (或 C-H 键) 转化成  $\text{SiCl}_4$  (或 C-Cl) 和 HCl。而后者的产物比  $\text{SiCl}_4$  更易挥发, 很简单的蒸馏或者采用干燥氮气通过该溶液的方法, 即可带走 HCl 和任何残余的  $\text{Cl}_2$ 。完全相同的工艺用于  $\text{GeCl}_4$  是很有效的。在一批 10 kg 的  $\text{SiCl}_4$  液料中 10 min 照射时间, 就能充分的除去  $10^{-3}$  数量级的  $\text{SiHCl}_3$ 。然而, 必须注意到在有分解氧存在时, 该反应明显地减慢了, 氧是众所周知的干扰连锁反应基团的物质, 如果它们没有预先蒸馏过和通过氮, 建议在加  $\text{Cl}_2$  之前先通进氮来去除氧。

由于 -OH 键很强, 用光化学氯化方法不能去除氢氧根杂质。然而先加进  $\text{PCl}_3$  (0.1%) 于  $\text{SiCl}_4$  中使之氯化, 它们可以变成 HCl, 产生的反应步骤为



反应基本上是定量的, 由于  $\text{POCl}_3$  常用于光纤掺杂, 少量剩余的  $\text{POCl}_3$  可认为是不重要的。这个工艺在 -OH 常常是主要杂质的  $\text{POCl}_3$  提纯中尤其有效。这些提纯工艺的效果见表 10.3-17。

表 10.3-17 化学提纯效果对比

| 名称              | 杂质                 | 提纯前       | 提纯后 |
|-----------------|--------------------|-----------|-----|
| $\text{SiCl}_4$ | $\text{SiHCl}_3$   | 200 ~ 900 | < 2 |
|                 | - OH               | 1 ~ 100   | < 1 |
|                 | $\equiv \text{CH}$ | 10 ~ 900  | < 2 |
|                 | HCl                | 1 ~ 1500  | 5   |
| $\text{GeCl}_4$ | - OH               | 16 ~ 400  | < 1 |
|                 | - CH               | > 2 000   | < 2 |
|                 | HCl                | 2 ~ 80    | 5   |
| $\text{POCl}_3$ | - OH               | 大量的       | < 1 |

小于  $1 \times 10^{-6}$  的含氢杂质通常是可以达到的, 而且这些原材料用于 MCVD 可制作出含  $\text{OH}^- < 10 \times 10^{-9}$  的光纤。人们知道, 含  $10^{-8}$  数量级氢氧根的光纤, 在  $1.1 \sim 1.7 \mu\text{m}$  的长波段的损耗在 0.5 dB/km 以下。

3) 四氯化硅自动提纯工艺 本工艺是一种自动化连续提纯系统。该装置的简图如图 10.3-5 所示。工艺包括粗料  $\text{SiCl}_4$  的氯化处理, 以使溶解的氯达到化学计量的数量。氯化过的  $\text{SiCl}_4$  通过一系列过滤器进入混和槽光化学反应器。控制停留时间以完成紫外线照射。具有能完全除去副产品的流出工艺线穿过逆流塔, 该塔使用干燥氮气作清除剂。这个工程



可确保除去主要的副产品。然后将分离后的 $\text{SiCl}_4$ 引进一套二级蒸馏塔装置。在这个阶段,杂质可以大致分为比 $\text{SiCl}_4$ 轻的组分(如 $\text{HCl}$ 和 $\text{Cl}_2$ )和比 $\text{SiCl}_4$ 重的组分(如铁或其他金属氯化物及它们的络合物)。

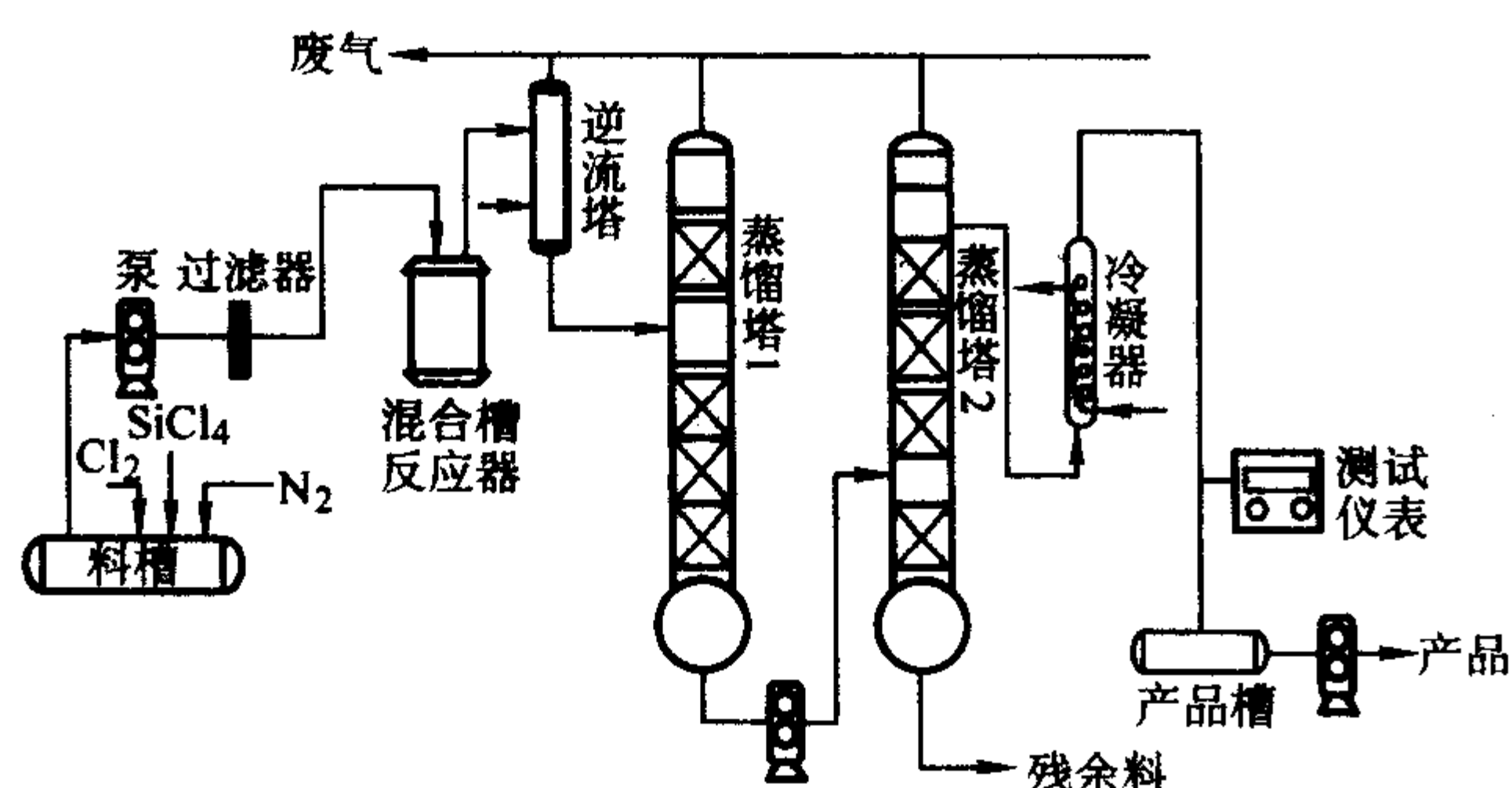


图 10.3-5 连续提纯系统流程简图

第一级塔起分离塔的作用,可将低沸点杂质减到极低的含量。通过具有预定回流比的第二级塔,将 $\text{SiCl}_4$ 蒸馏完,全部重组分杂质聚集在蒸馏釜中,定期排除。产品纯度用联机红外光谱仪检测。操作中实际达到的纯度水平,见表10.3-18。这些改进无论对低级原料或高级原料的提纯效果,都是明显而又相当惊人的。

表 10.3-18 提纯前后 $\text{SiCl}_4$ 中的杂质

| 杂质名称             | 外延级杂质质量                  |                       | 光纤专用级杂质质量                |                       |
|------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------|
|                  | 提纯前                      | 提纯后                   | 提纯前                      | 提纯后                   |
| Fe               | $62 \times 10^{-9}$      | $6 \times 10^{-9}$    | $29 \times 10^{-9}$      | $2 \times 10^{-9}$    |
| $\text{SiHCl}_3$ | $3\,000 \times 10^{-6}$  | $< 10 \times 10^{-6}$ | $38\,000 \times 10^{-6}$ | $10 \times 10^{-6}$   |
| HCl              | $50 \times 10^{-6}$      | $< 10 \times 10^{-6}$ | $10 \times 10^{-6}$      | $< 10 \times 10^{-6}$ |
| $\text{OH}^-$    | $10 - 20 \times 10^{-6}$ | $< 1 \times 10^{-6}$  | $< 1 \times 10^{-6}$     | $< 1 \times 10^{-6}$  |

这种独特的新型工艺已经设计、制造了产品。含氢杂质 $< 10 \times 10^{-6}$ ,金属杂质 $< 2 \times 10^{-9}$ 的高纯 $\text{SiCl}_4$ 已经批量生产。

### 4.3 光纤用气体原料的纯化

光纤工业一般直接取用电子工业中的高纯气体。但是,制作超低损耗光纤对含水量和含氢化合物的要求是相当严格的。这是因为,在制造光纤预制棒的沉积过程中,所用氧气的水含量,比 $\text{SiCl}_4$ 等液态原材料中以三氯氢硅为主的含氢化合物的影响还要大。况且,光纤中的羟基主要是烧缩阶段反应中氧气的水分所引入。其他几种气体,如氮、氧、氩、氯等气态氟化物等均是工艺中依照要求而使用的,必须保证其纯度。因此,气体的纯度问题不能不引起研制工作者的重视。

#### (1) 气体的提纯方法

一般工业气体可经过纯化处理以达到对高纯气体的要求。常用的纯化方法很多,光纤用气体提纯主要采用的方法如下。

1) 化学反应法 这种方法是利用各种催化剂,通过化学反应除去气体中某种杂质组分。化学反应提纯法又可分为以下几种。

① 催化转化法 利用各种催化剂的特有性能,在气体中去除杂质。例如,利用铂、钨等催化剂,可以使气体某些杂质组分转化为另一种易于除去的杂质组分。混合在氢气中

的杂质氧或氧气中的杂质氢都可以通过催化剂转化,生产水汽而除去;氧气中的杂质烃类可转化成二氧化碳和水汽而除去。

② 直接化学法 利用活性金属或金属氧化物,可以直接与混合在气体中的微量杂质发生化学反应。活性铜、活性镍或活性氧化锰等可以直接除去混合在惰性气体中的微量氧;活性氧化铜和活性氧化银可以除去惰性气体中的微量氢。

③ 金属吸气剂法 利用金属吸气剂来去除气体中的杂质组分,这是近几年发展起来的新方法。元素周期表中IVB族元素钛、锆、铪及钽等金属和金属间化合物,具有较高的活性,能与氢、氧、氮、一氧化碳、二氧化碳、甲烷和水汽等微量杂质气体生成稳定性的化合物或固溶体,用以纯化各种稀有气体。这种方法的优点是可以同时除去多种杂质组份,而且深度较高。

2) 低温精馏法 低温精馏法是利用各种气体组分的沸点不同,可以通过低温精馏的方法,把杂质组分除去。如利用冷阱装置,利用水与气体的冰点温度差别,可有效去除气体中的水。

#### (2) 主要气体的制备及提纯工艺

本节对光纤制作中最常用的高纯气体的制备和具体纯化工艺作简要介绍。

1) 氧气 氧气在光纤制造工艺中既是参加反应的气体,又是载气,所以纯度要求严格,用量大。目前工业用氧气的来源,主要采用林德法或克劳德法,使空气液化,先将空气中的水分和二氧化碳去除,再经过加压、降压、液化,然后将 $\text{N}_2$ 及稀有气体与氧分离,由此而得到液态氧。另外,也可采用电解水的方法制备氧。由此得到的氧气其纯度一般为99.5%左右,在林德法或克劳德法所得普通氧气中有氩、氮、甲烷、烃类和微量氦、氙等杂质;在水电解所得的氧中主要有氢、氮和水汽等杂质。光纤制造中使用的高纯氧气必须去除这些杂质,可采用化学除氢和羟或通过低温精馏的方法除去氩、氮(上冷凝器)和氦、氙、烃类等(塔底),从而得到高纯氧气。

2) 氢气 氢气主要为燃烧用,其用量大。目前氢气的工业制法主要有高温裂解法和水电解法。高温裂解法依原材料的不同而有不同的途径。

① 天然气裂解法 在有天然气的地区可采用此法,其化学反应为



② 甲醇裂解法 在无天然气的条件下可采用甲醇裂解法,其化学反应为



上述方法制备的氢气都不同程度地含有 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 等杂质,需进行提纯加工,即经过催化、吸附、低温吸附、水洗过滤等处理,可获得3~5N的氢气。

3) 氦气 He在光纤脱水、拉丝中大量使用,He在空气中含量极低,常通过天然气或空气分离提纯法,获得99%的粗氦,再经低温吸附和过滤等过程,获得纯度达5~6N的高纯氦。

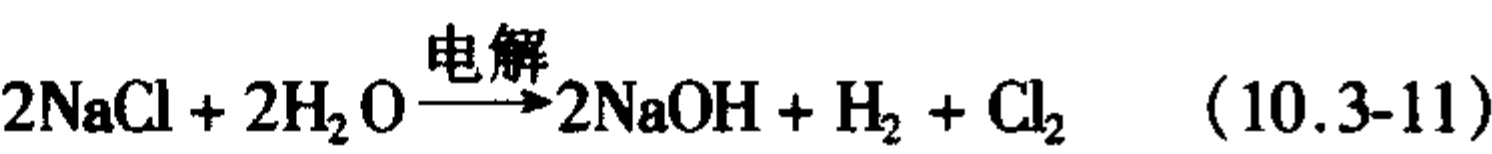
4) 氮气 氮气在光纤制造中应用范围最广,几乎每一步工艺如工艺管道的保护、拉丝、涂覆等都需要 $\text{N}_2$ 。工业上制氮是以空气为原料,将空气加压并降温使空气液化,利用液体氧氮的沸点的差别将 $\text{N}_2$ 先分离出来,这样得到的 $\text{N}_2$ 纯度达99%。为得到高纯 $\text{N}_2$ ,以此为原料,经过精馏、液化和分离、过滤等工艺,可得到5~6N的高纯氮。

5) 氩气 氩气应用在拉丝和涂覆工序中,氩气在空气



中的含量比较丰富，其制备方法也相似。高纯氩气的制备，可从空气分馏塔抽出含氩的馏分经氩塔制成粗氩（纯度95%以上），再经过化学反应和物理吸附的方法而获得高纯氩。

6) 氯气 为了获得低损耗单模光纤，在制作光纤预制棒的熔缩或 OVD/VAD 工艺的烧结阶段，采用通过高纯干燥氯气作为干燥剂的方法，对降低光纤中的氢氧根含量效果明显。工业上大量制取氯气的方法是采用电解法，即电解氯化钠溶液，其化学反应式为



在阳极上收集到氯气，并经液化成液氯。高纯度氯多采用硫酸脱水等处理方法，但是由于氯气不仅沸点低，尤其毒性大、腐蚀性强，对提纯工艺和设备的要求苛刻，比其他气体纯化要困难得多。

在光纤制造中，除直接购买高纯气体外，也采用气体纯化器来纯化气体使之达到特定要求。氧气、氩气、氮气、氦气、氯气及气态氟化物等气体的纯化，通常是采用低温精馏纯化和吸附干燥纯化的方法来获得高纯气体。

5 石英玻璃光纤原材料的纯度检测

光纤生产过程中需采用不同纯度的原材料，准确地测定光纤原材料中的杂质含量对光纤质量控制十分重要。目前规模生产的光纤厂控制光纤原材料纯度分三步：进厂前的检测，进入工艺室前的监测和工艺过程中的监测，这足以说明原材料纯度检测的重要性。

在光纤中高纯原材料的纯度鉴定中，主要是对其杂质含量的检测。目前有多种检测微量（痕量）杂质的分析方法，表 10.3-19 列出了它们的应用范围及检测限度。

表 10.3-19 常用分析仪器的检测极限

| 分析方法           | 用途              | 最小可探测量/g          |
|----------------|-----------------|-------------------|
| 1) 气体色谱法       |                 |                   |
| a. 导热法         | 各种有机物、挥发性无机物、气体 | 10 <sup>-7</sup>  |
| b. 火焰电离        | 可燃性有机物          | 10 <sup>-12</sup> |
| c. 电子俘获        | 亲电子有机物          | 10 <sup>-13</sup> |
| d. 氦电离         | 各种挥发性化合物        | 10 <sup>-13</sup> |
| 2) 质谱法         |                 |                   |
| a. 火花源         | 各种元素、多数化合物      | 10 <sup>-13</sup> |
| b. 电子探针        | 各种元素、多数化合物      | 10 <sup>-12</sup> |
| c. 化学电离        | 有机物             | 10 <sup>-10</sup> |
| d. 气体色谱/质谱/计算机 | 有机物             | 10 <sup>-11</sup> |
| e. 离子探针        | 各种元素、某些无机和有机物   | 10 <sup>-15</sup> |
| 3) 高性能液体色谱法    |                 |                   |
| a. 折射率         | 各种化合物           | 10 <sup>-6</sup>  |
| b. 紫外/可见光      | 各种能吸收紫外/可见光的化合物 | 10 <sup>-9</sup>  |
| 4) 中子活化分析      | 各种元素            | 10 <sup>-12</sup> |
| 5) 原子吸收光谱      |                 |                   |

续表 10.3-9

| 分析方法         | 用途               | 最小可探测/g           |
|--------------|------------------|-------------------|
| a. 火焰        | 金属元素             | 10 <sup>-9</sup>  |
| b. 无火焰       | 金属元素             | 10 <sup>-12</sup> |
| 6) 红外光谱      | 各种能吸收红外光的物质      | 10 <sup>-6</sup>  |
| 7) 电子光谱      | 多种元素、某些化合物       | 10 <sup>-7</sup>  |
| 8) X 射线光谱    | 原子序数大于 12 的元素    | 10 <sup>-17</sup> |
| 9) 离子散射光谱沉积法 | 各种元素、某些无机和有机物    | 10 <sup>-15</sup> |
| 10) 等离子体色谱   | 有机物、某些亲电子的无机物    | 10 <sup>-12</sup> |
| 11) 极谱       | 多数金属元素和化合物、某些无机物 | 10 <sup>-16</sup> |

注：一个物质的最小可探测量（MDCV）可规定为给出探测信号等于噪声电平两倍时所需的数量。

5.1 金属杂质离子的检测

造成光纤吸收损耗的有害杂质是金属杂质离子（Fe、Co、Ni 等）和氢氧根离子（能形成 OH<sup>-</sup> 的含氢物质和水分）两大类，前面已经详细叙述了这些杂质所允许的含量的数量级。

在对有害金属杂质的检测方法中，国内外大多数是采用质谱法、原子发射光谱法、原子吸收光谱法等，这里只简要介绍最常用的无火焰原子吸收光谱测定方法。

原子吸收光谱分析是一种基于原子能在气态时吸收辐射能的分析方法。即将试样变为原子蒸气，然后用一种能发射与待测元素相同的特征谱线的光源，使其辐射通过该原子蒸气，则此光源的强度将因为被吸收而减弱，测量减弱的程度，即可求出元素的含量。

原子吸收法测定的元素已达 70 余种。此法选择性好，灵敏度高，操作简便、快捷，易于应用；同时也由于测量是基于原子吸收，火焰温度变化的影响也较小，准确度一般在 1% ~ 2%。

光纤的主要原料 SiCl<sub>4</sub> 和掺杂原料如 GeCl<sub>4</sub> 等试剂中所含的有害金属杂质的定量分析，采用高灵敏度的无火焰原子吸收光谱能够测出毫微克级（10<sup>-9</sup> g）的含量。其绝对检测极限高，操作程序比较简单。

5.2 含氢化合物的检测

光纤中的氢氧根，对光损耗影响极大，特别在长波长范围。其来源主要是原材料中的含氢化合物，如卤化物原料试剂中的三氯氢硅、盐酸、羟基和碳氢化合物等；氧气中的甲烷和水等。必须在使用前准确地测出这些原料中含氢化合物杂质的含量并加以控制。

对液态原料中的含氢化合物杂质的检测，国内外通常是用红外光谱仪来进行的。后来用气相色谱分析法成功的解决了硅卤化物中微量烃的氯化物的分析问题。该法可测出 SiCl<sub>4</sub> 中三氯氢硅的最低含量为 2 × 10<sup>-5</sup> %，甲基氯硅烷测到 1 × 10<sup>-4</sup> %，乙基氯硅烷可测至 2 × 10<sup>-5</sup> %。并且解决了腐蚀仪器和对仪器要求苛刻的问题。尤其能简化操作，提高检测的灵敏度。

高纯气体中水分和含氢化合物等杂质的微量分析，也是采用气相色谱仪、红外光谱仪等测试，但要求分析方法和仪器具有较高的检测灵敏度，在气体取样和分析操作中，必须严格防止试样受到污染，并要有相当浓度范围的标准气，或



者用高灵敏度的基准分析方法进行标定,才能得到准确的分析结果。

5.3 高纯气体的纯度检测方法

对光纤制作中所用的氧气、氮气、氦气、氩气和氟气等高纯气体中杂质含量的分析,可用一般高纯气体中微量气体杂质的检测方法,见表 10.3-20。然而,在上述高纯气体质量分析中,对氟气中微量水分等的检测比较困难,这与氟气腐蚀仪器和有毒等因素有关。

表 10.3-20 常用的微量气体杂质测定方法

| 被测杂质                                       | 分析方法    | 最小监测量<br>/10 <sup>-6</sup> | 特点                     |
|--|---------|----------------------------|------------------------|
| 水汽<br>(H <sub>2</sub> O)                   | 化学法     | 0.5                        | 经典方法,手工操作,比较麻烦         |
|  | 镜面露点法   | 0.01                       | 装置简单,操作容易,需耗液氮         |
|  | 电解法     | 0.05                       | 能连续测定自动记录,便于携带         |
|  | 电容法     | 0.001                      | 灵敏度高,可连续测定,维护方便        |
| 氧气<br>(O <sub>2</sub> )                    | 铜氨比色法   | 0.05                       | 经典方法,手工操作,较为常用         |
|  | 黄磷发光法   | 0.005                      | 仪器简单,维护方便,可连续测定        |
|  | 电化学法    | 0.05                       | 能连续测定,自动记录,便于携带        |
|  | 氧化锆法    | 0.1                        | 能分析常量及微量               |
|  | 气相色谱法   | 0.001                      | 浓缩热导检测或直接进样氦离子化检测      |
| 氢气<br>(H <sub>2</sub> )                    | 热导法     | 1                          | 能连续测定,自动记录             |
|  | 气相色谱法   | 0.01                       | 半导体气敏检测,或氦离子化检测        |
| 氮气<br>(N <sub>2</sub> )                    | 光谱法     | 1                          | 能连续测定,自动记录             |
|  | 电子迁移率法  | 1                          |                        |
|  | 气相色谱法   | 0.02                       | 浓缩热导检测或直接进样氦离子化检测      |
|  | 四级质谱法   | 0.1                        | 设备较昂贵,可同时测定各种杂质        |
| 甲烷<br>(CH <sub>4</sub> )                   | 红外吸收光谱法 | 1                          | 能连续测定,自动记录             |
|  | 气相色谱法   | 0.01                       | 氢焰离子化检测或氦离子化检测         |
| 一氧化碳<br>(CO)<br>二氧化碳<br>(CO <sub>2</sub> ) | 电导法     | 1                          |                        |
|  | 红外吸收光谱法 | 1                          | 能连续测定,自动记录             |
|  | 气相色谱法   | 0.001                      | 用转化色谱法氢焰离子化检测或直接氦离子化检测 |

5.4 高纯气体纯度测试仪表

高纯气体的检测根据检测杂质成分的不同采用不同的检

测方法,见表 10.3-21。

表 10.3-21 杂质分析检测仪表

| 名称              | 杂质组分             | 分析仪器      | 建议型号     |
|-----------------|------------------|-----------|----------|
| H <sub>2</sub>  | O <sub>2</sub>   | 微量氧分析仪    | WLO-150E |
|                 | N <sub>2</sub>   | 氦离子相色谱仪   | GC-2000H |
|                 | CO               | 氦离子相色谱仪   | GC-2000H |
|                 | CO <sub>2</sub>  | 氢焰色谱仪     | 8820H    |
|                 | THC              | 氢焰色谱仪     | 8820H    |
|                 | H <sub>2</sub> O | 微量水分析仪    | SDP(英国)  |
|                 | 微粒(≥0.2 μm)      | 激光尘埃离子计数器 | Y09-6    |
| PO <sub>2</sub> | Ar               | 氦离子化气相色谱仪 | GC-2000H |
|                 | N <sub>2</sub>   | 氦离子化气相色谱仪 | GC-2000H |
|                 | CO               | 氢焰色谱仪     | 8820H    |
|                 | CO <sub>2</sub>  | 氢焰色谱仪     | 8820H    |
|                 | THC              | 氢焰色谱仪     | 8820H    |
|                 | H <sub>2</sub> O | 微量水分析仪    | SDP(英国)  |
|                 | 微粒(≥0.2 μm)      | 激光尘埃离子计数器 | Y09-6    |
| O <sub>2</sub>  | H <sub>2</sub> O | 微量水分析仪    | SDP(英国)  |
|                 | Ar               | 氦离子色谱仪    | GC-2000H |
|                 | N <sub>2</sub>   | 氦离子色谱仪    | GC-2000H |
|                 | CO               | 氢焰色谱仪     | 8820H    |
|                 | CO <sub>2</sub>  | 氢焰色谱仪     | 8820H    |
|                 | THC              | 氢焰色谱仪     | 8820H    |
|                 | 微粒(≥0.2 μm)      | 激光尘埃离子计数器 | Y09-6 型  |
| N <sub>2</sub>  | O <sub>2</sub>   | 微量氧分析仪    | WLO-150E |
|                 | H <sub>2</sub> O | 微量水分析仪    | SDP(英国)  |
| PN <sub>2</sub> | O <sub>2</sub>   | 微量氧分析仪    | WLO-150E |
|                 | Ar               | 氦离子色谱仪    | GC-2000H |
|                 | H <sub>2</sub>   | 氦离子色谱仪    | GC-2000H |
|                 | CO <sub>2</sub>  | 氢焰色谱仪     | 8820H    |
|                 | THC              | 氢焰色谱仪     | 8820H    |
|                 | H <sub>2</sub> O | 微量水分析仪    | SDP(英国)  |
|                 | 微粒(≥0.2 μm)      | 激光尘埃离子计数器 | Y09-6    |
| He              | H <sub>2</sub>   | 氦离子色谱仪    | GC-2000H |
|                 | O <sub>2</sub>   | 微量氧分析仪    | WLO-150E |
|                 | N <sub>2</sub>   | 电子迁移气相色谱仪 | GC-100H  |
|                 | CO               | 氢焰色谱仪     | 8820H    |
|                 | CO <sub>2</sub>  | 氢焰色谱仪     | 8820H    |
|                 | THC              | 氢焰色谱仪     | 8820H    |
|                 | H <sub>2</sub> O | 微量水分析仪    | SDP(英国)  |
|                 | 微粒(≥0.2 μm)      | 激光尘埃离子计数器 | Y09-6    |
| PAr             | H <sub>2</sub>   | 氦离子化气相色谱仪 | GC-2000H |
|                 | O <sub>2</sub>   | 微量氧分析仪    | WLO-150E |
|                 | N <sub>2</sub>   | 电子迁移气相色谱仪 | GC-100H  |



续表 10.3-21

| 名称              | 杂质组分                | 分析仪器      | 建议型号     |
|-----------------|---------------------|-----------|----------|
| PAr             | CO                  | 氢焰色谱仪     | 8820H    |
|                 | CO <sub>2</sub>     | 氢焰色谱仪     | 8820H    |
|                 | THC                 | 氢焰色谱仪     | 8820H    |
|                 | H <sub>2</sub> O    | 微量水分析仪    | SDP (英国) |
|                 | 微粒 (≥0.2 μm)        | 激光尘埃离子计数器 | Y09-6    |
| Cl <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O    | 微量水分析仪    | SDP (英国) |
|                 | H <sub>2</sub>      | 氦离子色谱仪    | GC-2000H |
|                 | O <sub>2</sub>      | 氦离子色谱仪    | GC-2000H |
|                 | N <sub>2</sub>      | 氦离子色谱仪    | GC-2000H |
|                 | CH <sub>4</sub>     | 氢焰色谱仪     | 8820H    |
|                 | CO                  | 氢焰色谱仪     | 8820H    |
|                 | CO <sub>2</sub>     | 氢焰色谱仪     | 8820H    |
|                 | THC                 | 氢焰色谱仪     | 8820H    |
| CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O    | 微量水分析仪    | SDP (英国) |
|                 | O <sub>2</sub> + Ar | 氦离子化气相色谱仪 | GC-2000H |
|                 | N <sub>2</sub>      | 氦离子化气相色谱仪 | GC-2000H |
|                 | CO                  | 氢焰色谱仪     | 8820H    |
|                 | THC                 | 氢焰色谱仪     | 8820H    |

6 高纯气体的储藏、输送

光纤制作工艺中所使用的气体具有品种多、纯度要求高及用量不太大等特点，这和电子器件生产相似。为此，各个国家都根据自己的资源、气体供应方式及工业管理等具体情况来选择其所用高纯气体的来源，设计合理的高纯气体储藏及输送设备。

高纯气体储藏、输送管道材料和附件的选用是十分重要的，对储藏、输送高纯气体用的容器、管道材料的选择原则有如下：

- ①对所接触的高纯气体不发生化学反应；
- ②透气系数小，不产生渗透与泄漏现象；
- ③管材对气体和水汽的吸附性要小；

- ④具有抗耐腐蚀性；
- ⑤耐老化性好。

由于塑料、橡胶材料透气系数高，一般在光纤制造中的高纯气体储藏、输送管道材料不采用这样的材料。玻璃因易碎，一般也不采用。因此，高纯气体储藏、输送管道材料和附件所用的材料一般采用金属材料。普通的金属材料内壁比较粗糙，易产生尘埃及杂质吸附，有些气体可能与金属发生化学反应，如氯气等具有腐蚀性的气体容易与材料反应生成锈物，由此造成污染。因此必须对金属材料内壁进行物理法或者化学法或者电化学法的特殊处理。例如，对高纯气体输送管道内壁作抛光退火，电化学抛光、氧化等洁净处理，可达到比较理想的效果。光纤制造中不同原材料选用不同材质的选用要求，见表 10.3-22。

表 10.3-22 光纤制造原材料储藏、输送管道材料选用要求

| 材料   | 材 质   |
|------|---|
| 四氯化硅 | 高纯石英玻璃材料或电子抛光的不锈钢材料                               |
| 四氯化锗 | 高纯石英玻璃或高硅氧玻璃，为避光一般采用棕色玻璃瓶                         |
| 高纯气体 | 电化学抛光的不锈钢管道，如 316L EP 管，粗糙度 $R_a = 10 \mu m$      |
| 普通气体 | 化学抛光的不锈钢管道，如 316L CC 管，粗糙度 $R_{a\max} = 25 \mu m$ |

气体在运输过程中，必然要接触到容器、输送管道，还有接头、阀门、净化装置、纯化剂、测试仪表、流量计等，如果这些容器、管道等内壁未经特殊处理，当气体充入容器、或流经管道或阀门等时，容器或管道内壁附着的污染物或吸附的水会对高纯气体造成污染。如果材质差，尤其耐腐蚀性能差，也会对气体造成污染。因此，即使有先进的气体制造和提纯技术，得到高质量的高纯气体，但如果不能准确将纯净的气体送到使用点，就失去使用价值。所以，应该强调高纯气体的储藏、输送系统质量的好坏，是能否保证工艺中所用高纯气体纯度的决定因素。

光纤制造中采用的高纯气体在运输或传输过程中，必须保证所有气体容器和管道及其附件的气密性。对高纯气体要求系统的透气系数不大于  $10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$  (用氦检漏)，普通气体要求不大于  $10^{-6} \text{ cm}^3/\text{s}$ 。

编写：魏忠诚 (武汉邮电科学研究院)  
石 青 (武汉邮电科学研究院)



## 第4章 预制棒的各种制作工艺及其设备

### 1 概述

在20世纪70年代,国外成功开发了多种光纤预制棒制造工艺,其中主要包括:改良的化学汽相沉积工艺(MCVD)、外部汽相沉积工艺(OVD)、汽相轴向沉积工艺(VAD)、微波等离子体化学汽相沉积工艺(PCVD)等。一直到20世纪80年代初期,研究主要集中于了解预制棒制造工艺包含的物理和化学机理、研制设备、建立工艺过程控制,并开始小规模生产。

1980年全世界的光纤总产量不足10万公里,大都是单独利用以上某种工艺制造直接用于拉丝的梯度多模光纤预制棒,棒都比较小,每根棒可拉出的光纤只有几公里到几十公里。在1980年至2000年期间,随着单模光纤取代梯度多模光纤成为市场主流产品,光纤市场迅速扩大。单模光纤的大规模经济生产成为发展的重点。因此,国际上大力开发制造大型光纤预制棒的新工艺,其发展方向是混合工艺(hybrid processes),俗称“两步法”,图10.4-1示出“两步法”工艺示意图。

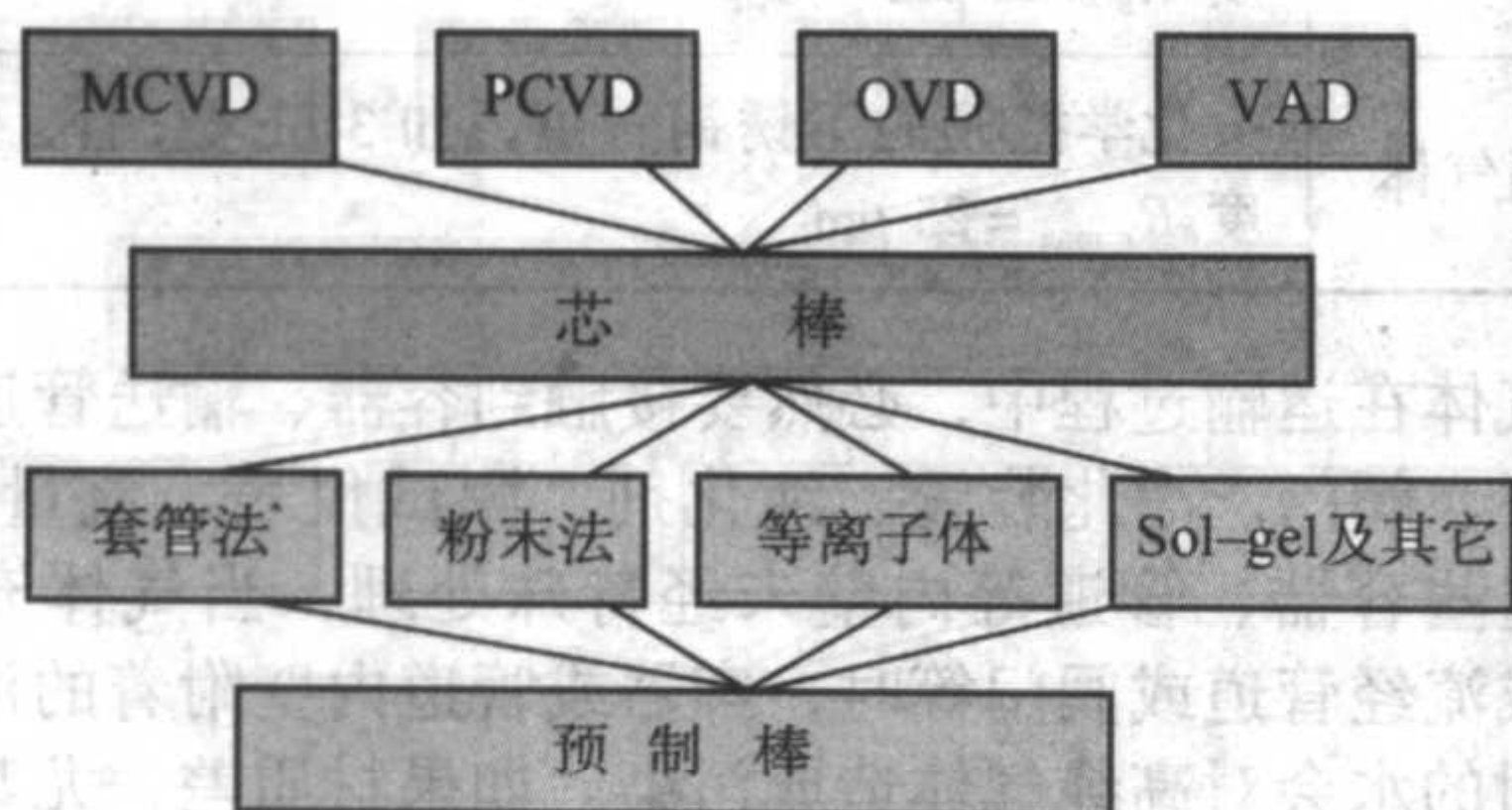


图 10.4-1 光纤预制棒两步法制造工艺示意图

两步法工艺中,OVD、VAD、MCVD、PCVD 等传统名称仅仅表示生产预制棒的第一步,即生产芯棒所用的工艺。芯棒的特点是其芯与包层的直径比大大超过最终光纤要求的芯与包层直径比。第二步,利用各种低成本的技术在芯棒上附加外包层,使制成的预制棒的芯直径与包层直径的比例与最终光纤要求的芯与包层直径比相同。光纤预制棒的光学特性主要取决于芯棒制造技术,光纤预制棒的成本主要取决于外包层技术。因此,只有用芯棒制造技术加上外包技术才能全面说明当前光纤预制棒制造工艺的技术、经济特征。

20世纪80年代初,国际上开始用套管法做预制棒。对于MCVD和PCVD芯棒,这是最普遍采用的外包方法,同时,VAD工艺也开始采用套管法来进行单模光纤的商业化生产。稍后,康宁公司将粉末(soot)外包层技术用于工业化生产。20世纪90年代,阿尔卡特公司用等离子体喷涂技术取代了套管法;朗讯公司则开发了溶胶-凝胶外包层技术。目前,几乎所有用VAD、OVD制造光纤芯棒的生产厂家都用了粉末外包层技术。由于粉末外包层技术和设备已经有商品,许多用MCVD制造芯棒的厂家也纷纷用粉末代替了套管。

由于采用了两步法,克服或部分克服了四种基本工艺制造大型预制棒的各种限制因素,例如衬底管尺寸对管内法(MCVD/PCVD)的限制;烧结炉体积对外沉积法(OVD/VAD)的限制等,光纤预制棒迅速增大。图10.4-2示出了最近10年来预制棒增大趋势(图示为常规生产水平,实验室水平还要高出1倍多)。本章各节就图10.4-1所涉及的各种

工艺及设备分别进行详细介绍。

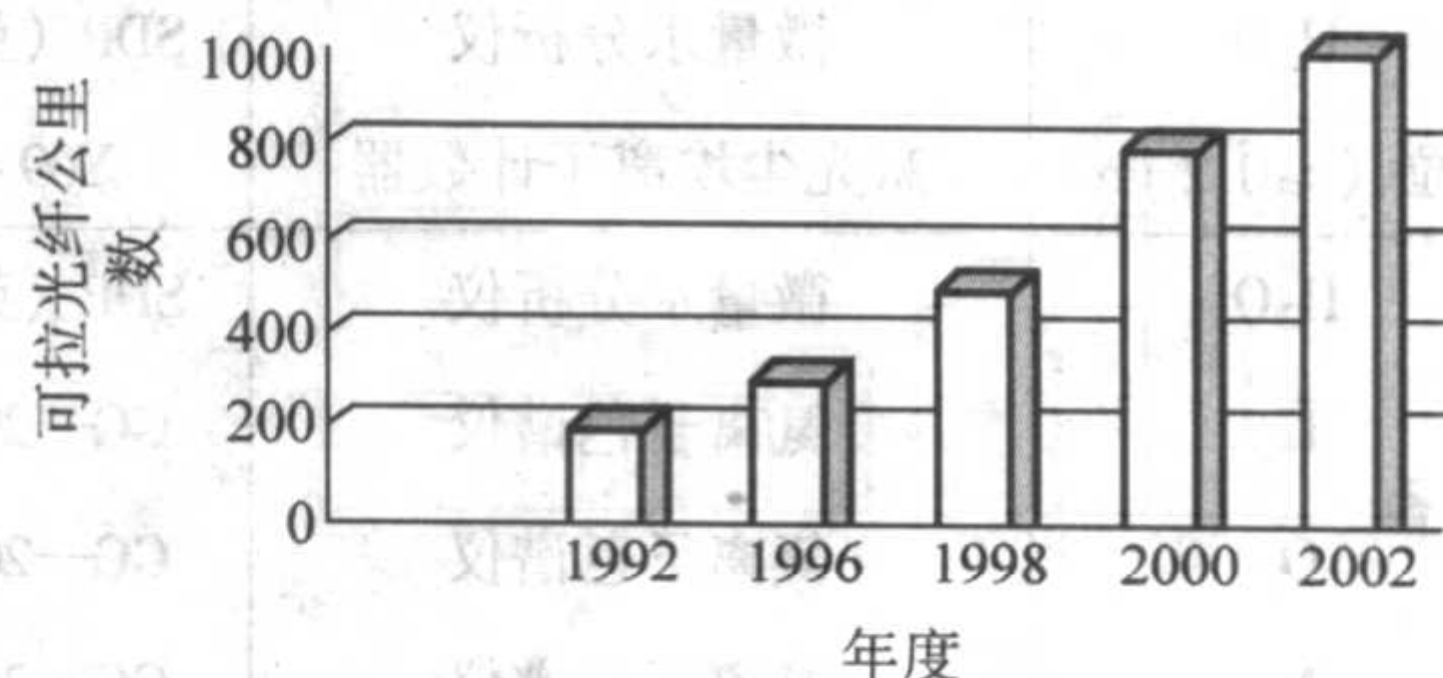


图 10.4-2 最近 10 年来预制棒增大趋势

### 2 芯棒工艺及设备

#### 2.1 MCVD 工艺及设备

##### (1) MCVD 工艺

MCVD工艺是由美国贝尔实验室于1973年发明的。30年来,遍及全世界的作者发表了无数有关该工艺的文章,其中最重要的是美国贝尔实验室的科学家在1982年和1985年发表的全面综述,已经为读者提供了系统的参考资料。鉴于全书的篇幅的限制,本章只对MCVD工艺涉及的最重要的机理、关键技术及其新发展进行最扼要的介绍。

1) 典型 MCVD 工艺简述 图 10.4-3 是典型的 MCVD 系统示意图。首先将一根石英玻璃管(通常称之为衬底管)安装在卧式玻璃车床的两个同步旋转卡盘上,衬底管的一端与化学原料供应系统(一般为鼓泡瓶系统)相连,以便将各种化学原料( $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ 等)以控制的量进行混合并输入衬底管。衬底管的另一端与反应尾气及粉尘处理设备相连。衬底管下方的喷灯,以可控的速度沿衬底管纵向平移对衬底管加热。化学原料混合物在衬底管内的流动方向与喷灯的平移方向一致。当化学原料混合物被加热到足够高的温度(约 $1500^\circ\text{C}$ )时,即发生化学反应,生成亚微米大小的包含所需掺杂剂的二氧化硅玻璃微粒并沉积于热区下游的衬底管的内表面上,当喷灯平移经过时,沉积的材料就被烧结成一层透明的玻璃膜。喷灯平移到衬底管的出气端就高速返回进气端,开始第二层沉积,可依次进行很多层沉积。沉积单层厚度几微米到几十微米。根据打算生产的光纤品种,进行工艺设计,按照设计的程序,先沉积包层材料,再沉积芯材料,沉积过程中控制相应沉积层的化学原料混合物的成分和相应的沉积层数,以获得必需的芯/包层光波导结构。在沉积完成之后,接着以很高的温度( $1800\sim 2200^\circ\text{C}$ )把沉积的高纯材料连同衬底管一起熔缩成一根实心石英玻璃棒,即为芯棒。然后,再用各种外包层技术制成预制棒。图 10.4-4 示出典型的 MCVD 工艺流程图,沉积和熔缩都用同一台车床。

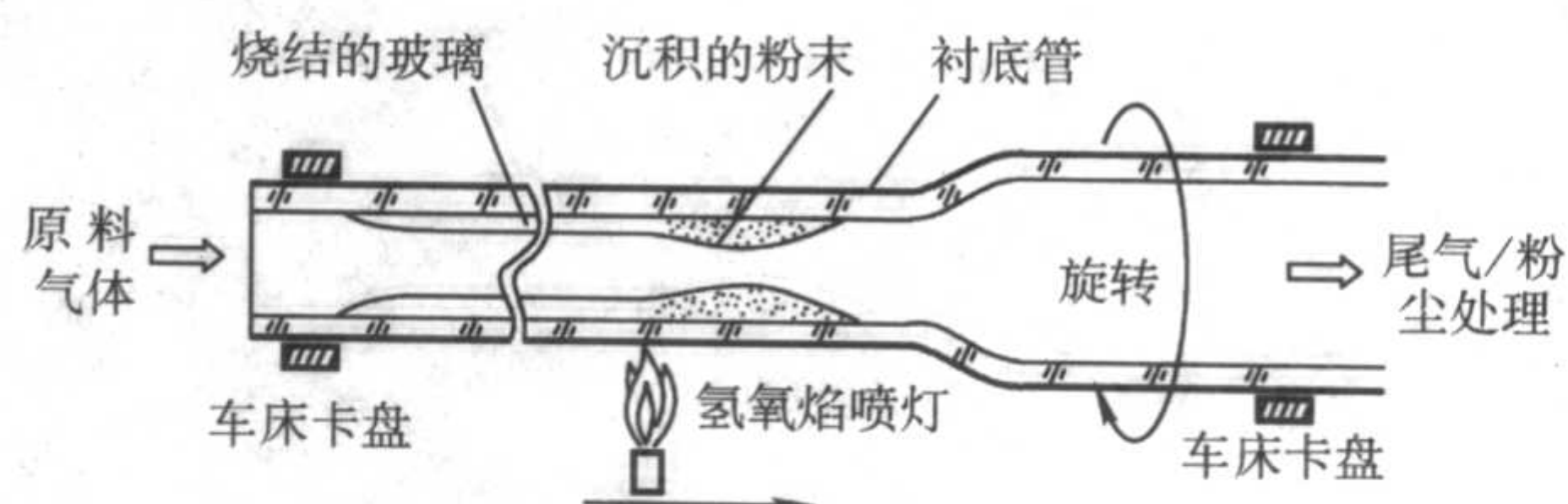


图 10.4-3 典型的 MCVD 系统示意图



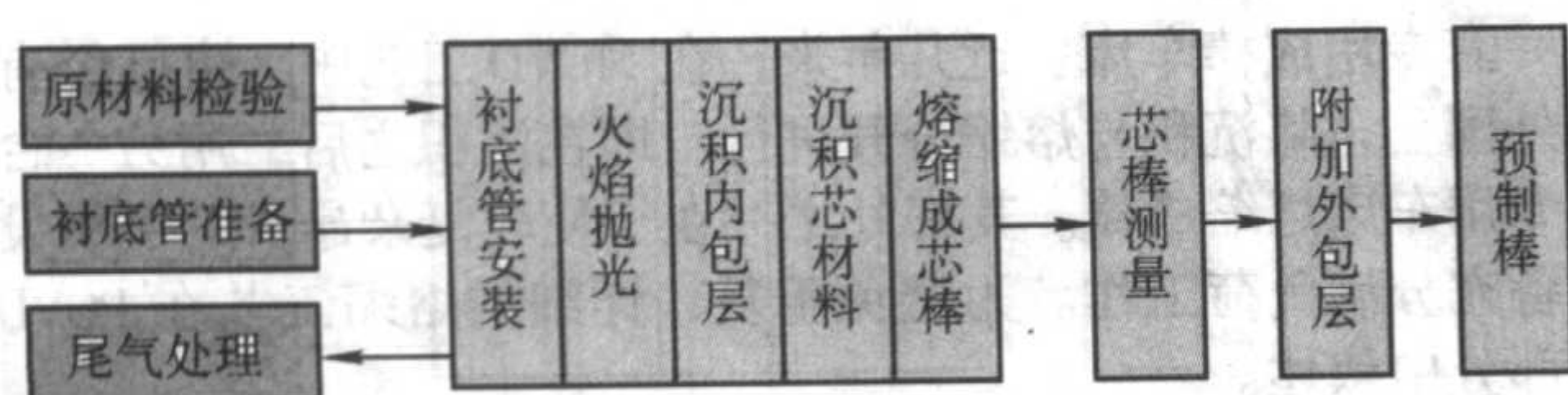
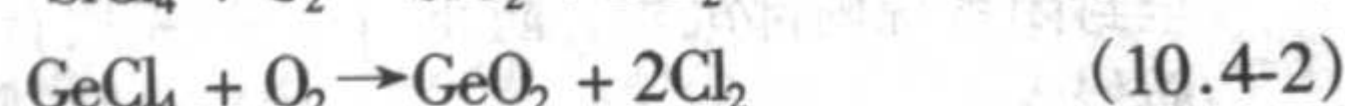
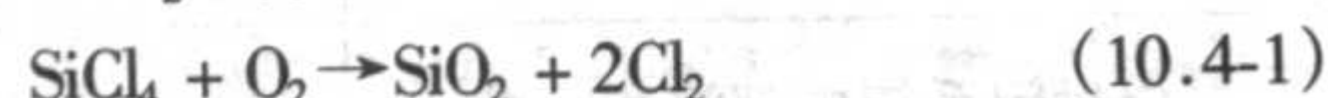


图 10.4-4 典型的 MCVD 预制棒工艺流程

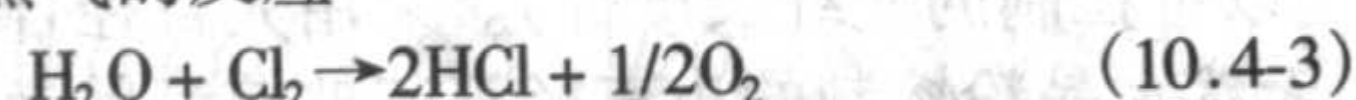
## 2) MCVD 工艺机理与关键技术

## ① MCVD 工艺中的主要化学反应

a. 形成  $\text{SiO}_2$  和  $\text{GeO}_2$  的反应

$\text{SiO}_2$  是光纤的基质材料； $\text{GeO}_2$  是纤芯最重要的掺杂材料。以上两个化学反应式是 MCVD 工艺中发生的最基本的反应。国际上大多数文献都称它们是氯化物的氧化反应；也有称置换反应或者氧化还原反应的。实际上，在所有置换反应中，反应物的原子或离子都有电子的得或者失，因此，都是氧化还原反应。所以，三种说法都是正确的。反应的条件是高温。红外光谱分析尾气成分的研究证明，在  $1800^\circ\text{K}$ ， $\text{SiCl}_4$  几乎完全反应生成  $\text{SiO}_2$ ； $\text{GeCl}_4$  仅部分反应生成  $\text{GeO}_2$ 。在典型 MCVD 工艺实践中，喷灯加热的温度不是根据反应需要确定的，而是由沉积层是否能够烧结透明确定的，通常高于  $1800^\circ\text{K}$ 。沉积芯材料时，两种反应同时发生，此外，反应的产物之间、反应的产物与原材料气体之间还会发生多达 10 种的副反应。这些反应互相竞争。反应是否完全、反应效率高低、反应进行的方向都是受平衡常数与温度、气相成分浓度的关系控制的。研究反应的动态平衡，对于了解工艺过程、指导生产有重要意义。一般， $\text{SiCl}_4$  100% 反应，而只有 30% 以下的  $\text{GeCl}_4$  发生反应。

## b. 氯气与水蒸气的反应



$\text{H}_2\text{O}$  可来自原材料气体和外界潮气向系统内部的渗漏，包括原材料气体中的各种含氢杂质与氧气反应生成的水蒸气；氯气是沉积阶段  $\text{SiCl}_4$  等与氧气反应生成的副产品，系统中典型存在 3%~10% 的氯气。该反应有利于降低光纤的 -OH 浓度，这是 MCVD 工艺特有的自纯化作用。但是，在熔缩阶段，一般没有氯气存在，因此，数量不可忽略的 -OH 就与玻璃结合。解决方法通常是在熔缩气流中附加 10%~20%（流量比）的氯气，利用以上反应消除 -OH。

## ② MCVD 工艺的沉积与烧结

a. 沉积机理 已经结论性证明了，MCVD 中微粒沉积的机理是热泳，即在存在温度梯度的条件下，处在不同温度区的分子有不同的平均运动速度；在较高温区的分子的平均运动速度大，动能较大；在较低温区的分子的平均运动速度较小，动能较小。当管内原材料气流的温度被加热到高于  $1800^\circ\text{K}$  时，在某一定的径向位置处，就形成微粒。微粒悬浮在气流中，随气流继续向下游移动。悬浮在气流中的微粒在两侧受到这些分子的碰撞。由于两侧的碰撞力度有差别，结果微粒将受到指向降温方向的净作用力，即微粒向较低温区迁移。在管壁温度降低到低于气流温度时，某些沿着靠近管壁的轨迹移动的微粒就沉积在管内壁，同时，其他沿管中心附近的轨迹移动的微粒就被吹出衬底管。根据该机理建立的数学模型能够预计和解释 MCVD 工艺中的物理化学过程。

b. 沉积效率 沉积效率是氯化物与氧反应生成并有效沉积在管内的氧化物的量与其理论生成氧化物的量之比（%）。在 MCVD 的正常工作状态， $\text{SiCl}_4$  转变成  $\text{SiO}_2$  的化学反应是完全的，沉积效率仅受限于微粒向管壁的渡越，则沉积效率由下式估算

$$E \approx 0.8 [1 - (T_c/T_r)] \quad (10.4-4)$$

式中， $T_r$  是化学反应形成微粒的温度；温度单位为  $^\circ\text{C}$ ； $T_c$  是  $T_r$  与热区下游的气体及管壁温度达到均衡的温度，温度单位为  $^\circ\text{C}$ 。

沉积效率对  $T_c$  很敏感。 $T_c$  与以下工艺参数强烈相关：喷灯行程，喷灯平移速度，管壁厚度，环境温度等。典型情况  $\text{SiO}_2$  沉积效率约 50%。由式 (10.4-4) 估算的沉积效率与实验结果非常吻合。 $\text{GeO}_2$  的沉积效率不是受限于微粒向管壁的渡越，是受反应不完全限制的。典型情况是  $\text{GeO}_2$  沉积效率约 20%~30%。

c. 沉积速率 沉积速率是单位时间获得的有效沉积材料的量 ( $\text{g/min}$ )。为了提高沉积速率，首先采取的措施是增加反应物流量/浓度。实验证明，增加反应物流量是有限的。高速率 MCVD 工艺应全面考虑以下各方面的问题。

管内气体总流量和进气端椎区长度：鼓泡瓶系统，载出的氯化物流量  $Q_r$  与载气流量成正比。要求  $Q_r$  增大，总流量  $Q_t$  势必增大。而  $Q_t$  对沉积区长度  $L$  起决定性作用 ( $L \propto Q_t/\alpha$ ， $\alpha$  是气体热扩散系数)。而进气端椎区长度与  $L$  相当。要权衡得失进行折中。

气泡问题：在  $Q_r/Q_t$  比值很大的情况下，微粒生长快，可絮结成 2~3 mm 的大团，造成不均匀沉积，引起气泡，需设计适当的  $Q_r/Q_t$  比值。

能够顺利烧结的单层沉积最大厚度：对于梯度多模光纤，单层厚度增加，折射率分布的层结构明显，带宽会降低，要权衡折中。对单模光纤可灵活设计工艺，比如，在沉积初始阶段的若干层，以最高速率沉积；然后，需略微降低，以适应增厚的管壁和降低的热传递。

兼顾沉积效率：气体总流量高，通常会降低沉积效率，未沉积的大量粉末可能阻塞系统。

衬底管直径与熔缩：大直径衬底管有利于高沉积速率；直径增大使管内气体流速降低，不至于把大量粉末吹出沉积区，有利于保持沉积效率。因此，衬底管直径已经从 15 mm 增大到 40 mm 以上。典型 MCVD 的沉积时间与熔缩成棒时间相当。管子越大，沉积的材料越厚，越难以熔缩，要权衡折中。

一般，以下各项措施对于提高沉积速率是有益的：附加氦气，增大气体热扩散系数；采用宽热区，更有效地加热气体；下游冷却；采用新加热方式等。当前的 MCVD 沉积速率一般为 1~3 g/min。对于单模光纤，由于采用混合工艺，必需用 MCVD 沉积的材料只占 5% 左右，其余都是用衬底管及外包层工艺形成的，MCVD 沉积速率的高低已经不那么重要了。

d. 沉积的纵向均匀性 业界曾经对 MCVD 光纤的纵向均匀性颇多微词。除了拉丝引入的丝径波动外，MCVD 光纤的纵向均匀性主要有两大问题。首先是进气端的椎度区，通过降低  $Q_t$  提高  $\alpha$  可以缩短椎长。附加的办法是在进气端使喷灯平移速度从零按照设定的坡度逐渐地提升到正常速度，从而增加在进气端的沉积，缩短椎度区。其次是  $T_c$  沿行程的变化。其中管子几何尺寸的纵向改变，尤其是壁厚/横截面积的波动，造成  $T_c$  变化，就会引起沉积厚度、沉积成分的改变，使纵向均匀性受损。喷灯平移速度的稳定性、环境温度的稳定性等所有影响  $T_c$  的因素都会引起不均匀沉积。这里最重要的是采用几何特性好的衬底管及精确的管径控制技术。

优良的纵向均匀性的主要表现是光时域反射仪 (Optical Time Domain Reflectometry, OTDR) 双向测量衰减系数的差值非常小。当前水平：在 1310 nm 和 1550 nm 波长测量的双向差  $\leq 0.03 \text{ dB/km}$ ，双向差  $\leq 0.02 \text{ dB/km}$  的光纤占 97% 以上。



e. 疏松微粒的烧结 尽管 MCVD 工艺中每一沉积层完成之后都是透明的,但是,在每一沉积层进行中,是包括了疏松微粒转变成致密透明玻璃膜的过程,其机理是黏性烧结。烧结工艺主要关心烧结速率和气泡问题。影响烧结的关键参数是玻璃黏度。玻璃黏度对温度、成分敏感,此外,管内气体的热性质也影响烧结速率,因为,热传递影响烧结过程的有效温度。

在 MCVD 中,纯 SiO<sub>2</sub> 沉积材料的烧结极困难,因为黏度大,要求的温度高,衬底管软化、缩细,使沉积不能继续。已经利用增加内压的办法有效地控制衬底管直径。此外,石英玻璃的热导率较低,导热所需时间与管壁厚度的平方成正比增加,随着沉积层数增加,管壁厚度增大,热从管外壁传到管内壁的时间延长,若喷灯火焰的温度、平移速度不变,就可能由于热传导不足,发生烧不透的现象,产生大批气泡。通常的解决方法是,在光纤设计容许的前提下,尽可能不采用纯 SiO<sub>2</sub> 沉积材料,而填加适当的掺杂剂,如 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和氟,它们对降低石英玻璃的黏度很有效。此外,使喷灯火焰的温度随着沉积层数递增;改进喷灯设计使热区加宽,可延长烧结作用时间;管内加氦气可改善热传递;这些都是高沉积速率场合改善烧结工艺的有效措施。使喷灯火焰的平移速度随着沉积层数递减,虽然可以增加热传导时间、提高烧结温度,但是同时也使沉积层变得更厚,不宜采用。

③ MCVD 光纤中的一OH 控制技术 驱除光纤中的一OH,是获得低衰减光纤的关键。业界已经为此进行了长达 30 年的研究,对有关技术已经非常熟悉。表 10.4-1 概括了 MCVD 光纤中的一OH 来源及控制技术。当前使用的合成管中的 OH<sup>-</sup> 离子浓度已经降低到 0.1×10<sup>-6</sup>,必需的 b/a 值(沉积包层与芯的半径比)已经可以减小到 2.5;现代 MCVD 系统的密封性都通过严格的氦气检漏;沉积中的副产品氯气以及熔缩时添加的 10%~20% 的氯气足以消除含氢杂质和水蒸气的危害。当前生产的常规单模光纤在 1 383 nm 水峰波长的衰减系数大都低于 0.5 dB/km。以这些技术进步为基础,附加氦气处理技术,MCVD 工艺已经成功地制造出低水峰光纤,经过氢老化试验后在 1 383 nm 水峰波长的衰减系数已经下降到 0.3 dB/km,彻底地、永久性地消除了光纤中的一OH 污染。

表 10.4-1 MCVD 光纤中的一OH 来源及控制技术

| —OH 来源   | 降低—OH 的关键技术  |
|--|--|
| 气态原材料中的含氢杂质<br>MCVD 系统内部的水蒸气<br>衬底管中的 OH <sup>-</sup> 离子<br>用氢氧焰熔缩时产生的一OH 污染 | 原材料的光化学提纯、改进包装容器的密封<br>采用不透水气的管件系统、氦气定期检漏<br>熔缩时加氯气<br>沉积足够的包层厚度/采用低—OH 的合成管<br>氦气处理衬底管<br>用新型热源 |

④ MCVD 工艺的熔缩成棒 熔缩速度影响预制棒的加工时间,即工艺的经济特性;熔缩质量对于最终光纤的几何尺寸精度、PMD 特性至关重要。熔缩阶段的高温往往造成 GeO<sub>2</sub> 烧失,即已经沉积的 GeO<sub>2</sub> 在 2 000℃ 高温条件下分解成气态 GeO,而引起中心凹陷,降低光纤带宽和色散特性。因此,熔缩是 MCVD 的关键步骤。需要了解机理进而实现控制。好的熔缩工艺要求在保证最小的椭圆度、最小的折射率分布(RIP)畸变的前提下提高熔缩速度。

MCVD 的熔缩机理及工艺与 PCVD 是相同的,惟一区别是,MCVD 的沉积和熔缩用同一套设备,而 PCVD 则使用另

一套专用成棒车床。近几年来,在 MCVD 工艺中,也已经有外国公司将沉积与熔缩分开进行,即在沉积之后,用另一台专用车床熔缩成棒。其好处之一在于使较复杂昂贵的沉积设备充分满负荷工作。为避免重复,详细的熔缩工艺在 PCVD 部分中叙述。

3) MCVD 工艺的优缺点 为了使读者阅读时理解方便,表 10.4-2 概括了 MCVD 工艺的优缺点。

表 10.4-2 MCVD 工艺的主要优缺点

| 优点   | 缺点  |
|--|---|
| 全封闭系统内部沉积,防止杂质侵入<br>易于实现复杂的折射率分布<br>设备简单易行、初期投资少<br>工艺灵活,适于制造多种光纤有商品设备 | 必需用石英玻璃管,制棒尺寸受限制<br>易于产生中心折射率凹陷<br>沉积速率、沉积效率较低<br>间接加热,能源消耗大<br>大 NA(数值孔径)情况有炸裂问题 |

4) MCVD 新技术及发展 自 20 世纪 80 年代以来,为了克服上述 MCVD 工艺的各种缺点以提高单模光纤的生产率,国际上研究开发了多种新技术,主要内容简介如下。

① 采用合成石英玻璃管的 MCVD 工艺 1993 年初,德国赫劳斯(HERAEUS)公司开始用火焰水解法大量生产合成石英玻璃管(以下简称合成管)。合成管的纯度比天然水晶粉熔制的石英玻璃管(以下简称天然管)提高了 4 个数量级。—OH 含量(平均值) 0.1×10<sup>-6</sup>;金属杂质总含量(平均值)达 5×10<sup>-9</sup>。显然,用合成管做衬底管, b/a 可以减少到 3 以下,不必要沉积大量的内包层。只需与用天然管情况相同的沉积时间,制造出芯/外径比例较大的芯棒,再用各种外包层技术附加外包层,就可使预制棒增大 10 多倍(以可控制的光纤长度计)。采用大直径合成石英玻璃管代替天然水晶粉熔制的小直径石英玻璃管做为沉积管,再辅以其他措施,已经能够制造大于 1 000 km 光纤的大棒。目前在生产上用的合成石英沉积管外径约为 30~50 mm,沉积长度 1.2~1.5 m。

② 采用新热源的 MCVD 工艺 传统 MCVD 工艺的氢氧焰加热存在着热导率低、温度稳定性差、热效率低等缺点,因此在烧结厚沉积层、熔缩大棒方面有困难,另外还有氢氧焰气流过大,其冲击力使管子变形、表面 SiO<sub>2</sub> 烧失等问题。近 20 多年来,国际上研究了多种新技术来取代或部分取代氢氧焰加热。包括激光器、微波、高频等离子体、石墨感应炉等。其中,在生产中应用最成功的是法国阿尔卡特的石墨感应炉化学气相沉积(Furnace Chemical Vapor Deposition, FCVD)工艺,即沉积和熔缩成棒都用石墨感应炉代替 MCVD 的氢氧焰作热源。篇幅所限,本节只介绍 FCVD 工艺。

1991 年,法国 CNET-Lab/OCM 与阿尔卡特联合试验,用外径 50 mm、壁厚 12.5 mm 的大型衬底管,以表面波等离子体化学气相沉积(SPCVD),用石墨感应炉熔缩成棒。熔缩速度比传统氢氧焰工艺提高 5 倍。在此基础上,于 1993 年开发了 FCVD 工艺。该工艺使用了用外径 58 mm、壁厚 12.5 mm、长度 1 200 mm 的大型衬底管,从腐蚀抛光、沉积、到熔缩成棒的全套 MCVD 工序都是用石墨感应炉加热的。熔缩成棒过程中衬底管表面的 SiO<sub>2</sub> 烧失降低到 1% 以下,而传统 MCVD 工艺中衬底管(典型外径 25 mm)表面的 SiO<sub>2</sub> 烧失高达 20% 以上,衬底管直径越大、管壁越厚则越难成棒, SiO<sub>2</sub> 烧失越多。当前普遍使用昂贵的合成管,每 100 t 合成管就有 20~30 t 白白蒸发掉了!石墨感应炉加热基本避免了这些损失。与传统 MCVD 不同之处还有:FCVD 工艺中,石墨感应炉位置是固定的,衬底管边旋转边平移。



## (2) MCVD 设备

1) 设备功能 MCVD 设备用于 MCVD 工艺光纤预制棒的制备, 即反应管在该设备上完成沉积、成棒工艺过程, 设备性能应保证光纤几何尺寸精度和光纤传输特性, 并保证光纤制造工艺的稳定性和重复性。

2) 设备内容 MCVD 设备内容包括熔炼车床、反应物料气柜、控制柜等装置。

## ① MCVD 车床

a. MCVD 车床基本结构 MCVD 车床示意图如图 10.4-5 所示。玻璃反应管架设在固定主轴箱与移动主轴箱上的自定心卡盘之间, 由交流伺服电动机驱动的同轴传动轴带动两卡盘严格同心而又同步地、高精度地匀速旋转, 是车床的主运动。两主轴旋转的同步精度非常重要, 是该车床的重要性能。

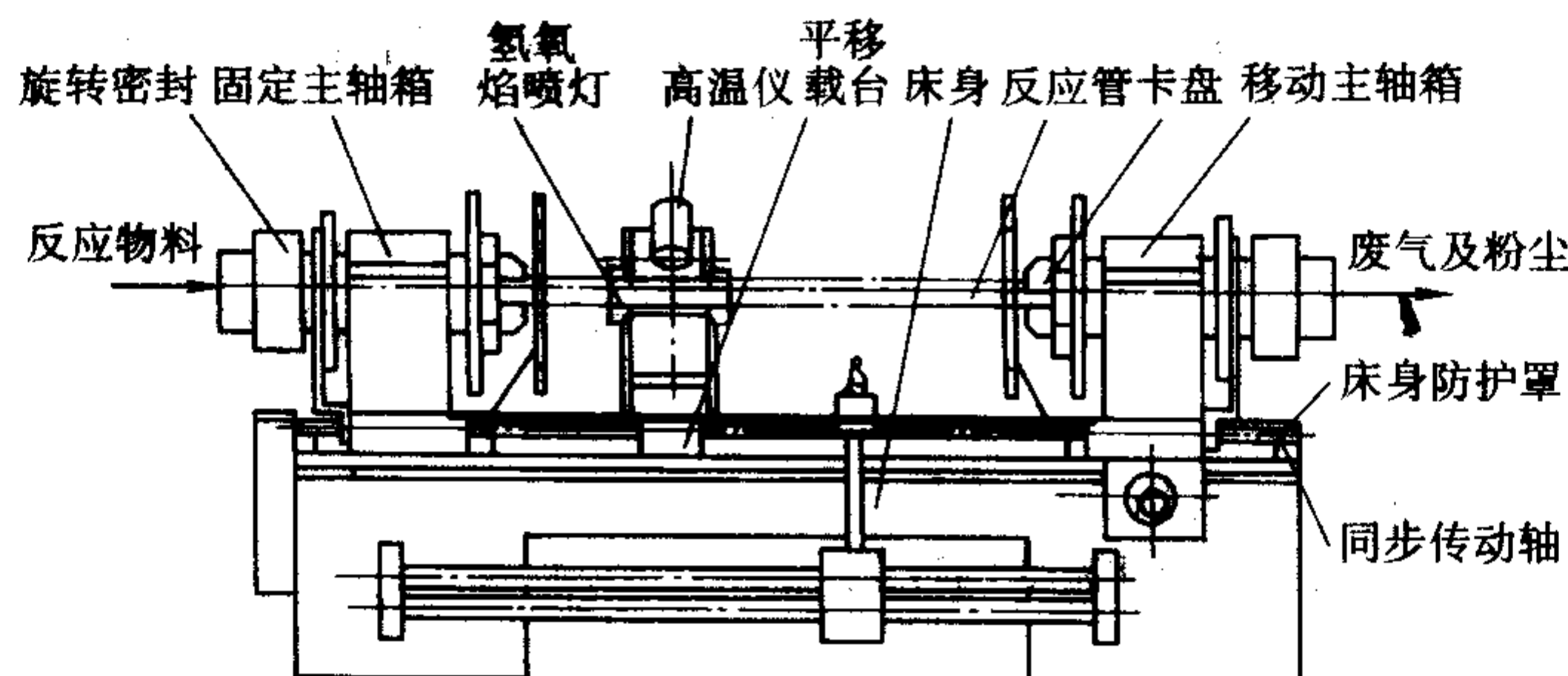


图 10.4-5 MCVD 车床结构示意图

左端是固定主轴箱, 右端的可移动主轴箱可通过手轮沿安装在床身上的齿条移动, 也可以由电动机驱动移位, 以适应不同长度的预制棒的安装, 并方便反应管的装卸。反应管可以在车床上完成沉积化学反应和缩棒工艺过程, 也可以在两台设备上分别完成沉积和成棒工艺。

载台的平移运动由交流伺服电动机驱动高精度滚珠丝杠实现, 即使在很低速度下运行也可得到高精度 (1 mm/min 时, 速度精度可达 1%)。也有采用齿轮、齿条结构实现平移运动的结构设计, 这就需要设置载台随行驱动电动机。

车床旋转运动、平移运动的高精度是保证预制棒几何精度和良好波导结构的重要因素之一。

车床床身采用铸铁件或者钢结构焊接件, 应具有良好的刚性, 以保证设备的长期精度和稳定性。床身上安装滚动导轨, 以提高平移运动精度和使用寿命。

平移载台上安置氢、氧焰喷灯作为沉积、成棒加热的热源, 并设置红外高温仪测量工作温度。氢、氧气的流量经过质量流量计精确控制以便更好控制火焰温度。喷灯材料可以采用石英玻璃, 其优点是会给预制棒带来金属离子污染; 也可以采用耐热钢制成的金属喷灯, 其优点是尺寸准确, 火力集中, 热效率高于石英喷灯, 但是要注意防止金属氧化物形成的渣滓喷在预制棒表面。

b. 电炉加热 电加热较之氢、氧焰加热更合理。电炉可以是电阻炉, 也可以是感应炉, 发热元件采用高纯度石墨。感应炉由于具有高达 90% 的热效率而具有显著节约能源的优越性。感应加热设备包括高频电源、控制接口、输出变压器、感应炉、测温仪、保护气体的气路系统、水冷系统等设备内容。

为保证发热元件的使用寿命以及炉膛内的洁净从而保证预制棒的质量, 采用高纯氢气 (也有的代之以高纯氮气) 作为保护气体。感应炉工作温度范围在 800~2300℃, 炉温测量采用红外高温仪。感应炉配置有激光测径仪来监测预制棒外径尺寸, 也可为感应炉配备摄像装置以便观察缩棒工况。

感应炉加热成棒不仅节约能源、大大降低预制棒表面挥发、改善成棒工作环境、提高成棒速度, 而且有效地提高成棒质量: 预制棒外径尺寸变化以及不圆度均小于 1%, 在制作大长度芯棒时尤其优于氢、氧焰成棒。感应炉的基本结构, 如图 10.4-6 所示。

c. 旋转密封 在提供反应物料的气柜与车床进气端之间设置精确温度控制的连接管和高性能的旋转密封, 气柜供

给的反应物料经由该连接管进入反应管。连接管外的一层套管, 以氮气吹扫来保证环境干燥。精确的温度控制的目的是防止多余物料产生冷凝。

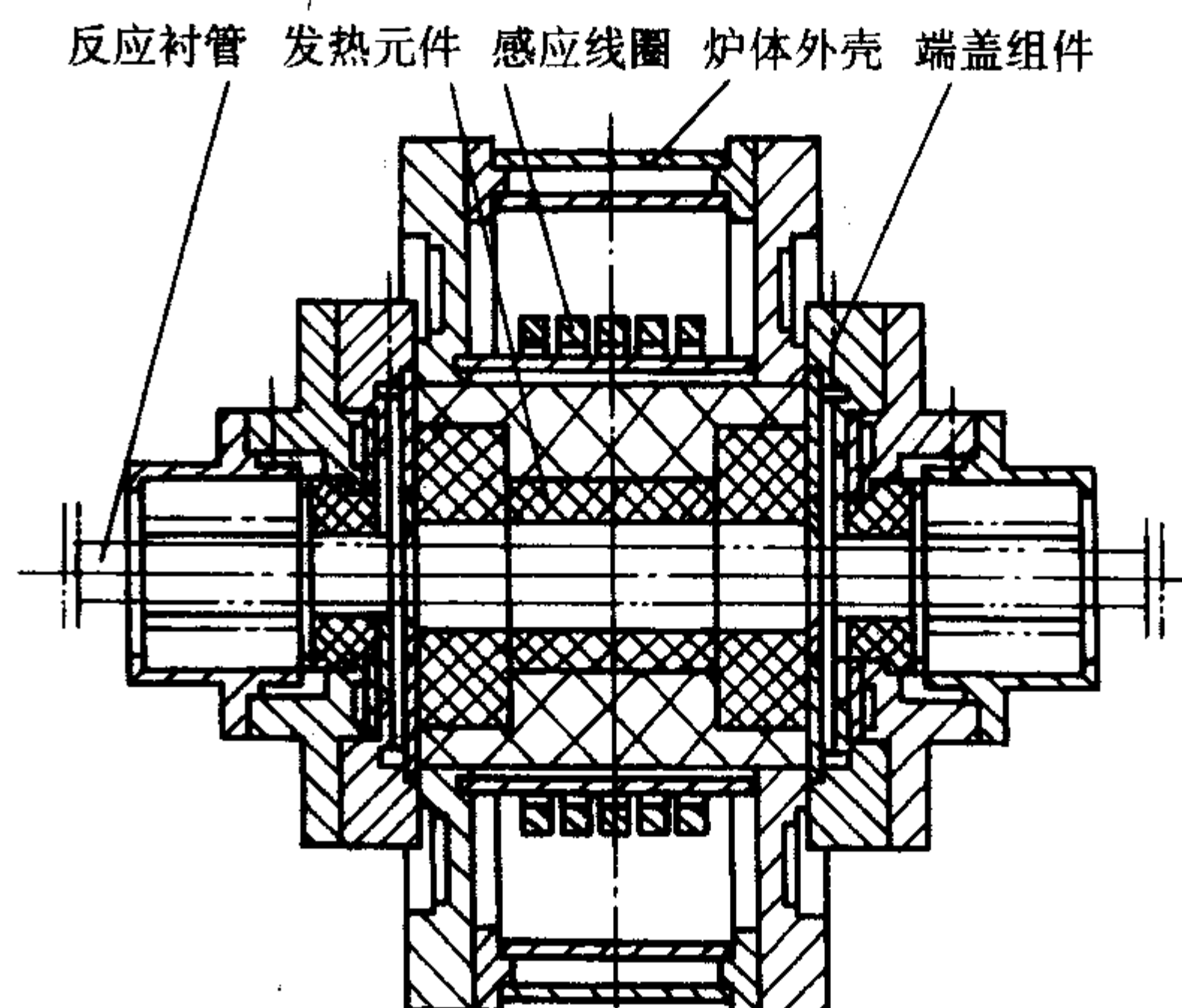


图 10.4-6 感应炉基本结构

对制棒质量至关重要的旋转密封可以是氟橡胶、氟塑料, 陶瓷等既耐腐蚀又不会污染反应物料的材料组合成的机械密封结构。也可采用磁流体密封新技术, 得到更好的密封效果和更长的使用周期, 从而更有利于提高预制棒的质量, 降低设备停机维修费用。磁流体密封原理如图 10.4-7 所示, 图中的磁性流体注入具有磁场的间隙中时, 它可以充满整个间隙, 成为一种液体“O 形密封圈”。图示的多极结构则形成了一系列的“磁性流体密封圈”, 每级“磁性流体密封圈”能承受压差 0.15~0.2 个大气压, 整个区域的总承压为各级压差之和, 合理设计保证绝对安全的密封。磁流体密封用于 MCVD 制棒系统的主要优点是: 密封性好 (泄漏率  $< 1.333 \times 10^{-9} \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 可靠性好而又使用寿命长; 传输效率高, 几乎可达 100% 等。目前一些 MCVD 制棒设备上已成功应用磁流体密封, 有效保证反应管内物料的高纯状态, 保证预制棒的低衰减。

车床的工作位置多采取卧式 (见图 10.4-5), 也可以采用立式。该车床基本结构也可用于 PCVD 制棒工艺方法的成棒工序使用, 只是在用作多模光纤成棒时, 预制棒两端适当位置应配置有防止裂棒的预热装置。





图 10.4-7 磁流体密封原理图

② 气体控制柜 气体控制柜被用作对制棒工艺所需液体原料 ( $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{GeCl}_4$ 、 $\text{POCl}_3$ ) 和气体 ( $\text{O}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{He}$ 、 $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ) 等反应物料的准备以及工艺操作，控制反应混合物流量并经由气柜于车床之间的连接管送入架设在车床上的反应管内。

传统的气体控制柜由三部分空间组成。

a. 316 不锈钢 (不锈钢牌号) 气路区 包括质量流量控制器和相关气动阀，以及用于鼓泡瓶恒温油箱的温度调控装置。

b. 带有操作手套的超干燥 F4 (聚四氟乙烯材料) 区 包括聚四氟乙烯材质的管路、阀和集流混合腔，以及置于恒温油箱内的高纯石英玻璃鼓泡瓶，鼓泡瓶内装有保持液面稳定的液态反应物料。

c. 电气控制区 包括电源，可编程序扩展器，个人计算机，恒温油箱和干燥区保持恒温的温度控制器、液态反应物料的液面控制器以及与该 MCVD 系统全部控制部分的接口。

通过质量流量控制器精确控制鼓泡瓶入口载流氧气流量，温度控制器精确控制鼓泡瓶所在的恒温油箱的温度，液

面控制器精确控制液态反应物料的液面高度，从而精确控制液态反应物料饱和气体的蒸发量，并具有良好的重复性，藉以保证光纤预制棒生产质量的稳定性。

新型的 MCVD 气柜可全部采用 316 不锈钢材料，不锈钢鼓泡瓶置于恒温箱内。

严格密封气路系统，气路系统总的内泄漏和外泄漏均要求小于等于  $3 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ 。

③ 控制装置 MCVD 系统的控制内容包含车床主旋转速度及其精度控制、车床火焰载台平移速度及其精度控制、恒温油箱惰性油温控制、干燥箱温度控制、氢氧焰 (或电加热) 温度控制、反应物料气体流量控制、管径控制、工艺参数过程控制等内容。石英玻璃管外径控制如图 10.4-8 所示。

MCVD - 计算机系统控制系统如图 10.4-9 所示。

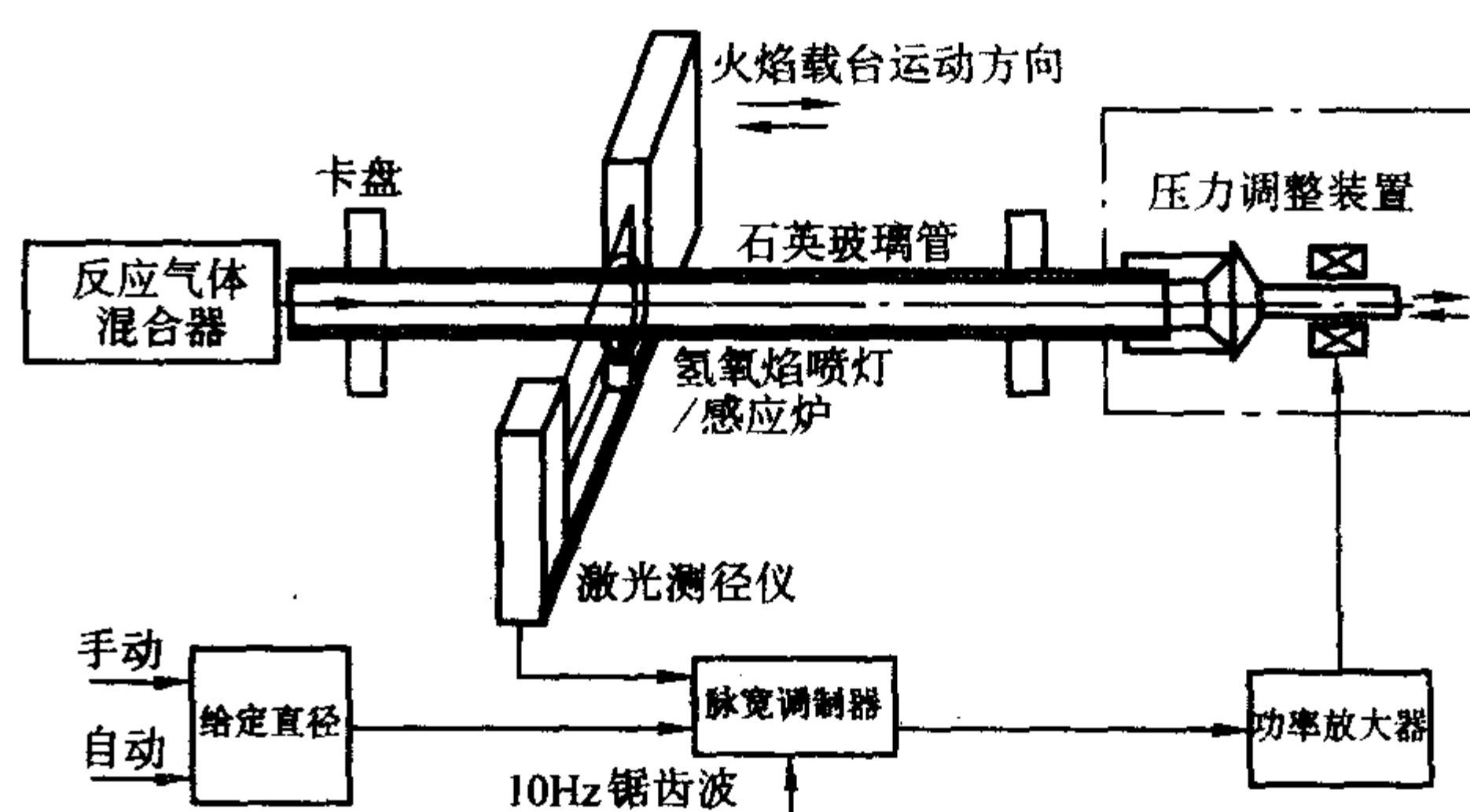


图 10.4-8 石英玻璃管外径控制

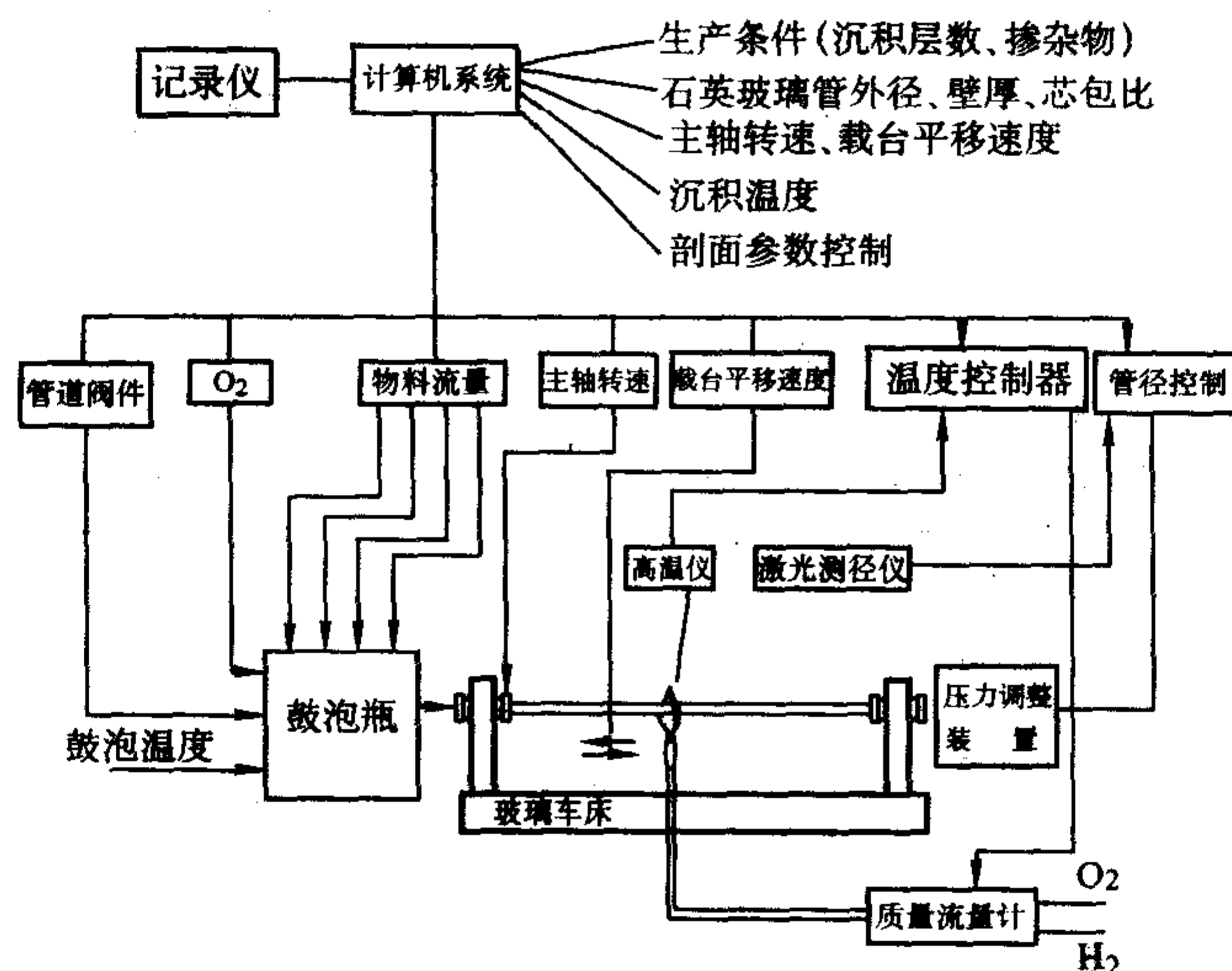


图 10.4-9 MCVD 工艺计算机控制系统

## 2.2 OVD 工艺及设备

### (1) OVD 工艺

OVD 工艺是美国康宁公司在 1972 年发明的。OVD 工艺比 MCVD 复杂，一向只有康宁独家使用。重要的参考文献包括康宁的科学家在 1980 年、1982 年和 1985 年发表的 OVD 工艺的全面综述以及自 20 世纪 70 年代以来，各国陆续公开的大量的 OVD 专利文献。此外，由于 OVD 工艺是合成  $\text{SiO}_2$  超细粉和制造  $\text{SiO}_2$  平面光波导普遍采用的技术，也是主要的外包层技术，因此，在 20 世纪 90 年代以来，随着纳米材料技术、平面光波导技术和预制棒混合工艺的

兴起，国际上又有大量研究 OVD/火焰水解工艺的文献发表，丰富了 OVD 的参考资料。2000 年以后，随着 OVD 基本专利保护期已满，对 OVD 技术的研究与应用已经遍及全世界。

1) 典型 OVD 工艺简述 OVD 沉积车床置于封闭罩内，该封闭罩为沉积提供保护性环境，使坯棒不受灰尘污染，这些灰尘污染会引起光纤散射损耗、造成断点；封闭罩也使反应的副产品  $\text{HCl}$ 、未沉积的粉灰等与周围环境隔开。图 10.4-10 示出典型的 OVD 沉积系统框图，是水平式的，也可以是垂直式的。该工艺还需要专用烧结炉设备进行脱水和烧结，图 10.4-11 是烧结系统框图。



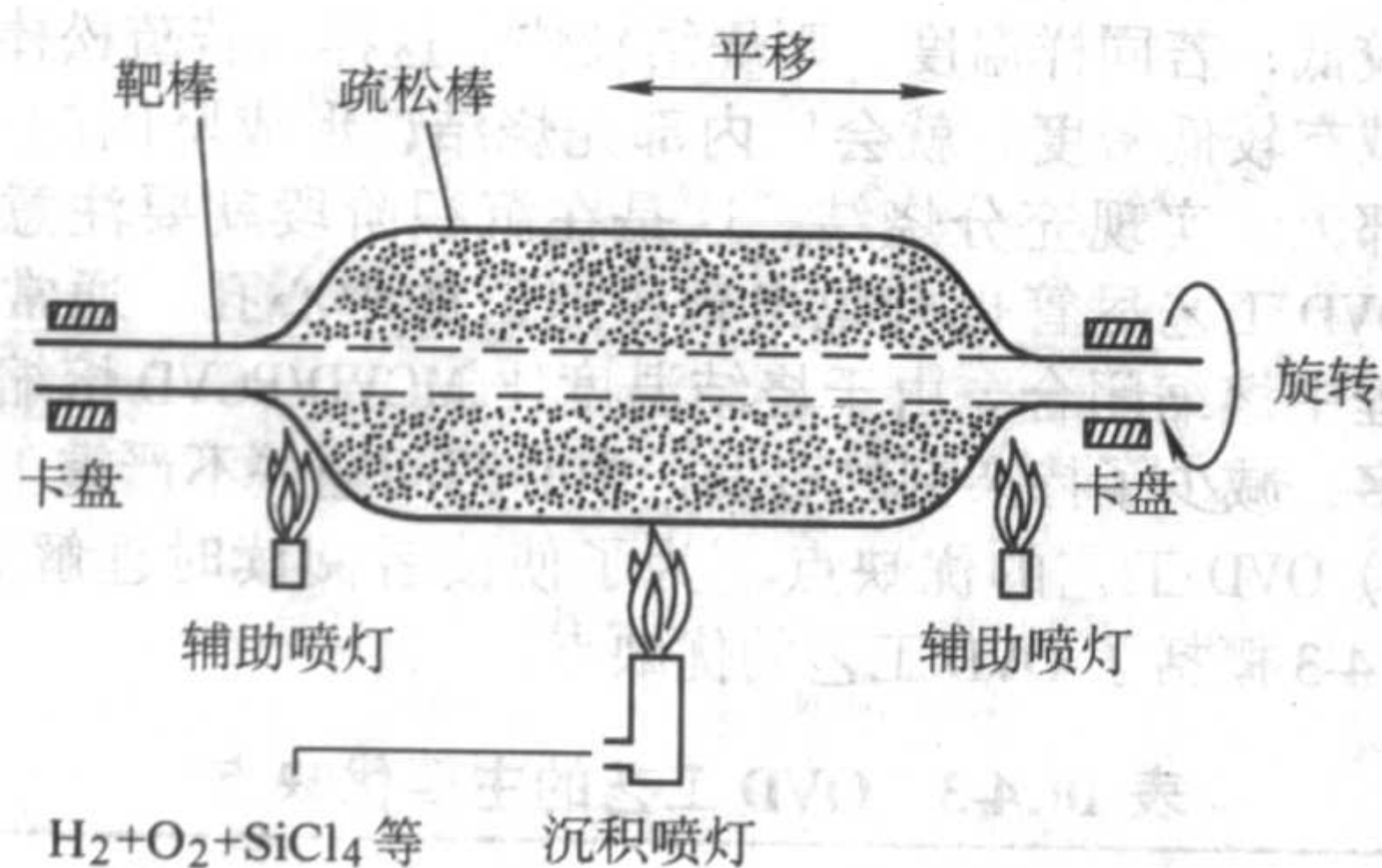


图 10.4-10 OVD 工艺沉积系统示意图

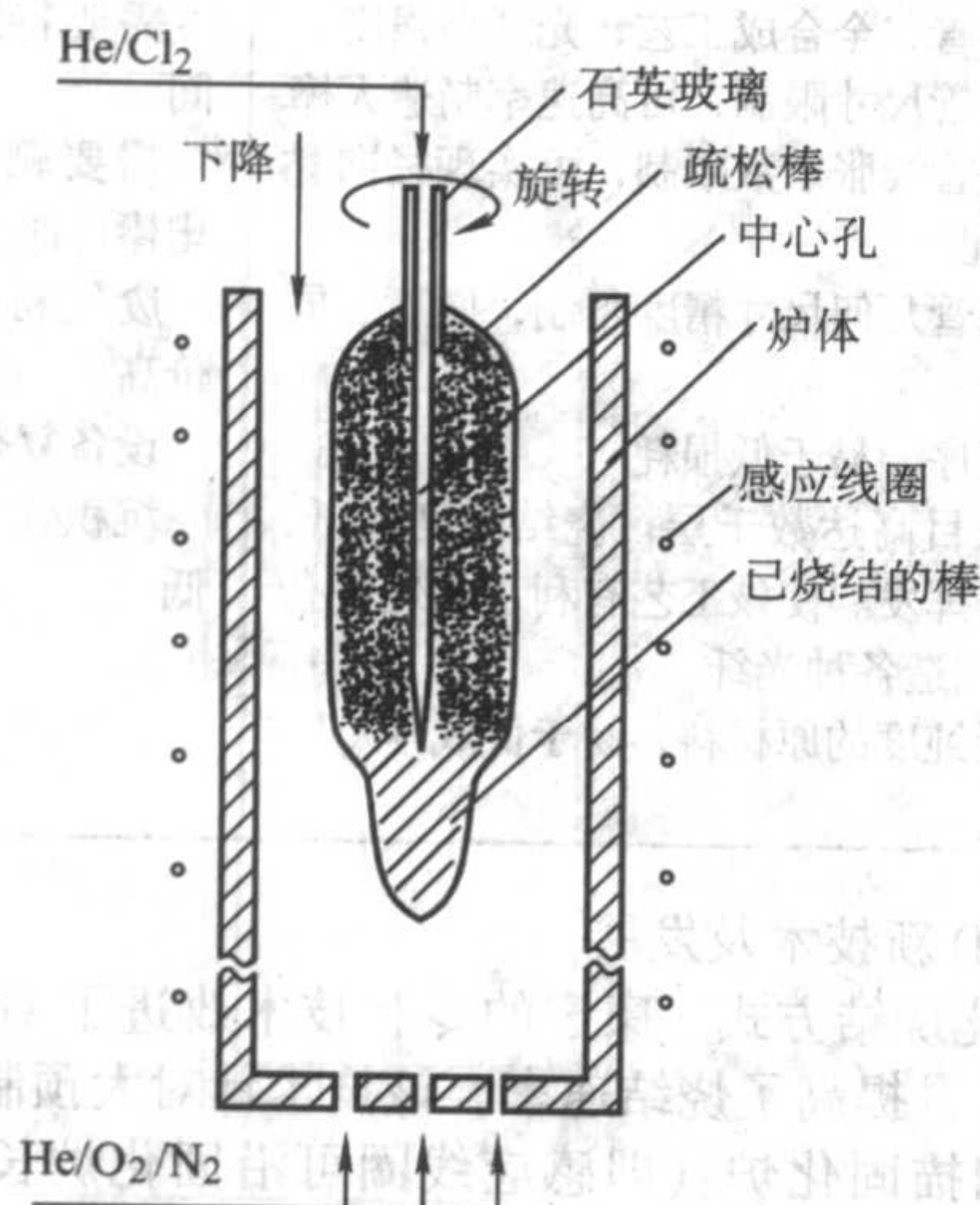


图 10.4-11 OVD 工艺烧结系统示意图

图 10.4-12 示出典型的 OVD 芯棒工艺流程。OVD 工艺典型过程简述如下：首先，把经过仔细清洗的一根耐火材料（陶瓷/石墨等）制成的靶棒（直径约 10 mm，长度约 1 000 mm）安装在卧式沉积车床的两个同步卡盘上（也出现过采用立式车床的垂直式 OVD 工艺），以一定速度旋转、平移。靶棒正下方配备氢—氧焰沉积喷灯，该喷灯的火焰朝向靶棒。喷灯中除了有产生火焰的氢、氧气之外，还通入四氯化硅等原料蒸气。这些蒸气在火焰中发生反应，生成亚微米大小的包含各种掺杂剂的球形二氧化硅玻璃微粒，其中一些玻璃微粒以部分烧结状态沉积于靶棒外表面。未沉积的微粒随废气排放到环保处理系统。靶棒平移一个行程，就在圆周表面上沉积了一层玻璃微粒。反复进行，就形成白色圆柱形疏松质的坯棒（以下称疏松棒）。值得提及的是，在靶棒两端各有一支小型氢—氧焰喷灯，对靶棒与沉积材料的结合部进行加热，其作用是防止疏松棒开裂。按工艺设计改变相应沉积层的化学原料混合物的成分并沉积适当的沉积层数/厚度，就可获得必须的芯/包层光波导结构。在沉积完成之后，抽出靶棒，把带有中心孔的疏松棒安装到烧结设备上，进行纯化烧结工序。在该工序中，疏松棒从上往下，以控制的速度送入烧结炉中，烧结炉沿纵向有设计的温度分布，高温区温度约 1 600℃。炉内按程序通入氢—氯混合气体。氯气可去除坯棒中的物理吸附的水分、化学结合的羟基、金属杂质；氢气有助于消除气泡。废气排放到环保处理系统。在严格控制的气氛、温度、速度条件下，通过区域烧结过程，带有中心孔的疏松质坯棒转变为实心的、无气泡的透明的玻璃棒，是为芯棒。为了得到高沉积速率，氯化物原材料的供应速率需要很高。因此，当前的 OVD 原材料供应系统一般不再采用鼓泡瓶方式，而改用直接蒸发式或液体计量泵—闪蒸方式。大规模生产中，OVD 工艺已经充分计算机控制。

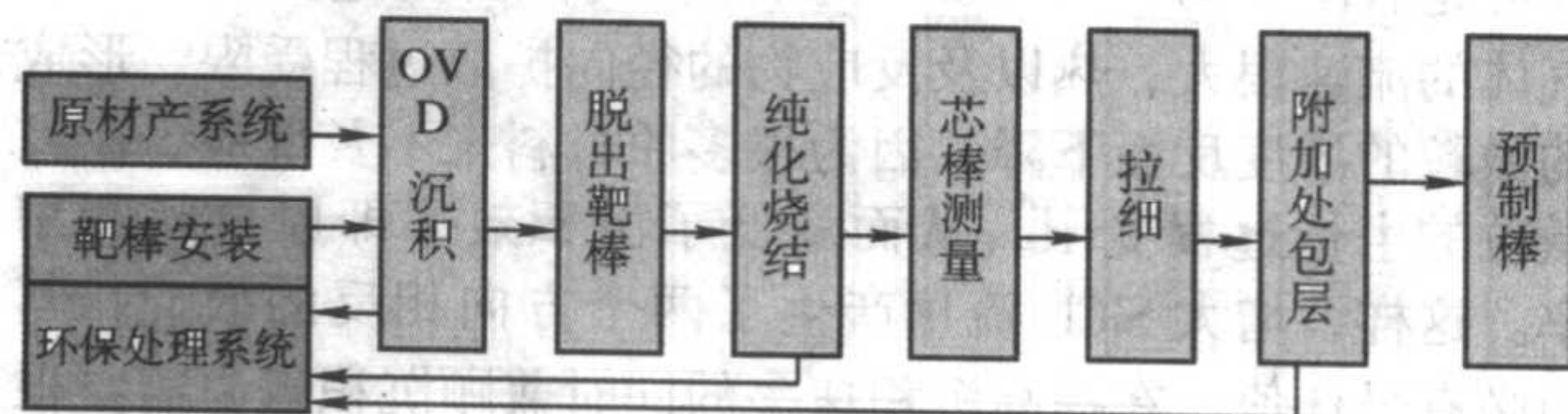
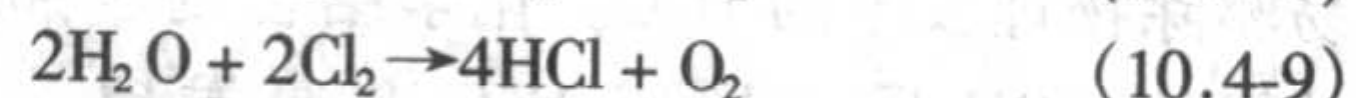
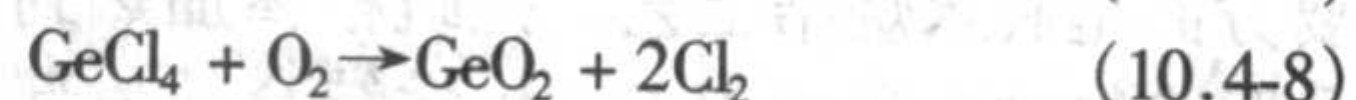
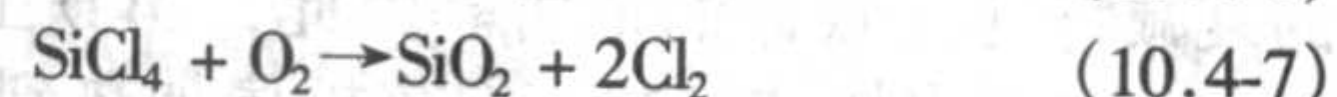


图 10.4-12 OVD 预制棒工艺流程

## 2) OVD 工艺机理与关键技术

① OVD 沉积工艺中的主要化学反应 与 MCVD 相比，OVD 的反应更复杂，不仅  $\text{SiCl}_4$  等原材料，还有喷灯燃料气体（氢—氧焰或者甲烷—氧焰）也参与化学反应。喷灯燃料气体首先反应生成水蒸气， $\text{SiCl}_4$  等原材料再与水蒸气反应生成  $\text{SiO}_2$ ，因此该工艺属于火焰水解法。但是，在典型 OVD 场合，普遍采用多层同心环结构的喷灯，喷灯的中心通入  $\text{SiCl}_4$  等原材料（包括载气，一般是氧气  $\text{O}_2$ ），燃料气体在喷灯的外层，燃料气体反应形成的水蒸气也在火焰外围。当处于中心位置的原材料流量增加时，喷灯的气流速度也增大，使水蒸气向中心的扩散时间不足，不能够与  $\text{SiCl}_4$  接触，也就不能发生火焰水解，此时，可发生  $\text{SiCl}_4$  与  $\text{O}_2$  生成  $\text{SiO}_2$  的氧化反应。因此，也曾经提出，在 OVD 中的反应应当属于氧化反应，并曾经将 OVD 称为 OVPO（Outside Vapor Phase Oxidation）工艺。一般情况，水解和氧化反应都会发生。在用  $\text{O}_2$  做载气的场合，以氧化反应为主。OVD 沉积过程中，主要发生以下化学反应



OVD 通过以上化学反应，除去了大量生成的氯气，有利于  $\text{SiO}_2$  和  $\text{GeO}_2$  形成，并消耗部分的  $\text{H}_2\text{O}$ ，但是仍有大量  $\text{H}_2\text{O}$  物理吸附在疏松的沉积材料中，也有部分与  $\text{SiO}_2$  化学结合形成  $\text{Si}-\text{OH}$ ，所以在烧结前必须去水，这是 OVD/VAD 等外沉积工艺的特点之一。

## ② OVD 疏松棒的沉积

a. 沉积机理 一般，在喷灯口以上 10~30 mm 处（取决于喷灯设计和气体流量），火焰中开始形成亚微米的球形微粒，这些微粒互相碰撞并聚集，使微粒长大。从最初的 0.01  $\mu\text{m}$  生长到 0.25  $\mu\text{m}$  以上。若喷灯与靶棒之间的距离增加，或者更确切地说，微粒在火焰中的驻留时间延长，则微粒可长得更大，不过，仍然很小，随气流运动，不能靠碰撞靶棒表面而沉积。已经证明，OVD 的沉积机理也是热泳，这是迄今一致性的结论。

既然沉积机理是热泳，那么，对于 OVD 的沉积速率和沉积效率而言，温度梯度就是关键参数。显然，温度参数（包括火焰温度、沉积表面的温度、靶棒周围的环境温度等）很重要。以上每个温度参数都不是单值的，也不是恒定的。例如，就喷灯火焰的温度而言，依据喷灯的具体结构和流量，喷灯火焰的温度成一定的径向分布，而且火焰温度的径向分布随着离开灯口的距离而改变。再考虑到流量和气体成分对热传导的影响以及平移速度、靶棒旋转速度、沉积圆面积等等的影响，优化 OVD 的沉积工艺参数是相当复杂的。有关参考文献已经对 OVD 工艺中的热传导和热泳沉积进行了三维分析，得出了一些带有普遍意义的结论。

b. 沉积速率和沉积效率 沉积速率是由热泳速度与反应产生微粒的浓度乘积确定的。增大  $\text{SiCl}_4$  等原材料气体流量，就提高了微粒的浓度并提高了沉积速率。但是，该正向



效应是有限度的。当  $\text{SiCl}_4$  等原材料气体流量过大时,火焰气体的流速很大,热以及反应物的径向扩散过程受限,形成的微粒的浓度反而下降。因为很多原材料来不及反应,而且微粒的生长过程受限,从而降低了沉积效率即原材料利用率。这样,增大  $\text{SiCl}_4$  流量产生了两个方向相反的效应,其间必有最佳值。在提高沉积速率的同时兼顾沉积效率需要根据所用的具体设备情况(喷灯结构、靶棒直径等)确定该最佳值。不过,由于 OVD 所用的  $\text{SiCl}_4$  原材料的价格一般很低,与沉积效率相比,高沉积速率更有吸引力。

除  $\text{SiCl}_4$  等原材料气体流量参数之外,还有两个关键参数:靶直径和燃气流量。靶棒直径增大,其圆周面积增大,温度梯度增大,沉积效率提高。燃气流量增大,微粒的温度提高,温度梯度增大,沉积效率提高。目前单喷灯的平均沉积速率  $5 \sim 10 \text{ g/min}$ 。已经从单喷灯发展到多喷灯同时沉积,平均沉积速率大大提高;也已经从一台设备一次沉积一根棒发展到一台设备同时沉积多根棒,进一步提高了生产率。与 MCVD、PCVD 不同, OVD 的沉积速率不受衬底管直径、壁厚等因素限制,是高速率工艺。不过, OVD 棒 100% 的材料都必需是沉积产生的,而 MCVD、PCVD 必需的沉积材料只占  $5\% \sim 10\%$ ,其余绝大部分都是用管子熔缩而成。

③ OVD 疏松棒的固化 疏松棒的干燥和烧结过程合并称固化 (consolidation),疏松棒垂直式进入固化炉中,一般是石墨感应炉。计算机控制炉温分布、炉内气氛、升温速度、保温时间等工艺程序。

a. 疏松棒的干燥 OVD 生产的疏松棒含有大量物理吸附  $\text{H}_2\text{O}$  和化学结合的一OH (约  $200 \times 10^{-6} \text{ wt}$ ),这对于光纤的衰减特性是致命的危害。因此, OVD 工艺发展的一个重要方面是脱水烧结工艺。把疏松棒加热到  $400^\circ\text{C}$  以上,很容易驱除物理吸附的  $\text{H}_2\text{O}$ 。化学结合的一部分一OH 可与相邻的其他一OH 反应形成  $\text{H}_2\text{O}$  并蒸发掉。对于驱除残余的一OH,常规措施是在更高的温度 (约  $1200^\circ\text{C}$ ) 用氯气等干燥气体进行化学处理。处理的效果与氯气浓度、处理温度、升温速度等参数有关。这与 VAD 大同小异。特殊之处是: OVD 有脱出靶棒遗留的中心孔,已经研究了利用中心孔通入氯气等干燥气体及热处理的气流方向对于去水效果的影响。干燥气体经过该孔从上向下输入,使预制棒中心部位干燥最彻底,一OH 最低,这是光纤传导的关键部位,有利于光纤降低损耗,这比 VAD 好。从追求最低衰减方面看, OVD 工艺有疏松棒中间产品,比直接沉积透明的玻璃要好,有利于彻底驱除一OH 及其他有害杂质。康宁公司已经用 OVD 生产了低水峰光纤,一OH 降低到  $< 1 \times 10^{-9}$ 。

b. 疏松棒的烧结 早在 1945 就提出了  $\text{SiO}_2$  微粒高温黏性流动 (viscous-flow) 烧结模型。20 世纪 70 年代以来对 OVD 疏松棒烧结进行的理论和实验研究,确定了 OVD 疏松棒的烧结机理也是黏性流动。疏松棒的高的初始表面积是黏性流动烧结的驱动力来源。具体操作上一般以区域烧结方式在  $1400 \sim 1600^\circ\text{C}$  烧结成透明棒。区域烧结方式,也称渐进式烧结,从一端开始烧结,连续向另一端进行。该方式的优点是:被烧结部位的微孔内部的气体可通过相邻的未烧结部位排出。该工艺的缺点是:工时长。固化  $10 \text{ kg}$  的疏松棒,约需  $6 \text{ h}$ 。

固化速度影响生产率和成本。优化温度—时间程序,可提高固化速度。这方面要注意的关键问题是:升温速度不可太快,因为这会造成疏松棒径向温度分布不均匀。因为热是从疏松棒外表向内部传导的。若热传导不足,则可能使外部充分固化了,而在内部留下空隙。

对于成功的烧结,疏松棒体密度的径向一致性很重要。已经观察到,与高密度的情况比较,密度低的疏松棒,烧结

温度较低;若同样温度,则烧结较快。这样,若疏松棒的外部区域有较低密度,就会比内部先烧结,形成坚固的外壳,使内部无法实现充分烧结。这是在沉积阶段就要注意的问题。OVD 工艺尽管也有脱出靶棒遗留的中心孔,通常在烧结过程中熔缩闭合。由于烧结温度比 MCVD/PCVD 熔缩温度低得多,减少了掺杂剂的蒸发,中心凹问题并不严重。

3) OVD 工艺的优缺点 为了使读者阅读时理解方便,表 10.4-3 概括了 OVD 工艺的优缺点。

表 10.4-3 OVD 工艺的主要优缺点

| 优点   | 缺点  |
|--|---|
| 不用衬底管、全合成工艺、光纤高强度<br>不受衬底管尺寸限制,可高速率制造大棒<br>不受衬底管线胀系数限制,可实现径向黏度/应力匹配<br>不受衬底管几何尺寸精度限制,圆度、同心度出色<br>有去水工序,易于低损耗<br>沉积层数目高达数千层;烧结温度较低,掺杂剂不易挥发。使该工艺有利于实现复杂 RIP,适于制造各种光纤<br>可用较低纯度的原材料,易于低成本 | 需要特殊清洁空间<br>需要靶棒、拔出靶棒可能引起缺陷<br>废气粉尘处理代价高<br>设备复杂、昂贵<br>沉积效率比 PCVD 低 |

#### 4) OVD 新技术及发展

① 优化烧结方式 康宁的专利技术改进了 OVD 的去水—烧结工艺,提高了烧结速率。该技术针对大预制棒快速烧结,利用扫描固化炉 (即感应线圈可沿固化炉长度方向平移,因而热区也随之沿疏松棒纵向扫描的石墨感应炉),整根疏松棒都在炉内,采取区域烧结与整体烧结结合的方式,把固化过程分解为三个阶段:其一是干燥阶段,感应线圈匀速移动,炉子基本等温,温度为 A,不发生致密化,进行去水;其二是致密化阶段,温度为 B,完全致密化但是不透明;其三是透明化阶段,温度为 C。各阶段的温度  $A < B < C$ ,具体温度取决于成分。

过去的工艺的限制在于,从 A 温度升温到 C 温度的速率不敢提高,因为担心外表先烧结。该专利的关键是,在干燥之后,加入预烧结阶段,等温加热,温度提高到刚好低于 B (约  $1300 \sim 1400^\circ\text{C}$ )。然后,扫描线圈在炉底部把炉温升高到温度 C (约  $1450 \sim 1520^\circ\text{C}$ ),进入烧结阶段。由于预烧结阶段的温度高,升温到烧结温度就可以快,然后再热区向上平移,在保证完全烧结的前提下,尽可能快。固化  $10 \text{ kg}$  的疏松棒,约需  $4.7 \text{ h}$ 。

② 多棒同时沉积 光纤生产向大规模低成本发展,每台设备单位时间生产率的提高可降低成本。最近几年来,国际上已经开发、并且在生产中应用了复式设备和技术,就是在同一台设备上同时沉积多根大预制棒的设备和技术。例如,美国某公司已经应用了复式 OVD 设备,在同一台设备上可同时生产三根芯棒,也可以同时对多根芯棒进行外包层沉积。这表明,预制棒设备和技术稳定性又提高了一个档次,减少了设备占用的空间、减少了人力费用,为进一步提高生产率、降低光纤生产成本开辟了新途径。

③ 采用新材料 在光纤预制棒成本中,原材料费用占的比例相当大。为了降低 OVD 预制棒成本,康宁公司已经开发、应用了多种低费用的新材料,这里主要介绍以下两种。

a. 用天然气代替氢气或者甲烷 传统 OVD 工艺中,沉积喷灯的燃料一般用氢气或者甲烷 ( $\text{CH}_4$ )。现在,已经在大规模生产中采用了天然气代替氢气或者甲烷。天然气中富



含甲烷,天然气也是制造甲醇的原料,而用甲醇裂解方法生产氢气则是常用的工业方法之一。这样,直接使用制取氢气、甲烷的原材料来代替氢气或者甲烷,大幅度降低了OVD预制棒的原材料费用。

b. 用八甲基环四硅氧烷代替四氯化硅 传统OVD工艺中,四氯化硅反应产生大量的氯、氯化氢等废气,危害环境和人体。不仅环保处理费用昂贵,对OVD设备本身的寿命也有影响。康宁公司提出了代替四氯化硅作为OVD原材料的新材料——八甲基环四硅氧烷(OMCTS),并已经获得美国专利(USP 5043002)和中国专利(ZL 93121595)。OMCTS是有机硅化合物,无毒,在OVD沉积过程中不产生卤化物废气,因此不对环境、人体、设备造成危害。原理上,该新材料也可应用于VAD工艺。事实上,日本的光纤公司也已经开发了可取代四氯化硅的有机硅化合物原材料,如正硅酸甲酯、正硅酸乙酯、甲基三甲氧基硅烷等等。以上内容在本篇第3章相关部分作比较详细介绍。

## (2) OVD设备

1) 设备功能 OVD设备用于二氧化硅超微细粉沉积及烧结脱水工艺。OVD设备包括沉积系统和烧结塔。可以制备芯棒,亦可用于外喷工艺。

### 2) 设备内容

① 沉积系统 OVD沉积系统用于二氧化硅超微细粉沉积工艺。ASI/SILICA MACHINE公司设计制造的大气化学气相沉积系统(Atmospheric Chemical Vapor Deposition System, ACVDS),是一种典型的商业化的OVD沉积系统,下面以此为例进行介绍OVD沉积系统的概况。

ACVDS由五个主要装置组成(见图10.4-13):电控装置,气体控制面板,配电装置(PDU),沉积室及反应物料蒸发装置。同时,系统还包含一套计算机控制软件。

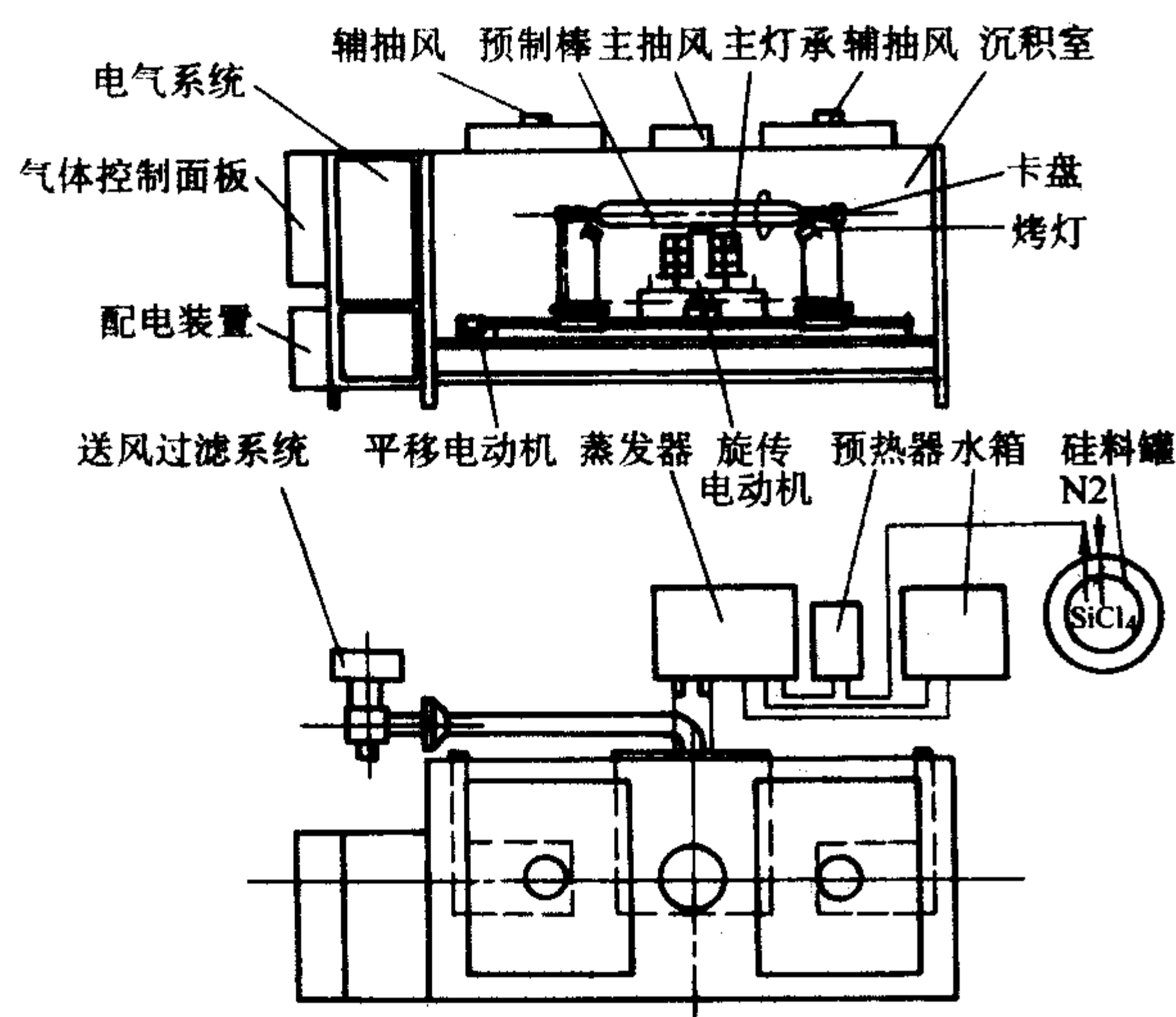


图 10.4-13 ACVD 沉积系统示意图

a. 电控装置 电控装置包括计算机和电子设备箱。计算机配有与蒸发装置、重量衡器、温度控制器、气路配置装置、运动控制装置和高效微粒空气过滤器(HEPA)的接口。各系统的工艺参数和变量,如气体流量、温度和已沉积质量等通过采集和分析后,在监视器上显示,同时也以报表形式输出完整的记录。

b. 气体控制面板 气体控制面板包含气动阀、VCR(密封)接头、压力调节器、手动开关、亚微米过滤器和快速制动装置、计算机控制气动阀和质量流量控制器(MFC)。它控制工艺过程中用来加热的 $H_2$ 和 $O_2$ 以及吹扫用的 $N_2$ 等工

艺气体的流量以及阀的动作、分配 $H_2$ 的MFC以及分配 $O_2$ 的MFC。

c. 配电装置(PDU) 配电装置的作用是将230 V电压转换成120 V和24 V电压提供给系统各部分使用。

d. 沉积室 沉积室由316不锈钢制成的外罩形成封闭的环境。沉积室里装有高效微粒空气过滤器和一个可调速的鼓风机,里面由两套防爆荧光灯提供照明。沉积室下方是平移旋转装置,预制棒装夹在卡盘上,随卡盘及支架一起左右移动并旋转,静止主灯喷出的料沉积在预制棒表面。旋转电动机通过同步轴及锥齿轮传递动力给卡盘,保持左右两侧卡盘同步旋转;平移则是通过丝杠副传动。沉积室的顶部设有抽风管道,抽走工艺废气,底部有三个进气槽与后壁上的过滤管网相连,保证洁净空气进入,并在沉积室内维持一定的压力。为安全考虑,顶部设有氢气探测器,一旦氢气发生泄漏,系统将自动关闭工艺进程。

e. 反应物料蒸发装置 蒸发系统的作用是向主灯输送 $SiCl_4$ ,它由蒸发器、控制元件、水箱和预热器四部分组成。蒸发器通过其中的加热器保持一定的高温,防止蒸气重新冷凝。预热器上有一个独立操作的PID控制器控制加料过程:液体原料在预热器中预热到 $51^\circ C$ ,在加料模式下,当其中原料容量低于3.5L(蒸发器料柜总容积为5L)时,开始加料,达到3.7L时停止。加料最高温度为 $72^\circ C$ ,若温度更高,将引起MFC不稳定。加料完后,蒸发器进入待工状态,同时水箱里的水泵开始运行,料柜温度降至 $(65 \pm 4)^\circ C$ 。

整个沉积工艺过程通过计算机程序控制的自动系统完成,包括自动加料、蒸发、送料、反应燃烧、沉积,以及沉积室内压力控制,四氯化硅辅助原料罐及管线的预热保温等工艺。

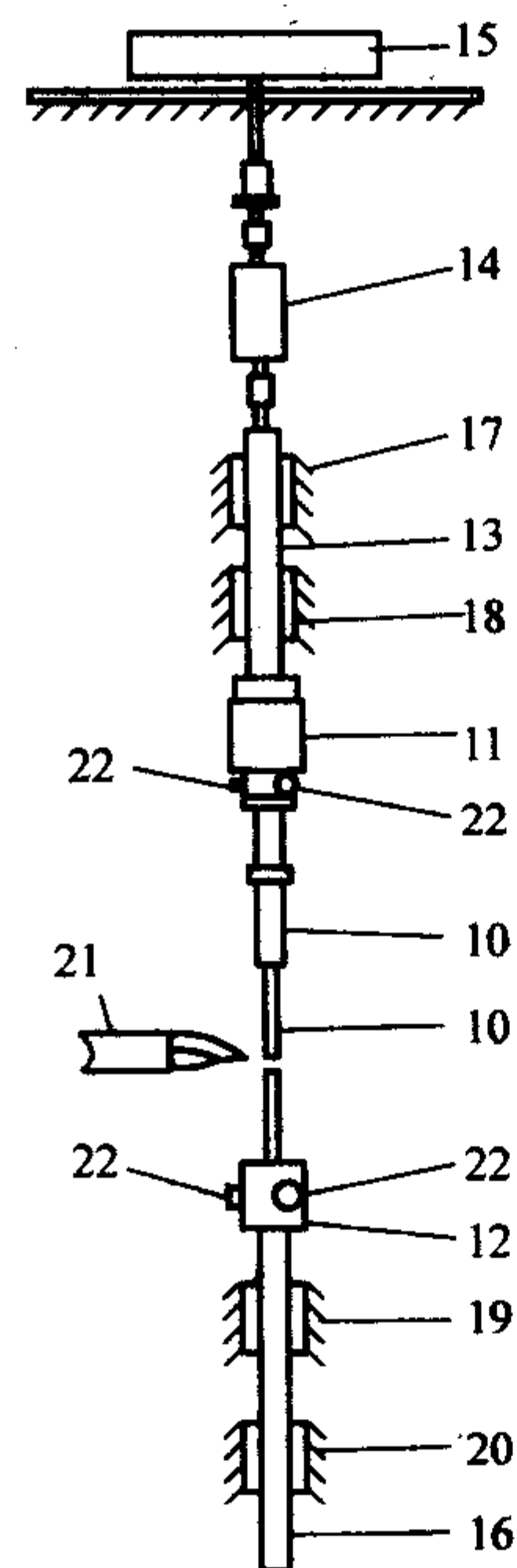


图 10.4-14 提高预制棒芯层/包层同心度的方法

10—靶棒；11—上夹具；12—下夹具；13, 16—芯轴；14—旋转电机；15—称重仪；17, 18, 19, 20—气动轴承；21—主灯；22—锁紧螺栓

f. 改进设备对芯层/包层同心度的提高 近些年来,为了提高预制棒的产量和设备的利用率,在制造工艺中增大了预制棒的尺寸(长度和外径)。预制棒的长度增加后,在粉尘沉积工艺过程中由于靶棒不直或压力变化导致抖动也相应增加,芯层/包层的同心度降低,而芯层/包层的同心度是评价光纤质量的一个重要参数。为此,光纤工艺和设备专家问



题进行了有益的研究。

Chludzinski 在其专利中描述了一种改善芯层/包层同心度的方法可以在垂直外包粉尘沉积工艺及 VAD 上使用。图 10.4-14 描述了该方法所采取的措施。

靶棒两端分别紧固在上下夹具 (11、12) 上, 上夹具 11 连接在芯轴 13 上, 芯轴 13 同连接在称重仪 15 上的旋转电动机 14 相连; 下夹具 12 与芯轴 16 相连。气动轴承 17、18、19、20 在轴向上无摩擦, 这样控制系统可通过称重仪精确获得沉积过程中预制棒的重量。下夹具 12 的重量给靶棒施加了一定的张力, 有效地减少了沉积过程中由于靶棒不直或压力

变化产生的抖动, 进而提高芯层/包层的同心度。同时, 施加的张力并没有增加驱动部件的负载, 提高了设备运行的可靠性和称重仪测量的精确度。

② 烧结塔 烧结塔将沉积车床生产的疏松棒脱水烧结成实心预制棒。下面以 ASI/SILICA MACHINE 公司设计制造的 OVD 控制气体垂直烧结系统 (Controlled Atmosphere Vertical System, CAV) 为例介绍烧结塔的情况。

CAV 烧结系统包括以下主要部件 (见图 10.4-15): 电气装置, 气体控制面板, 配电装置 (PDU), 固化炉及横梁和机架。

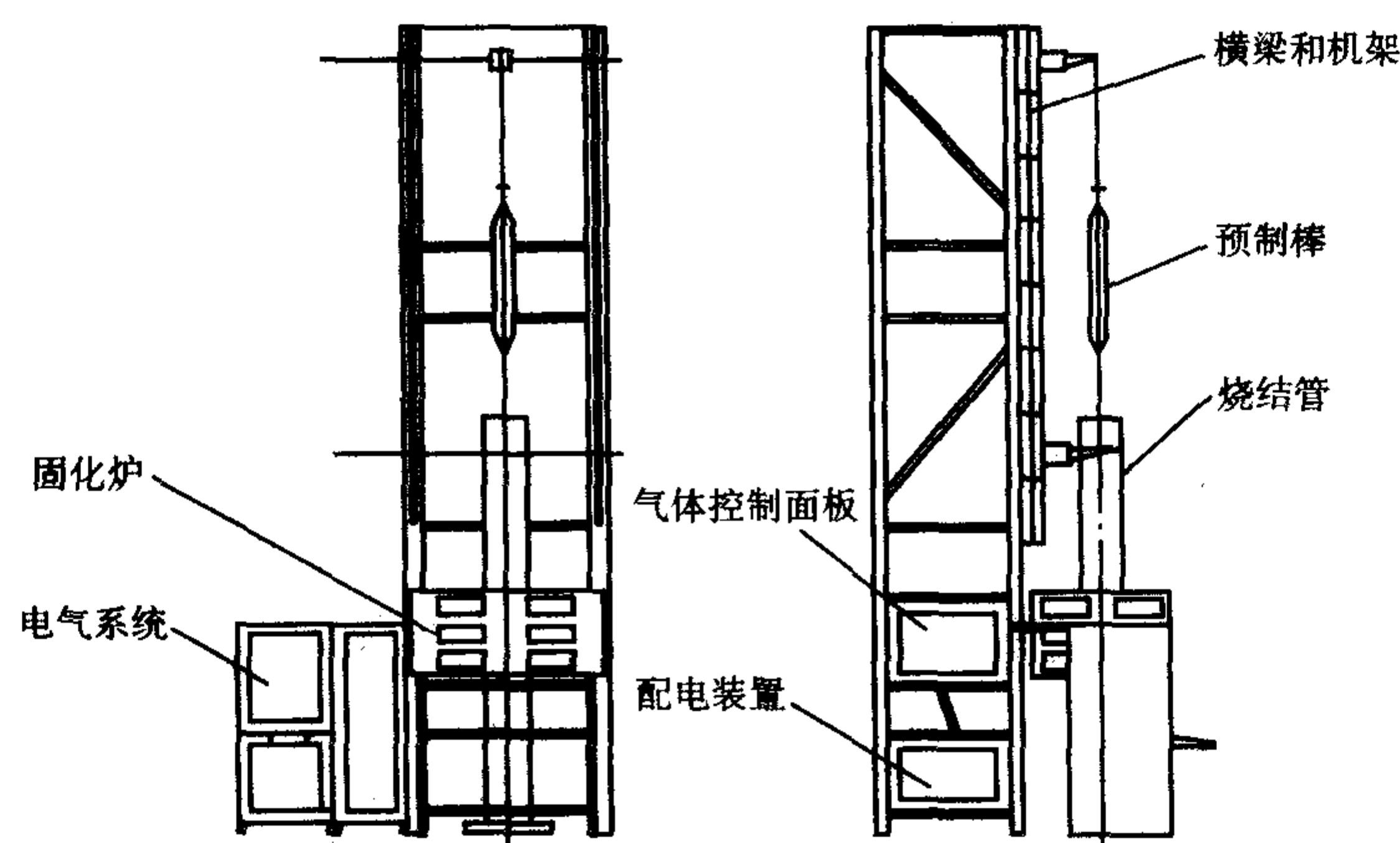


图 10.4-15 CAV 烧结系统示意图

(a) 电气装置 电气装置包括计算机、控制单元和不间断电源 (Uninterruptible Power Supply, UPS)。计算机系统监控所有工艺参数 (包括工艺气体配置和设备运行等参数), 工艺过程中数据显示在监视屏上, 同时储存在硬盘驱动器上, 供工艺分析和故障分析。UPS 作为主电源的备份供电, 断电后可让用户有 5 min 时间来关闭程序和计算机。控制单元对气体流量、预制棒及烧结管的运动等所有动作进行监控。

(b) 气体控制面板 气体控制面板通过压力调节器和电磁阀等气动元件来控制  $N_2$ 、 $Cl_2$  等工艺气体的流量、压力和流向。

(c) 配电装置 配电装置提供分路电路保护、紧急断电和电压转换功能。分路电路保护将输入电源分成低电流或低压电路; 紧急断电是指在紧急情况下按下红色按钮切断系统电源; 电压转换则是根据支路需要提供增加或降低电压。

(d) 烧结炉 烧结炉包括烧结管、控制单元及固化炉。烧结过程中向烧结管内通入氮气和氯气, 吹扫时则只通入氮气, 这样始终在预制棒周围产生保护气体的氛围。烧结管管压通过高速压力调节器来执行, 压力控制器的反应时间为 50 ms, 可以保证管压控制在  $(0.5 \pm 0.04) \times 25.4 \times 9.8$  Pa。管内的静态相对压力则通过一个 U 形管压力计来显示。固化炉一般为感应炉。

(e) 横梁和机架 横梁和机架是烧结管安装和预制棒装卸的基础。预制棒和烧结管的安装、平移以及升降通过以下 5 套电动机来完成:

- ① 旋转电动机 (驱动预制棒旋转运动);
  - ② 预制棒平移电动机 (驱动预制棒左右运动);
  - ③ 烧结管平移电动机 (驱动烧结管左右运动);
  - ④ 烧结管垂直移动电动机 (驱动烧结管上下移动);
  - ⑤ 预制棒垂直移动电动机 (驱动预制棒上下移动)。
- 预制棒和烧结管上下左右的移动均通过电动机带动滚珠

丝杠副完成, 圆柱导轨上预装了限位开关限制行程, 在预制棒平移电动机和烧结管垂直移动电动机之间也安装了一个限位开关, 防止它们相互碰撞。

## 2.3 VAD 工艺及设备

### (1) VAD 工艺

VAD 工艺是 1977 年由日本电报电话公司 (Nippon Telegraph and Telephone, NTT) 发明的。尽管美国的贝尔实验室和西方电器公司等也获得了一些 VAD 专利, 但是, 该工艺首先在日本的少数几个公司得到应用。自 20 世纪 80 年代后期以来, VAD 工艺不仅在日本推广应用, 也发展到海外, 目前已经成为市场份额最大的芯棒工艺。除了大量专利文献外, 最重要的参考文献包括 NTT 的科学家在 20 世纪 80 年代初期和 1985 年发表的全面综述。VAD 与 OVD 工艺的基本原理是相似的。除了疏松棒的生长方向不同之外, 主要区别在于径向折射率分布的形成机理, 对此, 本节将以较多篇幅给予介绍。

1) 典型 VAD 工艺简述 图 10.4-16 是典型 VAD 工艺系统示意图。VAD 工艺的反应与沉积区封闭在玻璃/不锈钢罩内, 防止外界污染; 上部密封连接着水冷不锈钢壳石墨炉, 内有石英玻璃衬管, 防止腐蚀, 保证清洁。该工艺利用一根垂直放置并绕纵轴旋转的石英玻璃棒 (靶棒) 的下端面作为衬底, 喷灯火焰朝向靶棒的下端面。 $SiCl_4$  等氯化物在火焰中反应产生的玻璃微粒就沉积在靶棒的下端面上, 端面温度一般为  $500 \sim 800^\circ C$ , 在沉积的同时, 靶棒连同沉积的材料边旋转边提升, 形成疏松棒。系统配备有激光器或者摄像机监测沉积端面的位置, 位置信号送到轴向提升机构进行反馈控制, 以使沉积端面与喷灯的位置保持不变。当沉积的疏松棒提升经过石墨炉时, 就顺序进行脱水与烧结, 连续制造出透明预制棒。出于优化工艺控制、提高成品率的考虑, 当前的 VAD 工艺已经将沉积与烧结分开进行。图 10.4-17 示出当前的 VAD 工艺预制棒流程。



沉积的结果；而 VAD 的 RIP 则是基本“一次定形”的，不过，其形成机理可不简单。

表 10.4-5 喷灯角度对于轴向生长速度及棒径起伏的影响

| 喷灯角度 | 生长速度/mm·h <sup>-1</sup> | 直径起伏/mm |
|------|-------------------------|---------|
| 0    | 5~20                    | 5~10    |
| 10   | 20~30                   | 2~5     |
| 20   | 40~45                   | 1~2     |
| 30   | 70~75                   | 0.5~1   |
| 40   | 100                     | ≤0.5    |
| 50   | 60~65                   | 0.5~1   |
| ≥60  | ≤5                      | 不可生长预制棒 |

原理上，RIP 取决于 GeO<sub>2</sub> 浓度分布；GeO<sub>2</sub> 浓度与微粒的沉积特性相关；微粒的沉积特性又与温度相关。利用 X 衍射、红外透射光谱分析等技术研究了 VAD 工艺中产生的 GeO<sub>2</sub> 微粒的物质结构及浓度与沉积表面温度的关系，如图 10.4-18 所示。沉积表面温度低于 500℃，GeO<sub>2</sub> 成晶态，沉积的大部分晶态 GeO<sub>2</sub> 在烧结过程中升华；沉积表面温度增加到 500~800℃，沉积的玻璃态 GeO<sub>2</sub> 的浓度随温度线性增加。正是这些玻璃态 GeO<sub>2</sub> 的浓度确定的 RIP。所以，疏松棒沉积表面的温度是最重要的因素之一。影响疏松棒表面温度的因素包括：火焰温度、喷灯与疏松棒的相对位置、疏松棒的形状等。

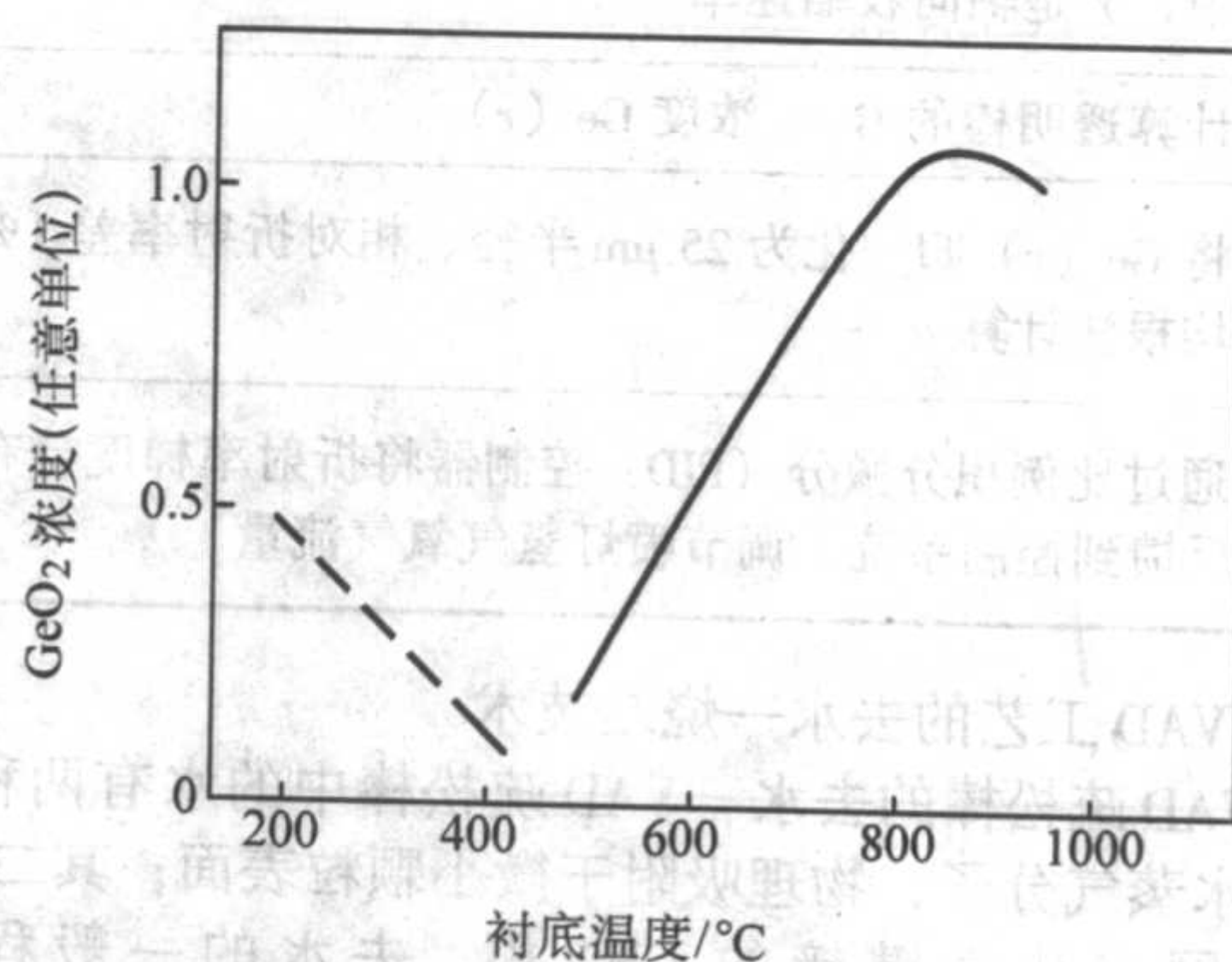


图 10.4-18 VAD 工艺 SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> 系统中 GeO<sub>2</sub> 浓度、结构与衬底温度的关系

----表示晶态结构；——表示非晶态结构

除了温度因素之外，掺杂剂在火焰中的空间浓度分布也影响 RIP。实际上，VAD 棒的折射率分布是由以下多项条件共同确定的：

- ① 疏松棒沉积端面的温度分布；
- ② 喷灯的结构；
- ③ 喷灯的数目；
- ④ 喷灯安装位置；
- ⑤ 喷灯的火焰相对疏松棒纵轴的角度；
- ⑥ 氢气、氧气的流量及 H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 比例；
- ⑦ SiCl<sub>4</sub> 及 GeCl<sub>4</sub> 的流量；
- ⑧ 各种气体原材料在火焰中的空间分布、混合效果等。

以上条件/状态的微小改变，将引起 RIP 不可忽略的改变。VAD 开发的早期，认为得到好的 RIP 很困难。针对以上各种因素，通过大量的理论和实验研究，建立了 VAD 计算机控制系统和实际控制技术。

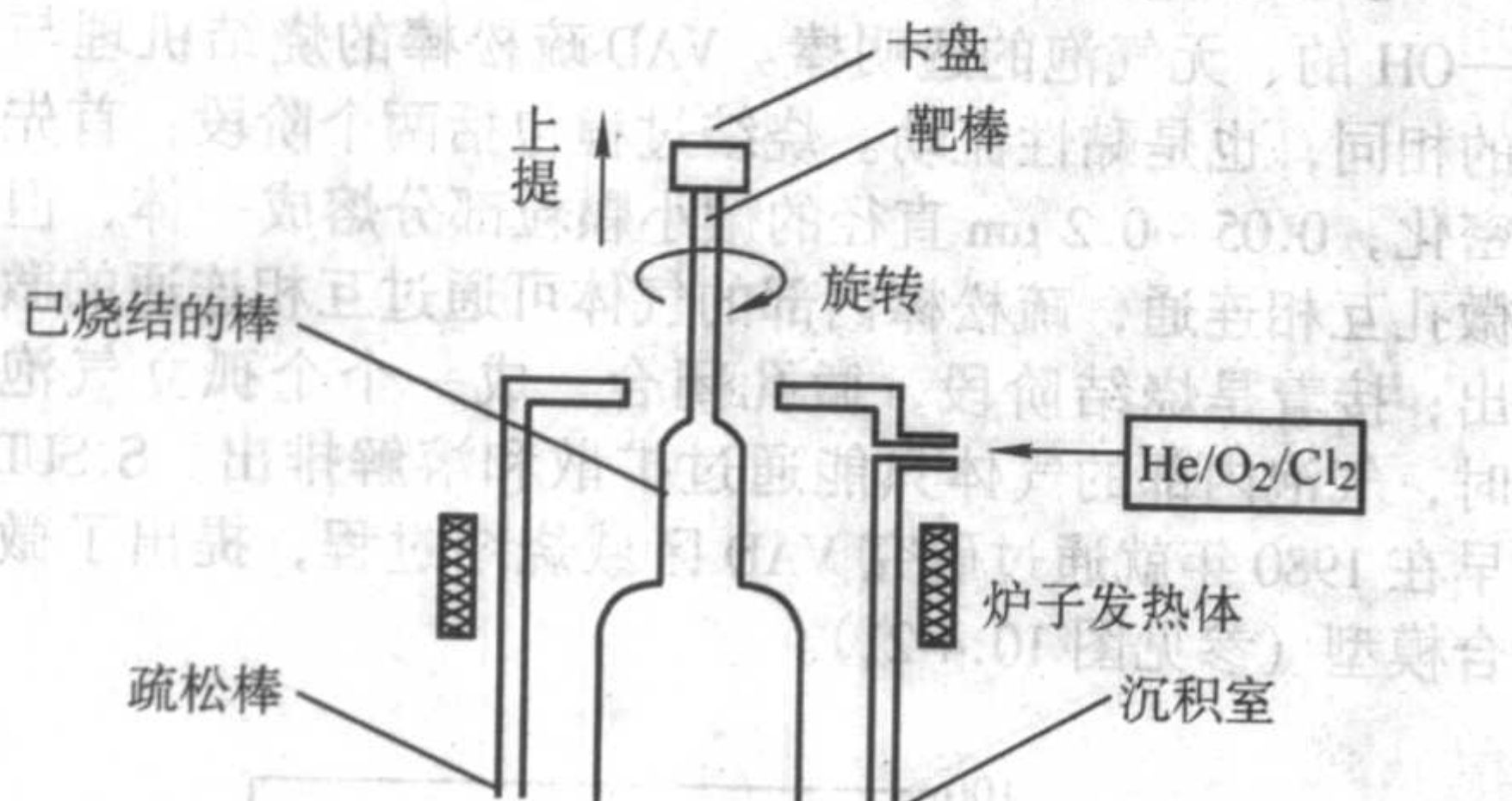


图 10.4-16 典型 VAD 工艺系统示意图

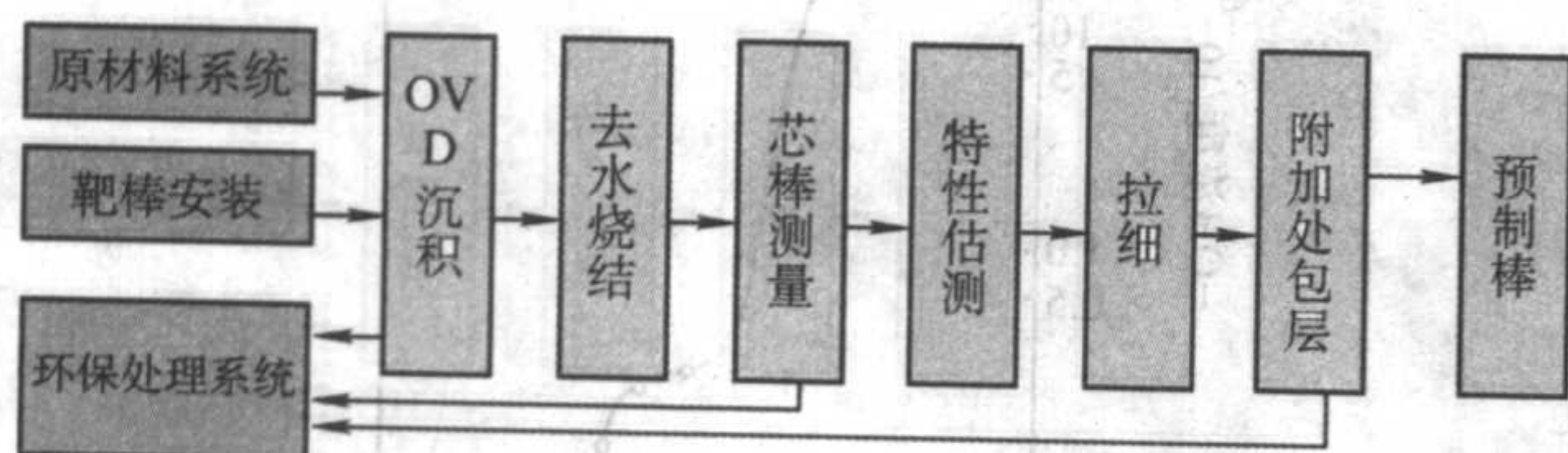


图 10.4-17 VAD 预制棒工艺流程

## 2) VAD 工艺的沉积机理及关键技术

### ① VAD 沉积中的化学反应与沉积

a. 阈值流量 VAD 工艺中的主要化学反应及原理与 OVD 相同。VAD 的沉积机理也与 OVD 相同，仍然是热泳。除了温度等条件之外，要发生能够产生氧化物微粒的反应，还必需满足卤化物阈值流量条件。低于阈值流量，火焰中没有氧化物微粒产生，只有蒸气。表 10.4-4 列出实验测量的各种卤化物的阈值流量。该阈值流量是由氧化物的饱和蒸气压力决定的，只有当火焰中的氧化物的蒸气分压超过其饱和蒸气压力时，这种氧化物才可固相存在。阈值流量也与喷灯的氢气流量有关。对于同种卤化物，氢气流量大，阈值流量也大。采用低阈值流量的卤化物原材料，更容易形成氧化物微粒。

表 10.4-4 各种卤化物的阈值流量

| 卤化物               | 阈值流量/cm <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup> |
|-------------------|---|
| TiCl <sub>4</sub> | <0.7                                    |
| SiCl <sub>4</sub> | <2.8                                    |
| GeCl <sub>4</sub> | 20                                      |
| BBr <sub>3</sub>  | 23                                      |
| SnCl <sub>4</sub> | 85                                      |
| PCl <sub>3</sub>  | >140                                    |

注：H<sub>2</sub> = 11 L/min，O<sub>2</sub> = 4 L/min。

b. VAD 喷灯角度与沉积特性 与 OVD 不同的是，喷灯火焰与沉积表面没有相对移动，沉积表面没有机会冷却，温度梯度没有 OVD 那么大。这对于 VAD 是不利因素。但是，研究证明，使喷灯的中心线相对疏松棒纵轴倾斜成适当的角度，仍可获得与 OVD 相当的沉积速率与效率。并且发现，喷灯角度也影响疏松棒的直径起伏。表 10.4-5 列出实验测量的喷灯角度与疏松棒的轴向生长速度以及棒径起伏的关系。

### ② VAD 工艺的折射率分布控制技术

a. VAD 工艺的折射率分布形成原理 VAD 棒的折射率分布 (RIP) 形成过程与其他工艺 (MCVD、OVD、PCVD) 都不同。其他工艺都是通过改变每沉积层的成分逐层沉积形成的，沿长度方向任一位置的径向折射率分布都是成百上千次



b.VAD工艺 RIP 计算机控制技术 制造梯度多模光纤代表了对 RIP 控制的最高要求。表 10.4-6 列出建立 VAD 工艺制造 50/125 梯度多模光纤的 RIP 计算机控制原理及步骤。简单地说, VAD 工艺是通过调节喷灯的氢气氧气流量来控制疏松棒沉积端面上的温度分布, 从而获得所需要的  $\text{GeO}_2$  浓度分布, 也就是折射率分布。

表 10.4-6 VAD 工艺 RIP 计算机控制原理及步骤

| 步骤 | 内 容   |
|----|---|
| 1  | 把实验得到的非晶态 $\text{GeO}_2$ 浓度 $\text{Ge}(T)$ 、疏松棒密度 $\rho(T)$ 在各表面温度 $T$ 的数据存入计算机   |
| 2  | 用二维红外光学高温计测量表面温度 $T(X-Y)$ , $X$ 是径向坐标, $Y$ 是纵向坐标  |
| 3  | 计算疏松棒的径向温度分布 $T(X)$   |
| 4  | 利用计算的 $T(X)$ 、存入的 $\text{Ge}(T)$ 、 $\rho(T)$ 计算 $\text{GeO}_2$ 的径向浓度分布 $\text{Ge}(X)$   |
| 5  | 计算透明棒的密度 $\rho$ , $\rho$ 正比于 $\text{GeO}_2$ 浓度<br>$\rho(r) = \rho_{\max} [1 - (r/r_m)^\alpha]$<br>式中, $\rho_{\max}$ = 最大密度; $r$ 为半径; $r_m$ 为疏松棒的最大半径; $\alpha$ 为透明棒的折射率梯度分布指数 |
| 6  | 用下式将疏松棒的径向坐标 $X$ 转换成透明棒的径向坐标 $r$<br>$\int_0^r \rho(r) r dr = \gamma \int_0^X \rho(X) X dX$<br>式中, $\gamma$ 是轴向收缩速率  |
| 7  | 计算透明棒的 $\text{GeO}_2$ 浓度 $\text{Ge}(r)$   |
| 8  | 将 $\text{Ge}(r)$ 归一化为 25 $\mu\text{m}$ 半径、相对折射率差 1%, 用方均根法计算 $\alpha$   |
| 9  | 通过比例积分微分 (PID) 控制器将折射率梯度分布指数 $\alpha$ 反馈到控制系统, 调节喷灯氢气氧气流量   |

③ VAD 工艺的去水—烧结技术

a.VAD 疏松棒的去水 VAD 疏松棒中的水有两种形式, 其一是水蒸气分子, 物理吸附于微小颗粒表面; 其二是与二氧化硅网络化学链接的  $\text{OH}^-$  根。去水的一般程序是: 150℃, 除去物理吸附水分子; 400℃, 部分除去化学链接的  $-\text{OH}$ ; 800~1200℃, 在含 10% 左右  $\text{SOCl}_2$  或者  $\text{Cl}_2$  的氮气气氛中化学处理, 彻底除去化学链接的  $-\text{OH}$ 。其化学原理是:  $\text{SOCl}_2$  热解, 产生活性  $\text{Cl}$  离子, 与  $-\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  反应, 达到去水目的。其中的化学反应如下



去水的关键在于温度、气氛、升温速度、处理时间等参数的综合优化。图 10.4-19 示出温度与  $-\text{OH}$  浓度的关系; 图 10.4-20 示出  $-\text{OH}$  浓度与  $\text{Cl}_2$  分压的关系。只有在疏松棒中的微孔是开孔时,  $\text{Cl}_2$  能够进入, 处理才有效, 因此温度不可过高, 升温速度不可过快。早在 1980 年, 就报道了  $-\text{OH} < 1 \times 10^{-9}$  的 VAD 多模光纤, 在 1390 nm 的  $-\text{OH}$  附加损耗 = 0.04 dB/km。使用 VAD 工艺, 可在疏松棒纯化烧结工序进行氦气处理, 防止氢损, 永久性消除  $-\text{OH}$  吸收峰。1998 年, 美国朗讯 OFS 率先推出的低水峰单模光纤 (全波光纤) 就是用 VAD 技术制造的芯棒。

b.VAD 疏松棒的烧结 成功的烧结应得到彻底除去  $-\text{OH}$  的、无气泡的透明棒。VAD 疏松棒的烧结机理与 OVD 的相同, 也是黏性流动。烧结过程包括两个阶段: 首先是致密化, 0.05~0.2  $\mu\text{m}$  直径的微小颗粒部分熔成一体, 但仍有微孔互相连通, 疏松棒内部的气体可通过互相连通的微孔排出; 接着是烧结阶段, 微孔闭合、成一个个孤立气泡。此时, 气泡内部的气体只能通过扩散和溶解排出。S.SUDO 等早在 1980 年就通过研究 VAD 区域烧结过程, 提出了微孔闭合模型 (参见图 10.4-21)。

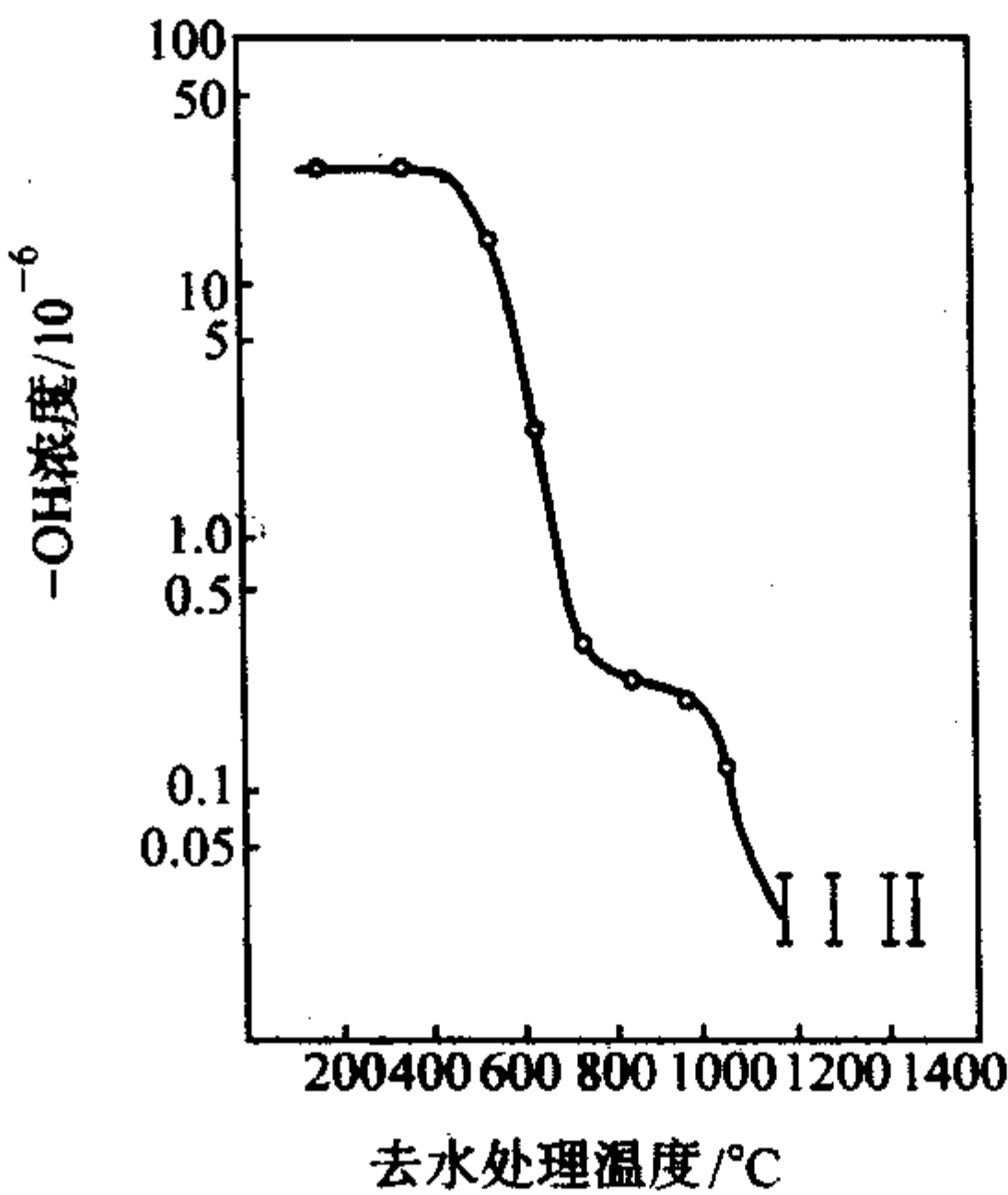


图 10.4-19  $-\text{OH}$  浓度随去水处理温度的变

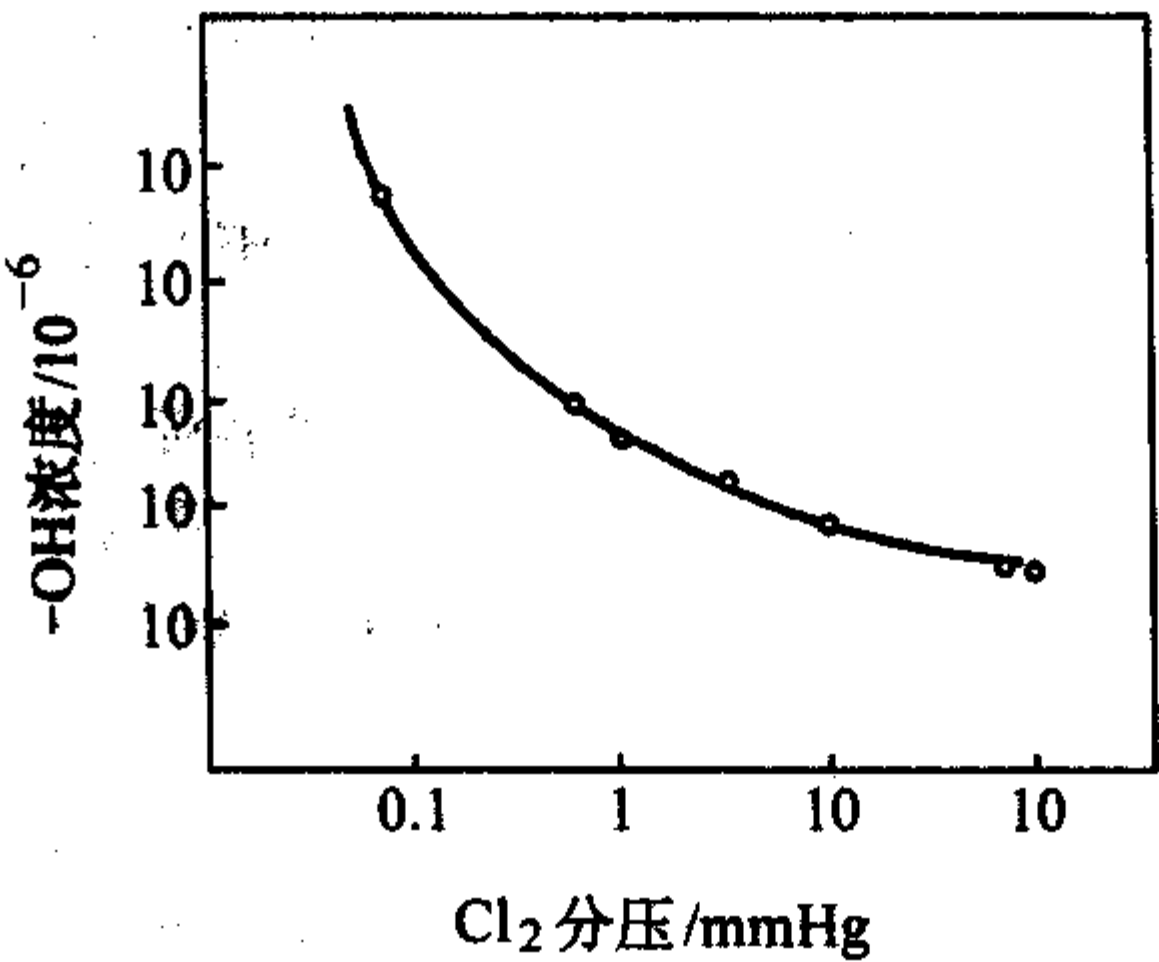


图 10.4-20  $-\text{OH}$  浓度随  $\text{Cl}_2$  分压的变化  
1 mmHg =  $1.33 \times 10^2$  Pa

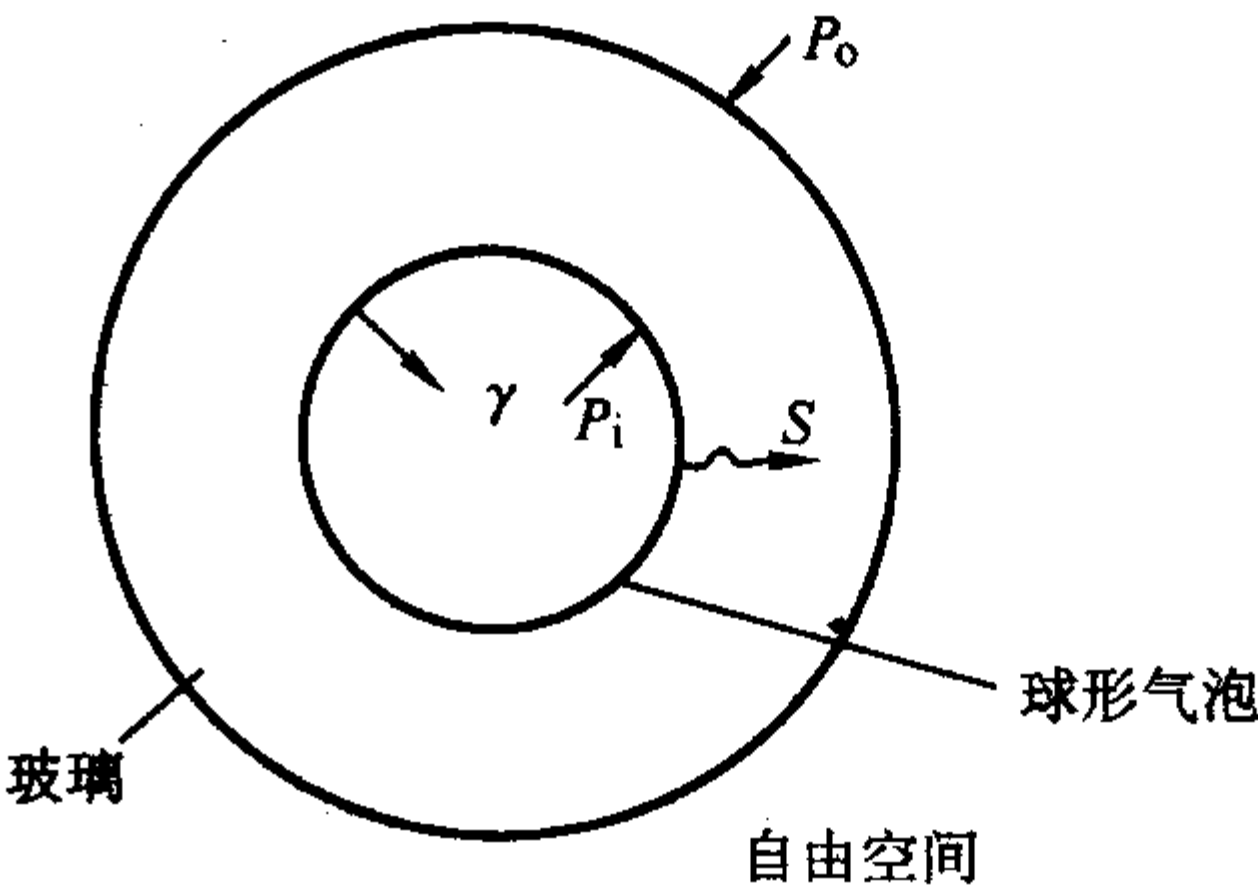


图 10.4-21 简化的微孔闭合模型

$P_0$ —外压力;  $P_i$ —内压力;  $\gamma$ —表面张力;  
 $S$ —气体在玻璃中的溶解度

根据该模型, 气泡呈球形, 内部是惰性气体, 壁厚  $L$ , 气泡内体积  $V$ , 则存在一临界孔径  $d_c$ 。当气泡直径大于  $d_c$  时, 随温度增加, 气泡膨胀, 难以排除; 反之, 气泡收缩, 可以排除。在 1600 K, 用下式可计算临界孔径  $d_c$ :

$$d_c = -0.545 \times 10^{-3} + (0.297 \times 10^{-6} + 3.09 \times 10^{-2} K/CL)^{1/2} \quad (10.4-13)$$



$K$  是气体在二氧化硅玻璃中的渗透率;  $C$  是升温速度,  $^{\circ}\text{K/s}$ ;  $L$  是气泡壁厚,  $\mu\text{m}$ ; 大  $K$  值、慢升温、小  $L$ , 产生大  $d_c$ , 有利于排除气泡。氦气在二氧化硅玻璃中的  $K = 8.32 \times 10^{-7}$ ; 氩气的  $K = 2.27 \times 10^{-7}$ ; 将以上分别代入公式 10.4-13, 设  $C = 1 \text{ K/s}$ ,  $L = 1 \text{ mm}$ , 得到:  $d_c(\text{He}) = 500 \mu\text{m}$ ;  $d_c(\text{Ar}) = 0.6 \mu\text{m}$ ; 显然, 为得到无气泡的透明玻璃棒, 用氦气是非常必要的。

3) VAD 工艺的优缺点 为了使读者阅读时理解方便, 表 10.4-7 概括了 VAD 工艺的优缺点。

表 10.4-7 VAD 工艺的优缺点

| 优点  | 缺点   |
|---|--|
| 不用沉积管, 全合成工艺, 光纤高强度<br>也不用靶棒<br>连续高速率制造大长度的预制棒<br>有去水工序, 易于低损耗<br>可用较低纯度的原材料, 易于低成本<br>封闭环境内的反应和沉积<br>避免了熔缩工序 | RIP 控制复杂, 不适应结构复杂光纤<br>废气、粉尘处理代价较高<br>设备复杂、昂贵<br>沉积速率与 OVD 不相上下, 比管内法高<br>沉积效率比 PCVD 低 |

4) VAD 新技术及发展 VAD 工艺最重大的发展是将沉积与烧结分开进行。传统 VAD 工艺, 沉积—脱水—烧结同时进行, 是惟一可连续制棒的工艺。可以节省工时, 能制造很长的棒。这里, 沉积材料的轴向生长速度、提升速度、烧结速度必须完全地保持一致, 其中还必须考虑烧结前后密度改变引起的长度的变化、由于沉积材料的重力引起的拉伸等因素。这样的系统极为复杂, 控制难度很大。为了提高成品率和生产率, 在 20 世纪 80 年代后期, 已经将沉积与烧结分开进行, 形成两步法 VAD。这种改进版本的 VAD 工艺, 既有利于对沉积和烧结分别进行优化控制, 又适应了向混合工艺的发展。在生产实践中, 把烧结炉与沉积设备适当排列, 当沉积完成之后, 可不必将疏松棒卸下, 直接转入烧结炉, 趁热立即开始脱水—烧结; 同时, 沉积设备可开始另一根棒的沉积, 这样, 在改善工艺控制的同时仍然基本保留了 VAD 连续制棒的工艺特色。

## (2) VAD 设备

1) 设备功能 VAD 工艺是沿轴向方向上由  $\text{SiCl}_4$  等氯化物在火焰中反应产生的玻璃微粒或玻璃粉尘直接沉积在耐熔玻璃芯棒柱体上的一种光纤预制棒制造工艺。反应物料几种气体 (或粉状) 的混合物在等离子或氢氧焰喷灯、激光束、UV 射线、IR 射线等能源作用下所形成的高温中, 使棒料径向性质得到变化而得到光纤预制棒, 通常所用热源为氢、氧焰。一般当利用该方法制造芯棒时称之为 VAD 工艺, 用来制造包层时则谓之粉尘 (SOOT) 外包。

如前 VAD 工艺中所述, 传统 VAD 工艺, 沉积—脱水—烧结同时进行, 是惟一可连续制棒的工艺, 图 10.4-22 是典型沉积—脱水—烧结同时进行 VAD 工艺系统示意图。

为了提高成品率、生产率, 有利于对沉积和烧结分别进行优化控制, 之后已经将沉积与烧结分开进行。在此仅就沉积和烧结分别进行的 VAD 芯棒设备作基本介绍。

2) 设备内容 VAD 设备包括沉积设备、脱水烧结设备、辅助设备 (除尘、去酸等)。为了得到合适直径的芯棒, 配置专用的拉棒设备。沉积、烧结设备结构简图, 如图 10.4-22 所示。

### ① VAD 沉积设备

a. 气室如图 10.4-22a 所示。反应物料  $\text{SiCl}_4$  和  $\text{GeCl}_4$  的鼓

泡瓶以及配套气路、流量控制、温度控制等内容置于气室中。

b. 沉积塔如图 10.4-22b 所示。为方便操作该设备可分为两层, 上层为送棒部分, 下层为沉积室。首先在上层卡盘夹持芯棒, 在旋转运动电动机的驱动下卡盘带动芯棒可匀速旋转。沉积之前芯棒快速下降至沉积室的起始沉积处, 下降运动由升降运动电动机驱动精密滚珠丝杠带动卡盘升降滑台实现。两台电动机均采用交流伺服电动机, 可在很宽的速度覆盖范围下工作。尤其开始沉积工艺后, 工件以极低速度匀速上升, 直至沉积结束。之后快速上升离开沉积室至上层操作位, 取下沉积好的疏松棒夹持到脱水/烧结塔上。

VAD 沉积腔是由一个罩封着喷灯的柱体, 一个点火构件所组成。为了在棒料上得到不同的玻璃粉尘沉积, 多采用具有环状多分管结构的多喷嘴喷灯, 对于同轴喷嘴, 从中心喷嘴依次为:

芯玻璃喷嘴; 包层玻璃喷嘴; 阻止喷嘴上沉积玻璃的中性气体 ( $\text{Ar}$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{N}_2$ ); 氢; 氧。

为了得到良好的沉积效果, 喷嘴的数量、角度和位置可调。

为了沉积室的严格密封, 沉积室对外的各结合面均设置保护气体环路。

喷嘴的进气管道外面置有加热保护管以防止反应物料饱和和蒸气冷凝。

反应后的废气和粉尘导入除尘、去酸的专用辅助设备进行处理以保护环境。

### ② VAD 脱水/烧结设备

a. 脱水/烧结塔如图 10.4-22c 所示。具有与沉积塔相同的高度和结构, 相同的预制棒夹持和运动方式, 以方便操作。

首先通以  $\text{Cl}_2$  实现脱水, 再通  $\text{He}$  实现烧结。 $\text{He}$  为惰性气体中分子最小者, 可有效去除气泡以提高棒的质量和成品率。

### b. 加热方式

①热源 可以采用电阻加热, 也可以采用石墨炉感应加热。

②加热炉结构 整体加热式: 疏松棒在炉内全长上同时加热; 局部加热式: 加热元件 (如感应线圈) 沿疏松棒轴向方向移动; 分区优化加热式: 如图 10.4-22d 所示。疏松棒下降至圆柱形碳化硅马弗炉膛内, 工艺用气体由炉体下方的管道导入炉膛并维持炉膛内持微正压。多个电阻加热元件围绕马弗炉膛垂直放置, 其外采用耐高温陶瓷纤维包裹作为绝缘、隔热材料。通过计算机、晶闸管整流器和置于马弗炉外表与陶瓷纤维之间的热电偶有效控制炉内每个热区的温度在预定要求方式内变化, 经由精确温度控制和高精度温控的灵活性, 从而得到理想的多热区的多温度斜率, 调整到脱水/烧结过程中的每一工序、每部分预制件所需的最适当温度。

③拉棒设备 烧结后得到的预制件即是芯棒, 然后可以采用套管工艺或粉末工艺做外包。为了得到所需的芯棒直径, 应该在拉棒设备上将烧结后的预制件拉制成形。拉棒车床结构简图如图 10.4-23 所示。

该设备基本结构、功能与 MCVD 相似, 只是火焰载台和右端的移动主轴箱均要求既可以手动又可以机动平移, 因此分别配置操作手轮, 以及驱动电动机和传动系统, 两者的平移速度精度要求在  $0.5\% \sim 0.1\%$ 。夹持预制棒的主旋转速度精度应高于  $1\%$ 。

根据被拉胚棒的外径、芯径以及其起始长度, 和最终希望得到的拉制成品芯棒的直径, 可以计算出最终拉棒的长度即预拉棒长, 从而确定右端主轴箱的移动距离  $L$ 。设置移动主轴箱或火焰载台其中之一的平移速度, 设备的控制系统即可计算出另一装置的平移速度, 从而拉制成功所需直径的芯棒。



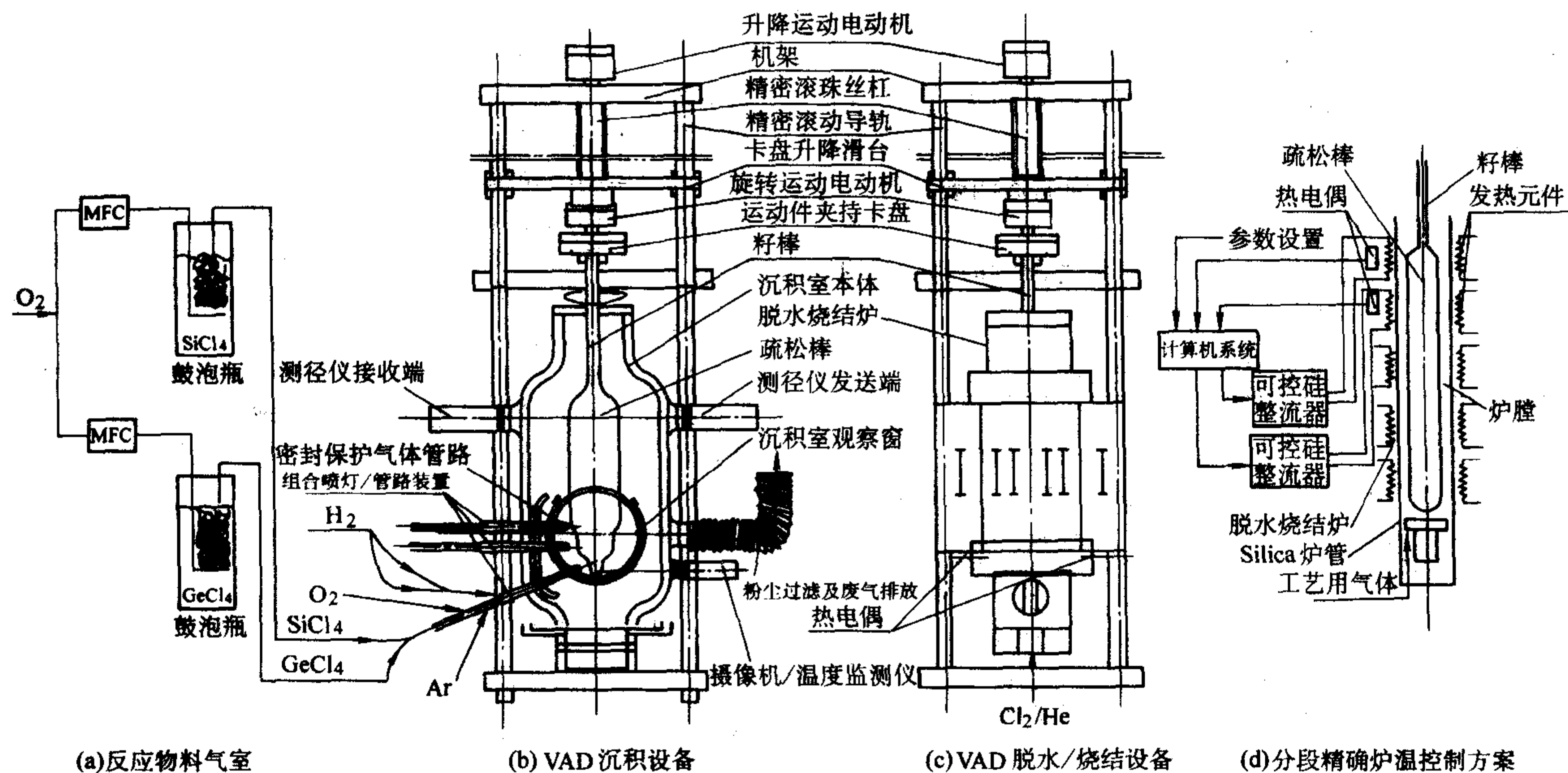


图 10.4-22 沉积与脱水/烧结分开的设备结构简图

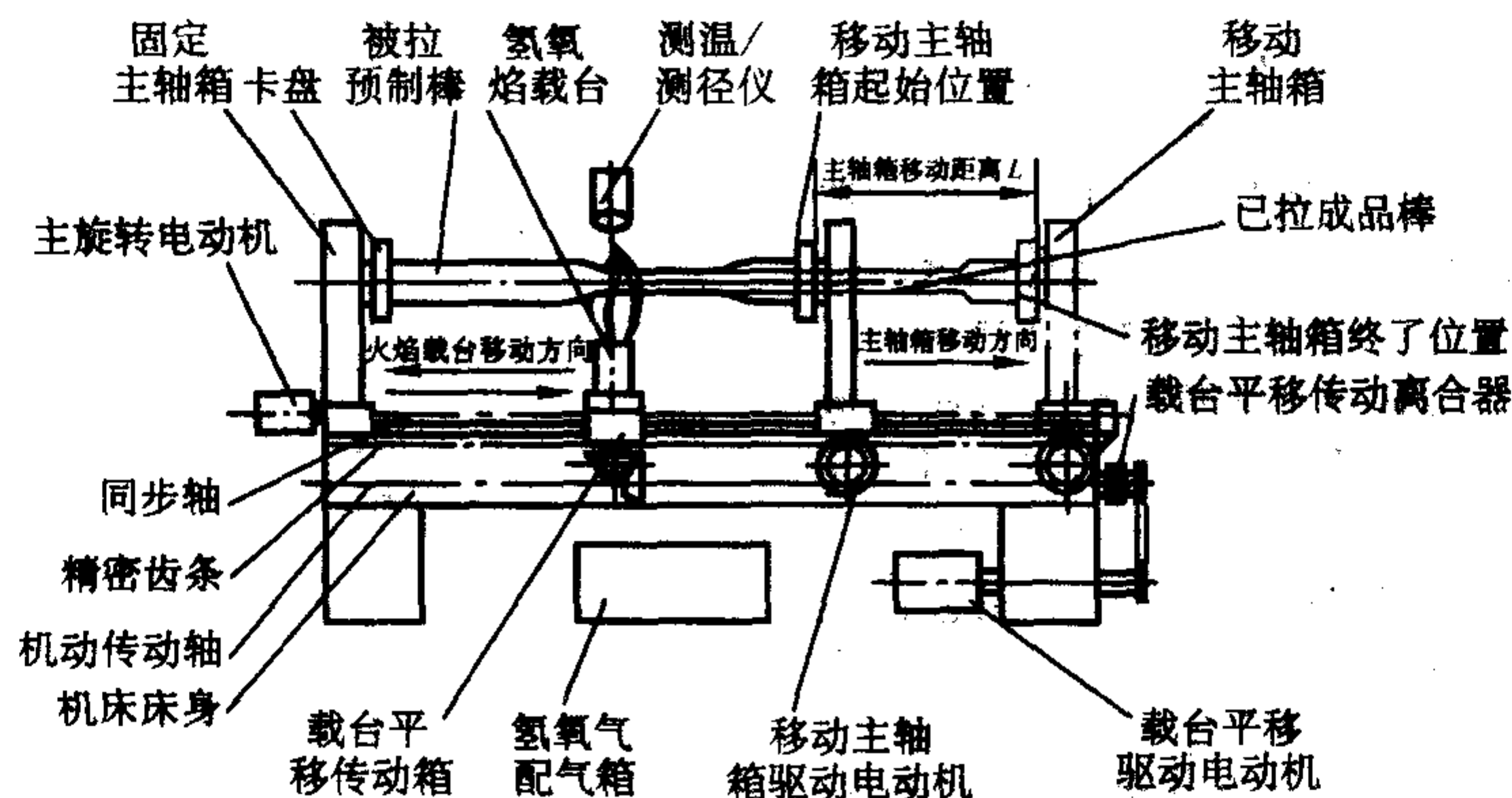


图 10.4-23 拉棒车床结构简图

## 2.4 PCVD 工艺及设备

### (1) PCVD 工艺

1) PCVD 简述 PCVD (Plasma Chemical Vapor Deposition) 是用微波低压等离子体进行化学气相沉积制造光纤预制棒的方法。早在 20 世纪 50 年代, 已经开始利用微波低压等离子体进行化学反应的研究, 而进行氧化物玻璃低温沉积则是始于 20 世纪 60 年代, 有关文献报道了  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$  等的沉积实验结果。

等离子体是指发生电离的气体。是物质存在状态除固态、液态和气态之外的第四种状态。等离子体由电子、正离子和中性粒子 (包括不带电电荷的粒子, 如原子或分子以及原子团) 组成。由于宏观上负电荷总量和正电荷总量相等, 所以称为等离子体。通常, 根据电离程度不同分为低温等离子体和高温等离子体。

用于化学气相沉积的等离子体属于低温等离子体。低温等离子体又分为两种类型: 等温等离子体 (又称热等离子体) 和非等温等离子体 (又称冷等离子体)。在等温等离子体中, 电子、离子和分子处于热平衡中, 它们的温度相等, 可达  $10\,000^\circ\text{C}$  以上, 例如光纤预制棒制造二步法中的等离子体喷涂工艺中所采用的高频等离子体属于这种类型。

而在非等温等离子体中, 电子、离子和分子远离热平衡。电子温度达  $10\,000^\circ\text{C}$  到  $100\,000^\circ\text{C}$ , 而分子温度可维持在数百度甚至在室温。PCVD 法所采用的微波低压等离子体属于这种类型。

用于化学气相沉积的等离子体技术有很多。例如直流等离子体化学气相沉积 (Direct Current Plasma Chemical Vapor Deposition, DC-PCVD)、微波等离子体化学气相沉积 (Micro Wave Plasma Chemical Vapor Deposition, MW-PCVD) 和射频等离子体增强化学气相沉积 (Radio Frequency Plasma Chemical Vapor Deposition, RF-PCVD) 等等。由于微波等离子体具有能量大、活性强, 激发的亚稳态原子多、工作稳定、无电极污染等优点, 非常适合光纤预制棒的沉积。荷兰飞利浦公司在联邦德国亚琛 (Aachen) 的研究所由 Kùppers 和 Lydin 等人于 1972 年开始了微波等离子体化学气相沉积用于光纤预制棒制造的研究。于 1974 年 9 月 14 日首次申请了联邦德国专利。接着又申请了美国专利。1975 年在第 5 届国际 CVD 会议上公开发表了第一篇论文。1976 年转移到荷兰埃因霍温 (Eindhoven) 的荷兰飞利浦玻璃部进行中间试验开发和引入工厂生产。1982 年工厂建成投入批量生产。最初生产使用沉积速率为  $0.1\text{ g/min}$  系统, 以后提高为  $0.5\text{ g/min}$  和  $1.0\text{ g/min}$  系统, 目前为  $2.5\text{ g/min}$  系统。

PCVD 法的工作原理如图 10.4-24 所示。



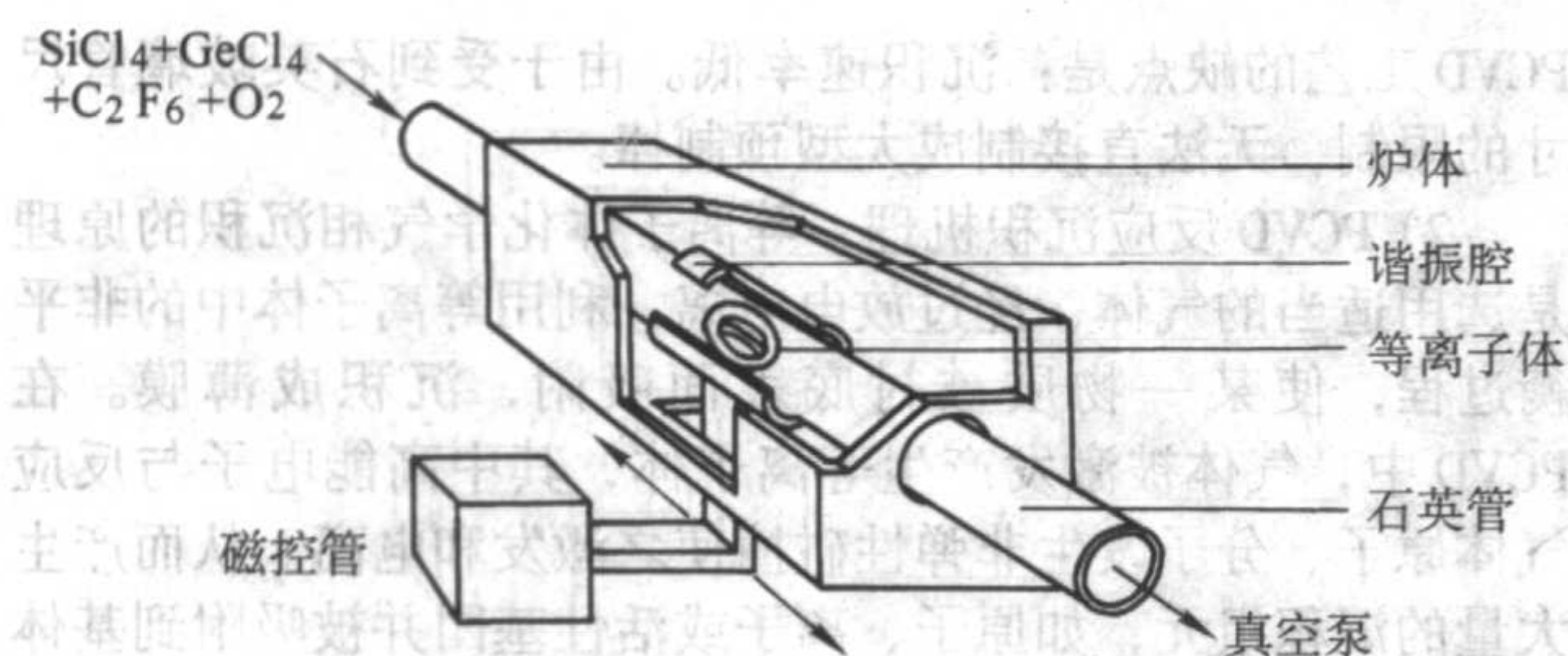


图 10.4-24 PCVD 法的工作原理图

各种卤化物  $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{GeCl}_4$  的蒸气和  $\text{O}_2$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$  气体的混合物从气体流量控制柜中输出到石英玻璃反应管中，石英玻璃管另一端连接到真空泵，使石英玻璃管中的混合气体维持在 1 kPa 左右的低气压。石英玻璃管被一只金属谐振腔环绕，频率为 2 450 MHz 的微波能量（功率为数百瓦到数千瓦）输入到谐振腔中，使反应管中的原料气体电离形成等离子体并产生化学反应。谐振腔沿石英玻璃管快速运动，形成透明的  $\text{SiO}_2$  和掺杂的  $\text{SiO}_2$  薄膜，沉积的薄膜厚度可以小于  $1\ \mu\text{m}$ ，甚至达到  $0.2\ \mu\text{m}$ ，均匀地沉积在石英玻璃管内壁。石英玻璃管还被一只预热炉包围，温度约为  $1\ 200^\circ\text{C}$ ，以去除沉积物中残留的氯气。当按设计要求沉积到一定厚度后，将石英玻璃管移至另一台类似于 MCVD 工艺的车床上，用氢氧焰或其他高温炉将沉积的石英玻璃管熔缩成实心的光纤预制棒。在沉积时石英玻璃反应管中的压力不能太高，当压力超过 3 kPa 后，非等温等离子体逐渐转化为热等离子体，在气相反应中的生成物发生核化。同时反应效率急剧下降，并形成颗粒使沉积物不透明。

PCVD 工艺的特点是：低沉积温度下直接沉积透明玻璃；高沉积精度和工艺的灵活性；极高的原材料沉积效率和 F 掺杂的优异性能。

① 低沉积温度下直接沉积透明玻璃 在 PCVD 中，石英玻璃管在预热炉中的温度在  $1\ 200^\circ\text{C}$  左右，石英玻璃管不会变形。微波能量通过石英玻璃管的传递不受管壁厚度的限制而且损耗极小。微波能量耦合到石英玻璃管内激发原料气体形成等离子体并完成化学反应仅需数毫秒时间。直接在管内壁均匀沉积出透明玻璃。谐振腔可以沿反应管快速往返运动（ $4\sim 24\ \text{m/min}$ ），而且不受地心吸力的影响。而其他管内法则是依赖管壁传递热量。由于受到管壁热容量大、导热差的限制，不能用厚壁管，热源也不能快速移动。因沉积温度超过  $1\ 500^\circ\text{C}$ ，石英玻璃管易变形。为此必须增加管径控制系统。其他管内法不能直接沉积出透明玻璃，而是先沉积出疏松微粒再高温烧结成透明玻璃。而 PCVD 等离子体沉积没有微粒粉末形成过程，不需烧结。每一层玻璃的成分得到很好的保持。最后在光纤芯内获得一个高精度的折射率剖面。预制棒的几何尺寸包括不圆度、纵向均匀性都不会因烧结过程变差。烧结过程通常会使得单模光纤的 PMD 和多模光纤的带宽恶化。

② 高沉积精度和工艺的灵活性 光纤芯区都是通过掺锗的  $\text{SiO}_2$  获得折射率升高。要获得理想的折射率剖面，沉积层少是不能得到满意效果的。研究表明，在单层沉积时，尽管  $\text{GeCl}_4$  浓度不变，但是在沉积层中折射率却不是恒定的，而是有一个径向变化。正向行程与返回行程的沉积层的径向变化还不相同。在图 10.4-25 中，表示静态沉积实验的结果。

在静态沉积中， $\text{GeCl}_4$  流量为  $\text{SiCl}_4$  流量的 5%。用平行于管轴的微探针测试了剖面的浓度  $C_{\text{GeO}_2}$  的轴向分布。画在图上部。图下部曲线为沉积物的质量  $m_g$  的轴向分布。值得注意的是，在沉积剖面由最大值逐渐减少时， $\text{GeO}_2$  的浓度也由大变小，然后却又变大，浓度有一个较长的尾部是因为它有较大的分子质量。当等离子体沿反应管恒速运动时，一个恒定的层被沉积。在图 10.4-26 中  $\text{GeO}_2$  浓度沿轴向的变化在这里表现为沉积层中沿半径的浓度变化，图 10.4-26a 是等

离子体顺气流方向运动和图 10.4-26b 是等离子体逆气流方向运动两种情况下在预制棒中  $\text{GeO}_2$  浓度的分布规律。作为比较，制作了一根芯层只有 46 层的阶跃型光纤预制棒和一根芯层有 2 000 层的渐变折射率多模光纤预制棒。双束干涉显微断面照片示于图 10.4-26 中。

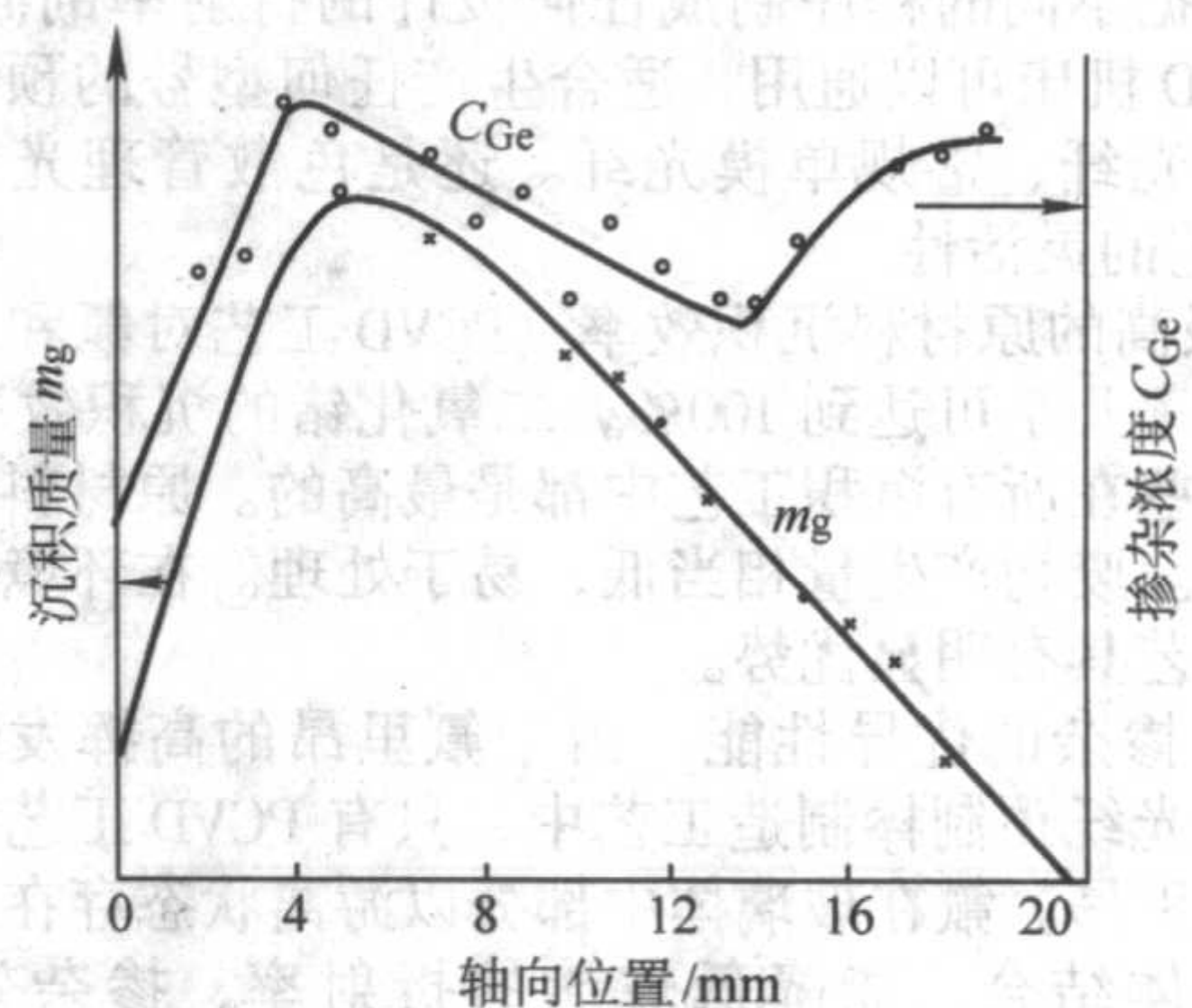
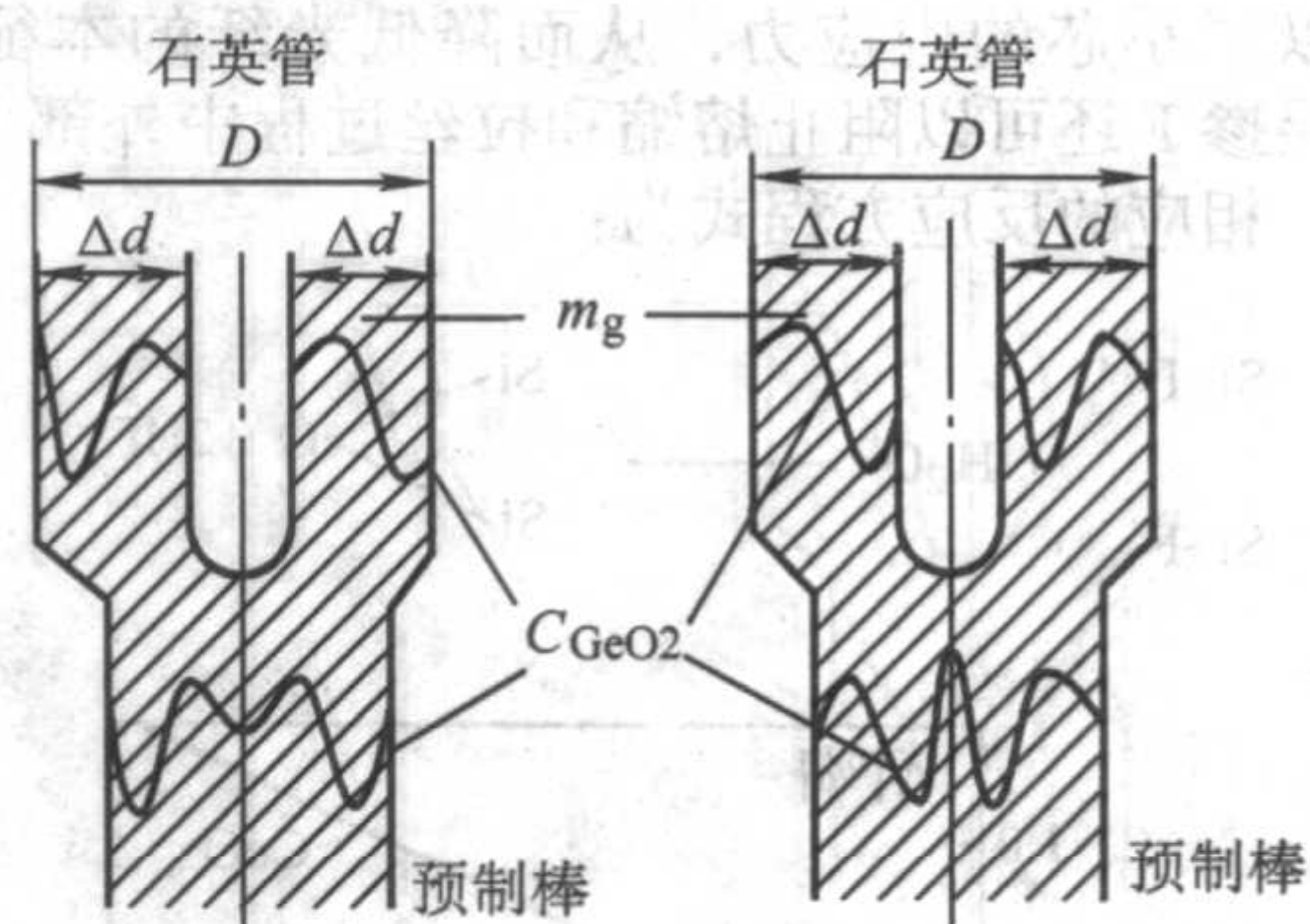


图 10.4-25 静态实验的结果  
 $\text{SiO}_2$  的沉积质量  $m_g$ （下部曲线）和掺杂浓度  $C_{\text{Ge}}$ （上部曲线）与轴向位置的关系



(a) 反应由顺气方向运动 (b) 反应由逆气方向运动

图 10.4-26 在单一沉积层沿着厚度的掺杂浓度变化

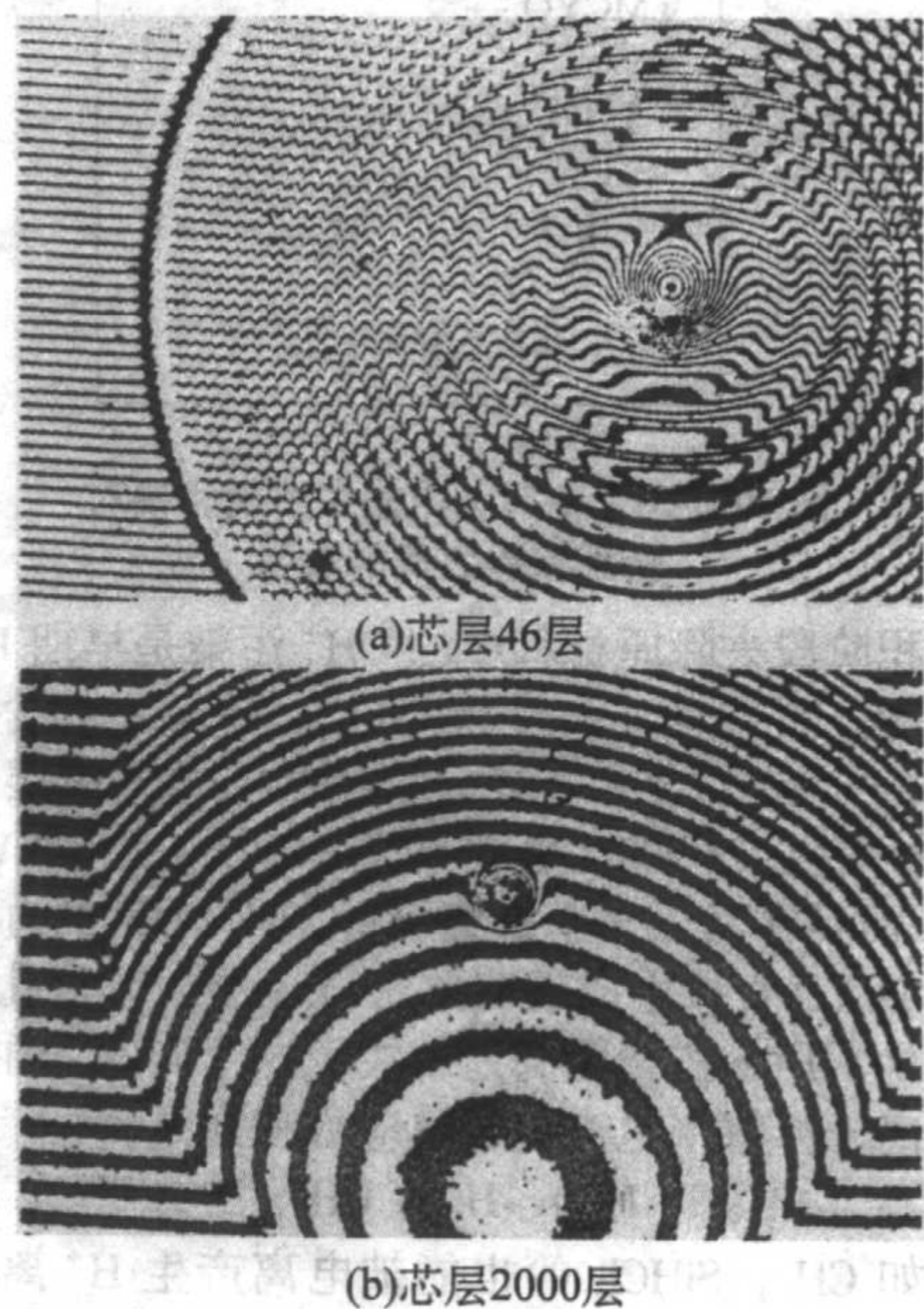


图 10.4-27 预制棒的双束干涉断面照片

在图 10.4-27a 表明，尽管芯层的每一层的原料气体流量和浓度不变，但是由于层数少，每一层仍有折射率波动被清楚地观察到。这是因为每层中锗浓度的径向变化导致干涉条纹的波动。可见效果不佳。在图 10.4-27b 中表明，芯层有



2000层的渐变型多模光纤预制棒。由于每一层很薄，双束干涉法已不能检测出每层的锗浓度的径向波动。由此可见，PCVD工艺中沉积每层厚度小于 $1\mu\text{m}$ ，沉积芯层可达数千层，每一层沉积层的气体混合比例都可以改变，这样可得到极精确的预制棒芯层以及光纤的折射率剖面。由于PCVD机床可以根据不同的程序制成任何设计的折射率剖面。因此，一台PCVD机床可以通用，适合生产任何型号的预制棒，不论是多模光纤、常规单模光纤。还是色散管理光纤，体现PCVD工艺的灵活性。

③ 极高的原材料沉积效率 PCVD工艺对氟和二氧化硅的沉积效率几乎可达到100%，二氧化锗的沉积效率为85%左右。这些在所有沉积工艺中都是最高的。原材料得到了高效率利用。废物产生量相当低，易于处理。在环境保护方面较其他工艺具有明显优势。

④ F掺杂的优异性能 由于氟里昂的高挥发性，在四种典型的光纤预制棒制造工艺中，只有PCVD工艺可以有效地掺杂氟里昂。氟在玻璃体中部分以游离状态存在。部分与网络形成体结合，能降低玻璃的折射率，掺杂效率接近100%。常用氟里昂材料为 $\text{C}_2\text{F}_6$ （也有用 $\text{C}_3\text{F}_8$ 的），掺杂量与相对折射率差的关系曲线如图10.4-28所示。在芯棒制造中，包层中掺F可以降低折射率，在不改变芯/包层折射率的条件下，可以相应的减少芯层Ge掺杂量，同时芯层少量掺F可以减小芯的内应力，从而降低光纤的本征损耗。此外，包层掺F还可以阻止熔缩和拉丝过程中外部OH<sup>-</sup>向芯层的扩散。相应的反应方程式为：

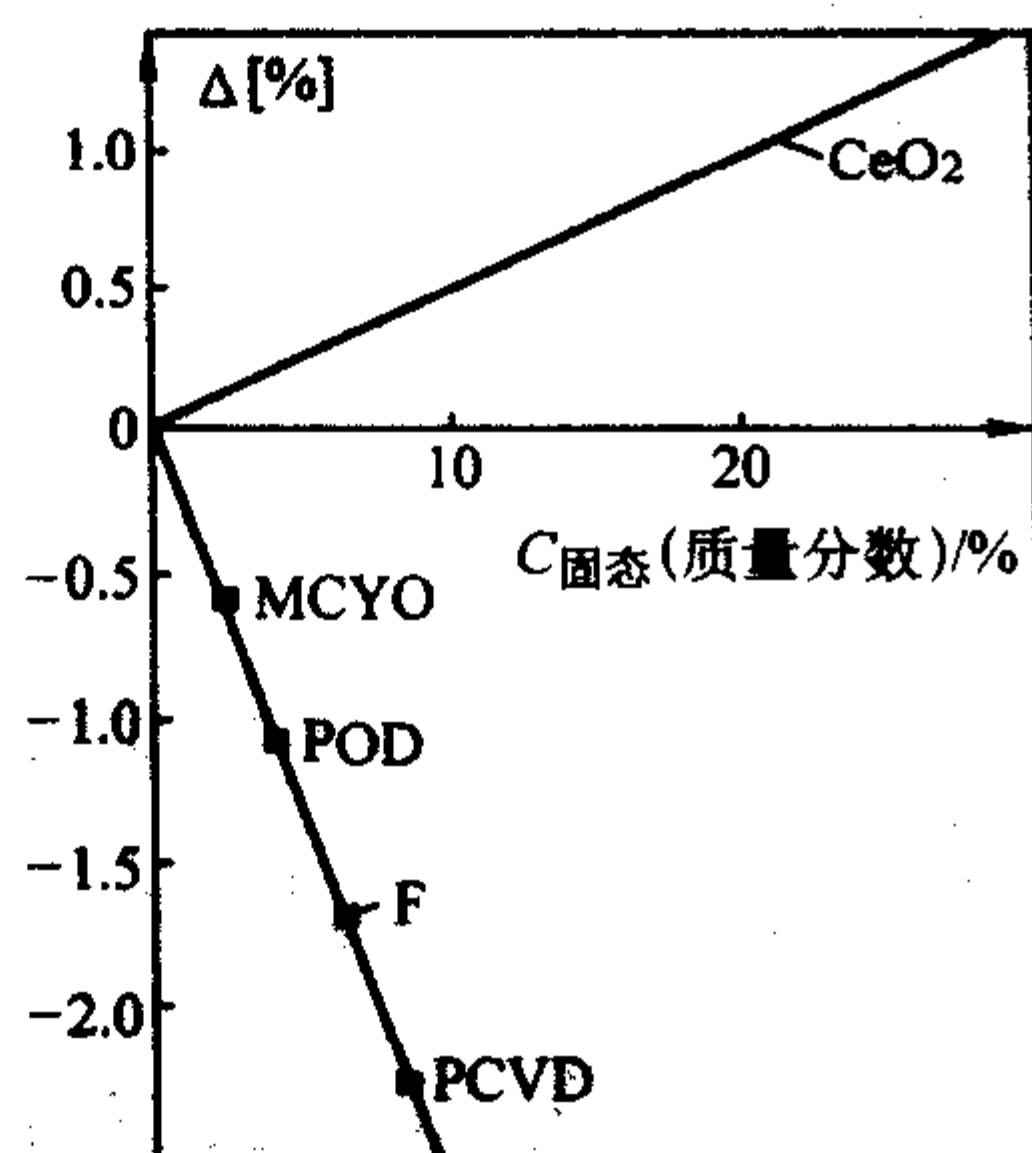
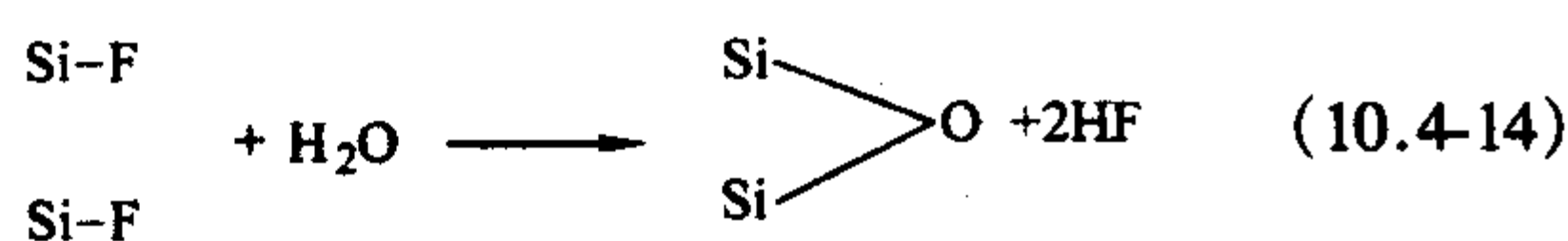
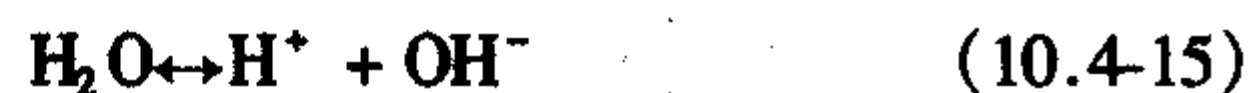


图 10.4-28 在石英中掺杂浓度和相对折射率差之间的关系

在沉积阶段去除原材料中的OH<sup>-</sup>污染是早期PCVD工艺遇到的难题。研究表明，在PCVD中，原料中的含氢化合物总量的大约1/80的氢以OH<sup>-</sup>形式结合进沉积层中，而在MCVD法中仅为1/3900，也就是说PCVD法比MCVD法高出近50倍。而且在其工艺中掺氟消除OH<sup>-</sup>污染的办法这里无效。因为PCVD直接生成透明致密玻璃层，无多孔疏松微粒结构。但是，用F掺杂圆满地解决了这个问题。在石英玻璃管内侧等离子体将水电离化，反应方程式是



其他污染如 $\text{CH}_4$ 、 $\text{SiHCl}_3$ 等也能被电离产生H<sup>+</sup>离子与氟里昂反应，相应的反应方程式为



反应产生的氟化氢和二氧化碳被过剩氧气带走，从而降低了OH<sup>-</sup>污染。

$$\frac{d[\text{SiO}]}{dt} = \frac{k_1[\text{SiCl}_4]}{[O]} + k_2[\text{Si}] \cdot [O] + k_3[\text{SiO}] \cdot [e] - k_4[\text{SiO}] + k_5[\text{SiCl}_2] \cdot [O] - v[\text{SiO}] \quad (10.4-21)$$

PCVD工艺的缺点是：沉积速率低。由于受到石英玻璃管尺寸的限制，无法直接制成大型预制棒。

2) PCVD反应沉积机理 等离子体化学气相沉积的原理是选用适当的气体，经过放电电离，利用等离子体中的非平衡过程，使某一物质被衬底表面吸附，沉积成薄膜。在PCVD中，气体被激发产生等离子体，其中高能电子与反应气体原子、分子发生非弹性碰撞使之激发和电离。从而产生大量的沉积组元，如原子、离子或活性基团并被吸附到基体表面上沉积成薄膜。在低压等离子体中，由于电子与其他放电粒子质量的悬殊差异，加之低压等离子体中电子、中性粒子的碰撞几率很小，外电场施加的能量主要被自由电子所吸收。因此，低压等离子体可看成由高能电子、低能粒子及中性气体组成，并具有高度的热力学非平衡性。非平衡等离子体激活代替传统的加热激活是PCVD的主要优点。它可使基体的沉积温度显著降低。由于在低压等离子中反应的激活主要是靠电子的碰撞作用，而电子的能量分布范围又很宽，因此发生在等离子体中的基元反应是多种多样的。Weakem等人将等离子体化学反应链划分为两个阶段：初级反应和二级反应。在初级反应中电子与原料和载气中的原子、分子发生非弹性碰撞，引起这些原子或分子激发、离化或分解形成各种活性基与活性离子。在二级反应中，主要是在等离子体中及表面处发生离子—分子反应和活性基—分子反应，以形成新的化学活性物质。在等离子体中，由于等离子体的增强作用，气相中将产生大量的各种活性基及活性原子，它们与基体表面具有较高的附着系数，吸附在基体表面上的各种活性基及活性原子实际处于过饱和状态。基体表面上的二级反应速率决定了沉积膜的速率和性能。因此二级反应速率与工艺条件（气体流量、微波功率、压力、沉积温度及反应器形状等）密切相关。

以下定性地对 $\text{SiO}_2$ 沉积机理加以说明，如图10.4-29所示。

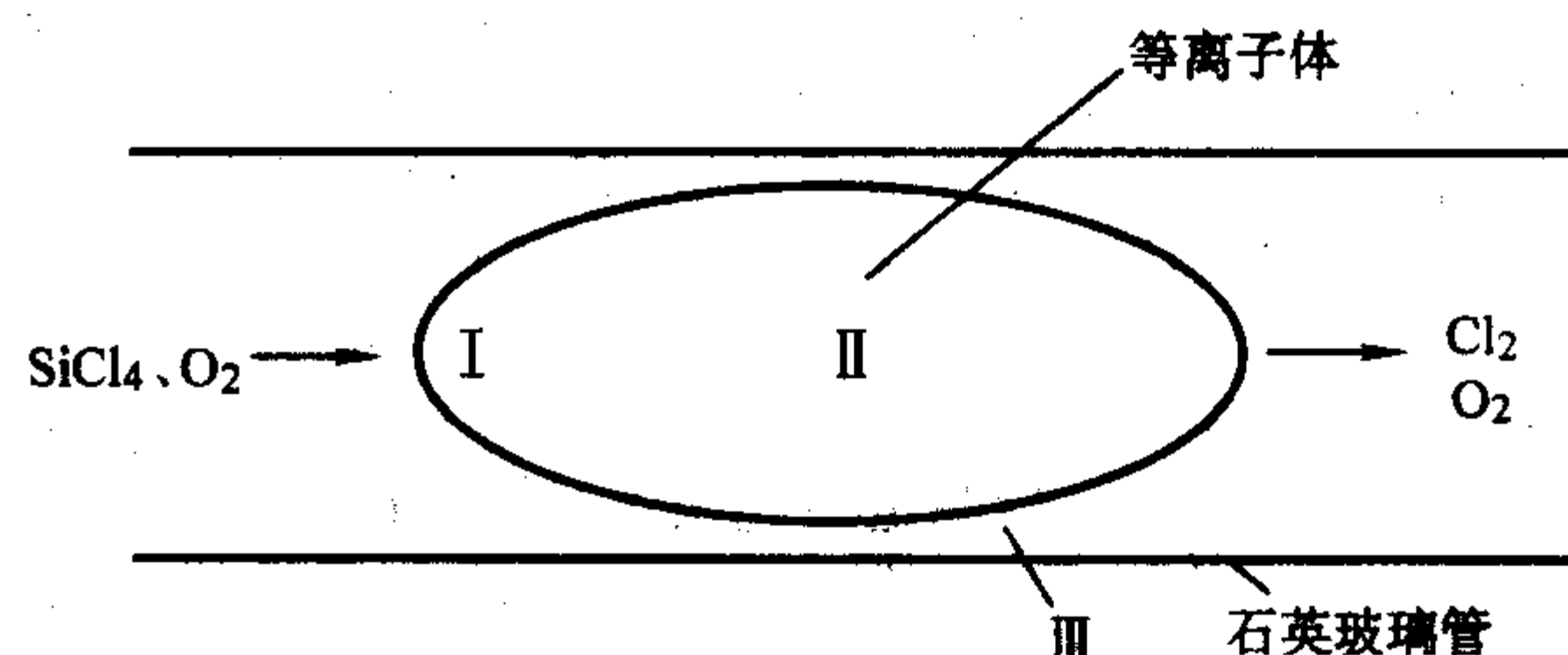


图 10.4-29 等离子体沉积机理示意图

可以将等离子体区划分为三个区域来理解。 $\text{SiCl}_4$ 蒸汽和 $\text{O}_2$ 首先进入电离区（区域I）进行初始反应。气体被分解为离子和不稳定的原子，如 $\text{Si}^+$ 、 $\text{O}^+$ 等等。随着气流及谐振腔的移动，它们进入反应区（区域II和区域III）进行二级反应，在区域内形成 $[\text{SiO}]^{2+}$ 并向衬管沉积，在管内壁附近有一个富氧离子区（区域III），由于管内低气压，这些活性物质快速地扩散到管内壁周围。区域III对硅离子的作用就像一个吸收器。温度较低的石英玻璃管壁吸收了这些活性物质的能量，依靠这些能量，反应物来不及形成晶体排序，便以玻璃态沉积在管壁上。

$\text{SiO}$ 的产生是由以下形式在等离子体容积中反应形成



上述化学过程的反应方程式是



可见它是由反应系数  $k_1 \sim k_5$ 、电子密度  $[e]$ 、氧  $[O]$  浓度和“损耗频率”  $\nu$  决定 ( $\nu$  近似等于  $SiO$  的扩散半径,  $\nu = D/R_{eff}^2$ ,  $D$  是扩散半径,  $R_{eff}$  是有效半径)。

基于下列化学方程式  $SiO_2$  在区域Ⅲ形成并在石英玻璃管内壁沉积下来



在合适的工艺条件下 (总流量、硅氧流量比、微波功率、压力等), 上述反应过程在数毫秒内迅速完成, 反应效率接近 100%。

对于  $GeO_2$  的沉积, 与上述分析相似。由于  $GeO_2$  分子较重, 有部分随气流冲出反应区, 所以反应效率比  $SiO_2$  低, 约为 85%。

在 PCVD 工艺中,  $SiO_2$  和  $GeO_2$  如果由于热反应或其他原因形成分子团而形成粉尘, 这些分子团或粉尘将立即被电子轰击分离再一次成为分解的分子, 形成透明玻璃沉积。

上述沉积反应是在等离子体区内完成的, 不需要外部加热激活反应。在石英玻璃管外部增加预热炉, 加热到  $1200^\circ C$  左右, 是为了保持反应管内壁与沉积层之间的温度匹配, 以阻止在玻璃中沉积过量的氯分子。因为沉积玻璃层中含有过量氯分子会使之与衬管间应力差加大而形成裂纹。或者在熔缩时形成气泡, 使预制棒报废。中子激活分析表明, 在炉温为  $980^\circ C$  时, 氯含量为 1% (质量分数), 而在  $1050^\circ C$  时则下降为 0.1%, 如炉温继续升高, 氯含量继续降低。

3) PCVD 工艺流程 典型的 PCVD 工艺流程如图 10.4-30 所示, 现简述如下。

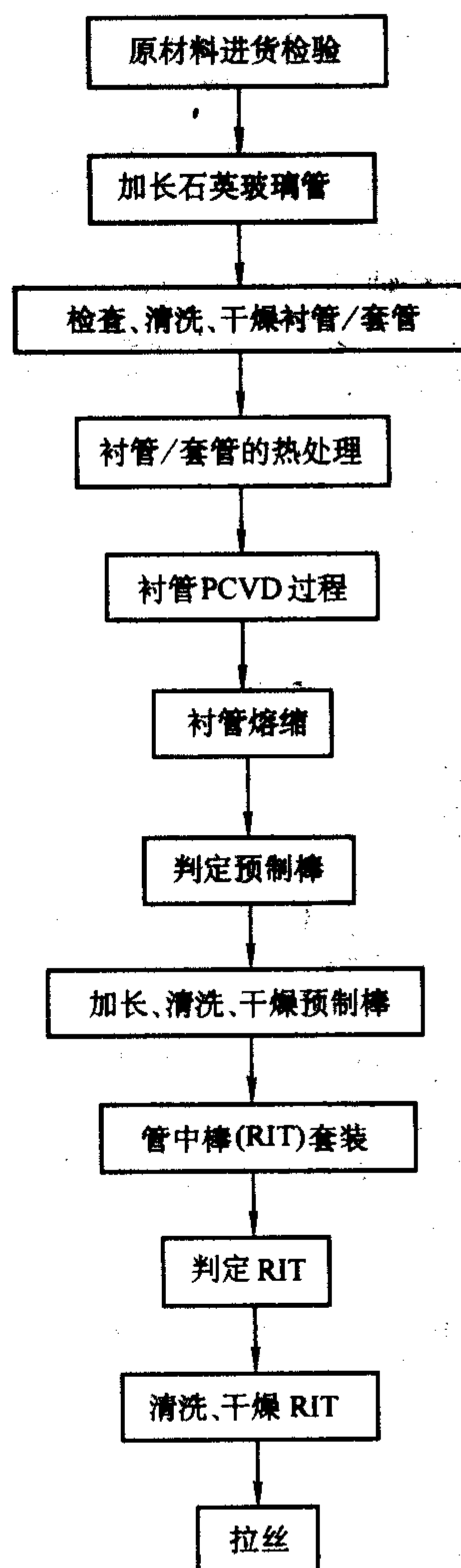


图 10.4-30 典型的 PCVD 工艺流程

① 进货检验 首先对进货石英玻璃管做随机抽样检验。内容包括尺寸, 是否含有气泡和杂质。

② 加长石英玻璃管 用非光纤级石英玻璃管加长石英玻璃管两端, 以适应于安装在 PCVD 车床上。

③ 清洗和干燥石英玻璃管 用氢氟酸和硝酸的混合液清洗石英玻璃管的内外表面, 此时有轻微的腐蚀。然后用去离子水冲洗干净, 内侧用氮气干燥。石英玻璃管有两种: 用于沉积的衬管和用于套棒的套管。

④ 衬管和套管的热处理 通常用氢氧焰做热源, 要达到玻璃表面的软化温度。衬管的热处理温度约为  $2000^\circ C$ , 不仅使石英玻璃管内外表面更平滑, 而且也使衬管内壁的污染物质烧掉后被管内的高纯氧气带走。套管的热处理温度更高, 约为  $2300^\circ C$ 。使套管表面能形成几乎完美的平滑表面, 并将外表面的杂质微粒蒸发掉, 这对保证拉丝后的光纤强度十分重要。

⑤ PCVD 沉积 将衬管安装在 PCVD 车床上, 衬管可慢速连续旋转或间隙旋转, 谐振腔平移为往复匀速运动, 可达  $8\text{ m/min}$  ( $1\text{ g/min}$  系统)。以保证沉积每层厚度小于  $1\text{ }\mu\text{m}$ 。先升高预热炉温度, 开动真空泵等。使衬管内达到设定的工艺要求。在沉积前, 先用氟里昂  $C_2F_6$  和氧气通过衬管, 输入微波功率形成等离子体。对衬管内表面做等离子体抛光。这是一种轻微的腐蚀工艺, 既可以保证衬管的石英和沉积的石英更好的熔融, 又可以有效地抛光衬管内表面以去除安装过程中引入的杂质和  $OH^-$  离子。抛光完后, 按设计的原料配方在衬管内侧沉积包层和芯层。该配方是按照所设计的光纤是多模或单模以及管子的尺寸等决定的。蒸汽和气体混合物 ( $SiCl_4$ 、 $GeCl_4$ 、 $C_2F_6$  和  $O_2$ ) 的组分决定了每一层玻璃的成分。这些个别的掺杂的或不掺杂的数千层组成了精确设计的折射率剖面。PCVD 沉积的能量由微波功率提供。

⑥ 熔缩衬管 已沉积完毕的衬管, 必须熔缩成实心的预制棒, 才能用于拉丝成为光纤。熔缩工艺的要求是从沉积管到最后的预制棒必须有良好的几何尺寸 (包括不圆度, 纵向均匀性等) 和预先设计的折射率剖面。熔缩工艺的过程大致可分为 5 步。Ⅰ. 准备阶段。包括石英玻璃管安装、消除安装应力、主喷灯点燃及调整合适的流量参数和管压等。Ⅱ. 熔缩。主喷灯要多次熔缩衬管, 管内外压力差要为正值并多次递减, 直至内孔为一较小的特定值。熔缩可预先设定参数自动运行。Ⅲ. 消除中心折射率下陷, 可采用腐蚀法或补 Ge 法。Ⅳ. 闭合内孔。即在高温下让内孔闭合, 俗称“烧死”, 这就得到了一根实心的预制棒。在闭合行程中管压差可为微负压。Ⅴ. 抛光。消除预制棒的内应力, 可改善光纤的 PMD; 又可使预制棒外表面的雾状石英升华去除。

影响正常熔缩的因素有以下几点: Ⅰ. 黏度。黏度取决于玻璃的组分和温度。Ⅱ. 表面张力。高表面张力比低表面张力更容易熔缩。表面张力大小也取决于玻璃组分。Ⅲ. 压力差。管外压力是大气压和喷灯压力之和。压力差应为正值, 它直接影响熔缩速度。正确的压力差在每次熔缩行程是不同的, 而且是递减的。它应既保证管子有正确的收缩率, 没有形状尺寸畸变 (不圆, 锥度, 鼓胀等) 又保证了较快的熔缩速度。Ⅳ. 旋转。Ⅴ. 地心引力。Ⅵ. 管子材料厚度。Ⅶ. 喷灯结构。温度和平移的稳定性。归纳上述因素, 熔缩速度  $V_c$  可用以下公式表述

$$V_c \propto [\Delta p + (\sigma/R_m) + (\sigma/R_{ob})] / \eta(T, C, t) \quad (10.4-23)$$

式中,  $\Delta p = p_o - p_i$ ;  $p_o$  是管外压力;  $p_i$  是管内压力;  $\sigma$  是玻璃的表面张力;  $R_m$  是管内半径;  $R_{ob}$  是管外半径;  $\eta$  是玻璃的黏度。 $\eta$  是温度  $T$ , 玻璃组分  $C$  和时间  $t$  的函数。

在熔缩过程中, 由于高温, 衬管内表面和外表面均有烧

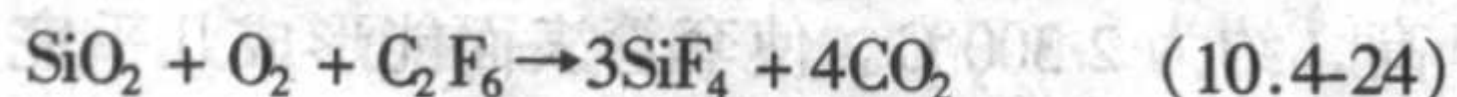


失现象发生。特别是在最后内孔闭合阶段,温度最高烧失最为严重。

衬管在高温熔缩时,内侧的  $\text{GeO}_2$  会蒸发,在闭合内孔成棒后意味着中心折射率会比设计值低,折射率剖面中心出现凹陷。这对于光纤的传输特性不利,特别是影响光纤的带宽和色散。消除中心凹陷有两种方法。

**$\text{GeCl}_4$  补偿法:**即在熔缩过程中在气流中加入少量的  $\text{GeCl}_4$ ,利用与氧气反应生成  $\text{GeO}_2$  补偿  $\text{GeO}_2$  的烧失,反应生成的氯气还有利于降低  $\text{OH}^-$  污染。但这种方法难于准确控制,还常有出现过补偿(冒尖)的危险。

**中心腐蚀法:**在内孔闭合行程前,增加腐蚀行程,即在气流中加入  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,称为腐蚀行程,在高温下反应如下



这意味着最内侧的  $\text{GeO}_2$  烧失的石英玻璃层被转换成硅氟蒸气而被除掉,此后再进行内孔闭合行程,当工艺条件适当时,可以较容易获得满意结果。

外表面的烧失也是不可避免的。在用氢氧焰熔缩时,温度在  $2\,300^\circ\text{C} \sim 2\,400^\circ\text{C}$ ,石英玻璃将发生蒸发。特别是喷灯气流对石英玻璃管外表面的冲刷速度很高,有  $100\text{ m/s}$  左右,使烧失更为加剧。石英玻璃管将有  $15\%$  左右的损失(较 MCVD 少一些)。现在已开发出用感应炉或电阻炉做热源的熔缩设备和新工艺,石英玻璃管的烧失量大为减少,仅为  $1\%$ 。而且熔缩时间也有缩短。

⑦ 判定预制棒 测量预制棒的折射率剖面分布图、纵向均匀性、几何尺寸。判定与设计值之间的差别,为选择套管提供数据。

⑧ 加长和清洗预制棒 为套管作准备。

⑨ 管中棒 RIT (Rod In Tube) 套装 在预制棒外套上另一根石英玻璃管,可获得更长的光纤。安装时要求同心并真空密封。这时预制棒制造全部完成,以后的工艺流程是拉丝和测量光纤等。

#### 4) PCVD 新技术及发展

##### ① 混合技术

a. 采用合成管的 PCVD 工艺 首先,PCVD 沉积衬管由天然石英玻璃管改为合成管(德国赫劳斯公司用 OVD 沉积后制成的合成管)。外套管用同样质量、截面积更大的合成管。由 PCVD 预制棒外套合成管组成 RIT 预制棒。这种工艺特别是对生产单模光纤,显示出很大优势。合成管材料中含有大量的氯离子,它能有效地阻止金属离子在高频微波的作用下向管内沉积材料中渗透。合成管的最大特点是有害杂质含量极低。例如  $\text{OH}^-$  含量为  $1 \times 10^{-6}$ ,而天然石英玻璃管是  $(200 \sim 300) \times 10^{-6}$ 。大型合成管(截面积  $\text{CSA} \geq 2\,400\text{ mm}^2$ )的使用,由于它的稀释效应,对降低光纤的衰减产生直接而显著的影响。也可以使单模光纤预制棒中需要沉积的额外包层减到最低水平。最初,光学包层的直径由  $60\text{ }\mu\text{m}$  减小到  $45\text{ }\mu\text{m}$ ,后来逐步减小到  $42\text{ }\mu\text{m}$ 、 $30\text{ }\mu\text{m}$  和更小。因为模场会延伸到紧临芯层的光学包层中,所以这部分包层的纯度与芯层的纯度同样重要。采用混合技术后,成品光纤中最多只有  $2.5\%$  PCVD 沉积的芯层和包层,而包层的其他部分是套管材料(见图 10.4-31)。

光学包层的直径由  $60\text{ }\mu\text{m}$  减小到小于  $30\text{ }\mu\text{m}$  合成石英玻璃管技术的采用,有利于生产大尺寸的预制棒。

目前,单模光纤预制棒的拉丝长度达到  $1\,000\text{ km}$ , $1\,600\text{ km}$  拉丝长度的预制棒即将推出。这样,综合沉积速率相当于  $50 \sim 75\text{ g/min}$ ,与 VAD 和 OVD 工艺相当。

由于合成管制作成本较高,正在试验用 OVD 沉积后烧结成的透明管子直接作为套管的技术。这样生产成本还会降低。

对于多模光纤,RIT 棒拉丝长度已超过  $100\text{ km}$ 。

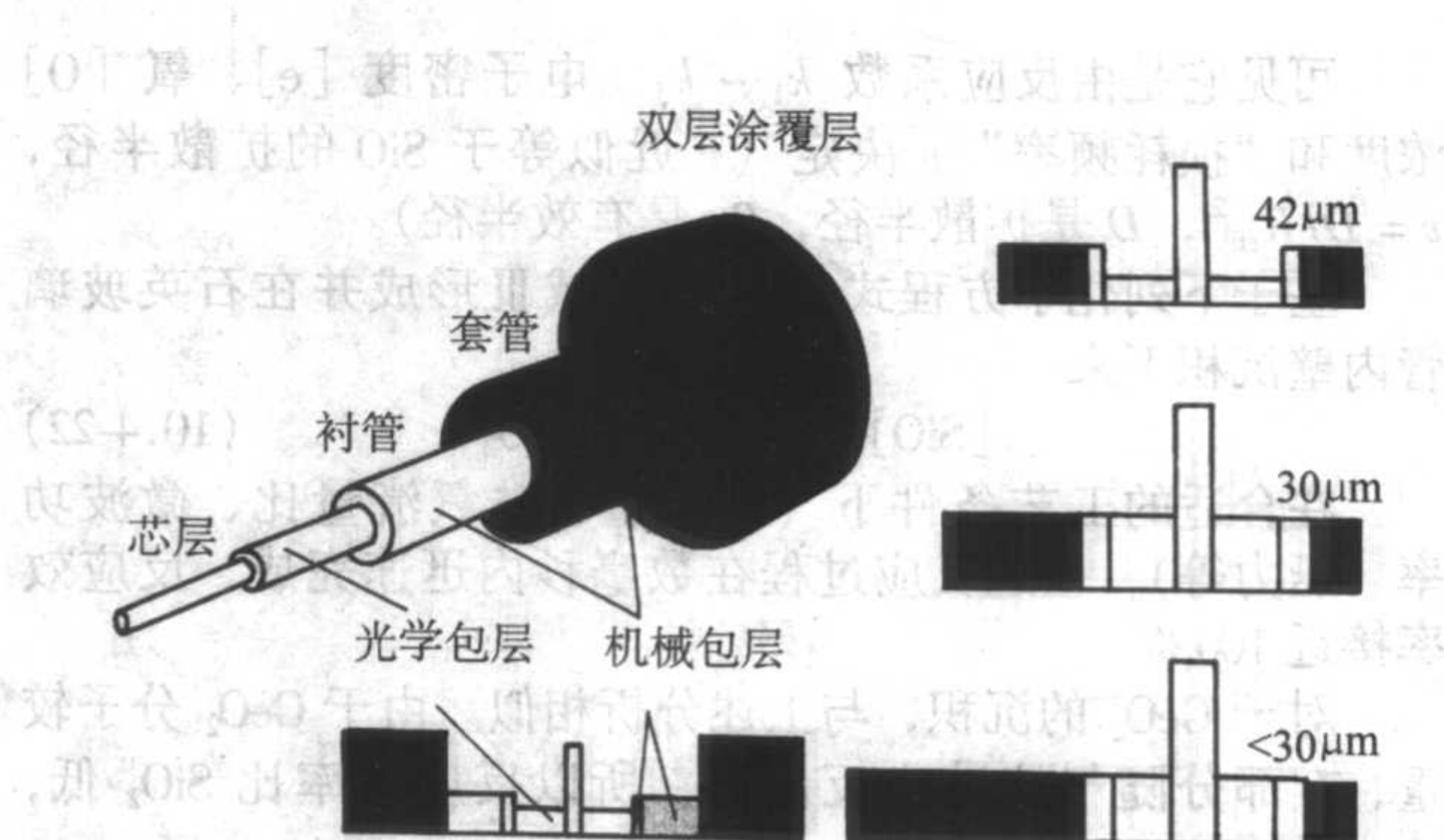


图 10.4-31 混合合成石英玻璃管技术发展  
右侧表示第三代混合技术

b. 采用两步法的 PCVD 工艺 这种方法的特点是用 PCVD 预制棒作为芯棒,包层则是用 OVD 工艺或等离子体石英粉喷涂工艺直接在芯棒上沉积制成。

② PCVD 工艺和设备的改进 在微波等离子体系统方面:采用更大功率的微波源。用矩形波导管直接耦合到谐振腔,使谐振腔处于单模振荡,以保证沉积层角向均匀的前提下,使用更大微波功率和大孔径谐振腔。正在研制可以使用内径大于  $60\text{ mm}$  石英玻璃管的谐振腔,以适应更高的沉积速率。

在沉积车床方面:加长车床及附属设备,使沉积长度增加,以便制造长度为  $1.5\text{ m}$  的预制棒。改进预热炉和微波反应器的结构,在车床不加长的情况下增加沉积有效长度。

在熔缩设备方面:用石墨感应炉或电阻炉代替氢氧焰。

在供料流量系统方面:在流量柜出口与衬管进口之间加装一个装置。使气流受到扰动,产生驻波形流动(standing wave-type flow),从而使在衬管中的每一沉积层的轴向均匀性极大改善。使预制棒的外径轴向波动达到衬管单独成棒后的波动水平。另一个发明是安装“驱动器”(precursor),使气流呈涡流扩散(eddy diffusion)进入等离子体区域,增强沉积工艺效率,使沉积时间减少。

a. 制作折射率剖面复杂的光纤 例如非零色散位移光纤、超低斜率色散平坦光、满足  $10\text{ G}$  以太网的新型  $50/125\text{ }\mu\text{m}$  多模光纤等。

b. 制造低水峰光纤 目前常规单模光纤在  $(1\,383 \pm 3)\text{ nm}$  的衰减小于等于  $0.34\text{ dB/km}$ (氢老化后),典型值为  $0.32\text{ dB/km}$ 。还在向更低衰减努力。

c. 同位素替换光纤(Isotopically-altered Fiber) 康宁公司于 2003 年申报了美国专利。用 PCVD 工艺制备出同位素替换光纤,在光纤芯区沉积时用  $\text{O}-18$  代替  $\text{O}-16$ ,制成的光纤比常规光纤带宽增大  $17\%$ 、衰减减少  $0.034 \sim 0.044\text{ dB/km}$ 、喇曼增益谱的最高半宽至少扩展  $5\%$ 。

##### (2) PCVD 设备

1) PCVD 微波等离子体反应系统 在无线电技术中,微波是指频率在  $300\text{ MHz} \sim 300\text{ GHz}$ ,即波长在  $1\text{ m} \sim 1\text{ mm}$  范围内的电磁波,为了防止互相干扰和安全,IEC 规定了工业和家庭应用等民用波段,见表 10.4-8,它们都在厘米波波段。

表 10.4-8 民用微波使用的频段

| 频率范围/MHz        | 波段 | 中心波长/m |
|-----------------|----|--------|
| $915 \pm 25$    | L  | 0.330  |
| $2\,450 \pm 50$ | S  | 0.122  |

L 波段的微波源和波导原件尺寸太大,而 S 波段则尺寸更为适用,所以 PCVD 工艺选用表中的 S 波段。在此波段内



的微波源采用连续波磁控管，输出功率为千瓦级。具有水冷的包装结构。由于体积小，重量轻，非常适合于 PCVD 工艺。在此波段中，使用的能量传输线为矩形波导管。并用矩形波导管加工成波导元件。常用的矩形波导管尺寸见表 10.4-9。

表 10.4-9 S 波段的常用矩形波导管的标准尺寸

| 波导型号 (中国标准)<br>(国际标准) | BJ-32<br>(WR-32) | BJ-26<br>(WR-26) | BJ-22<br>(WR-22) |
|-----------------------|------------------|------------------|------------------|
| 内截面宽边/cm              | 72.1             | 86.4             | 109.2            |
| 内截面窄边/cm              | 34.0             | 43.2             | 54.6             |

矩形波导管用铜制成，厚为 2 mm。波导元件用法兰连接，法兰标准型号分别为 FD-32、FD-26、FD-22。

典型的 PCVD 工艺微波等离子体反应系统，如图 10.4-32 所示。

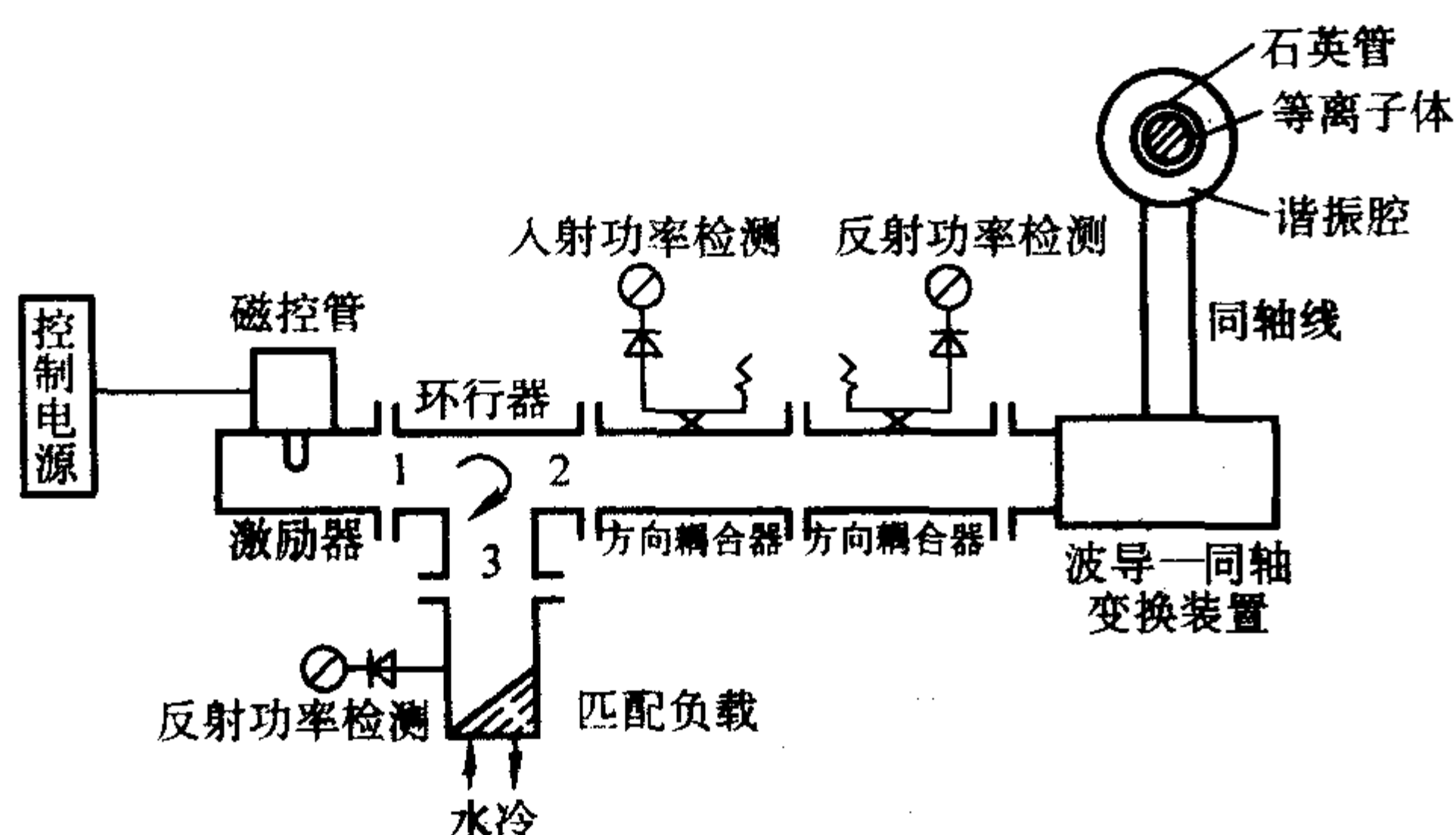


图 10.4-32 典型的 PCVD 工艺微波等离子体反应系统

受控制的微波电源，连续波磁控管的功率为数千瓦，在波导激励器中激发出微波能量，以基模  $TE_{10}$  波形在波导管中向前传播。经过环行器、方向耦合器、能量转换装置到谐振腔。上述设备组成了微波等离子体反应系统。石英玻璃管穿过谐振腔。

环行器是一个三端微波器件。是利用微波旋磁铁氧体的非互易性原理制成的微波元件，特点是微波能量从任一端进入后，它只能沿单方向从相邻的端口输出，反方向有很高的隔离度。在 PCVD 反应系统中，磁控管激发的能量经过环行器后，如果有反射功率。它将进入第三端被匹配的水负载吸收，起到了信号源和负载之间的隔离保护。因为反射功率返回磁控管后，可能造成磁控管“跳模”而无法正常工作，甚至烧毁，所以环行器的反向隔离度应在 25 dB 左右。它的第三端可用于监测反射功率大小。

方向耦合器是微波系统中的一个重要元件，它的作用是从传输线的人射能量或反射能量中耦合出一小部分，供监测之用。在 PCVD 工艺中，方向性应大于 30 dB。如较小则测量误差会很大。

能量转换装置将从磁控管经波导系统传输来的微波能量传输到谐振腔中去。通常谐振腔采用同轴输入形式，则能量转换装置为波导-同轴变换结构。

谐振腔环绕石英反应管，并可作往复运动。由于石英反应管必须用预热加温到 1200℃ 左右，所以谐振腔必须有水冷和隔热结构保护。当原料气体和蒸气通过石英玻璃管后，管内为低气压，微波能量使气体和蒸气电离产生等离子体，化学反应随即产生。就整个微波系统而言，必须要求微波能量尽可能多的耦合到等离子体中去，实现微波源与负载的匹配。通常，系统工作时的电压驻波比小于 1.5，即反射功率小于入射功率的 4%。微波系统就可以正常工作了。

2) PCVD 沉积车床 PCVD 沉积车床设备内容如图 10.4-33 所示。

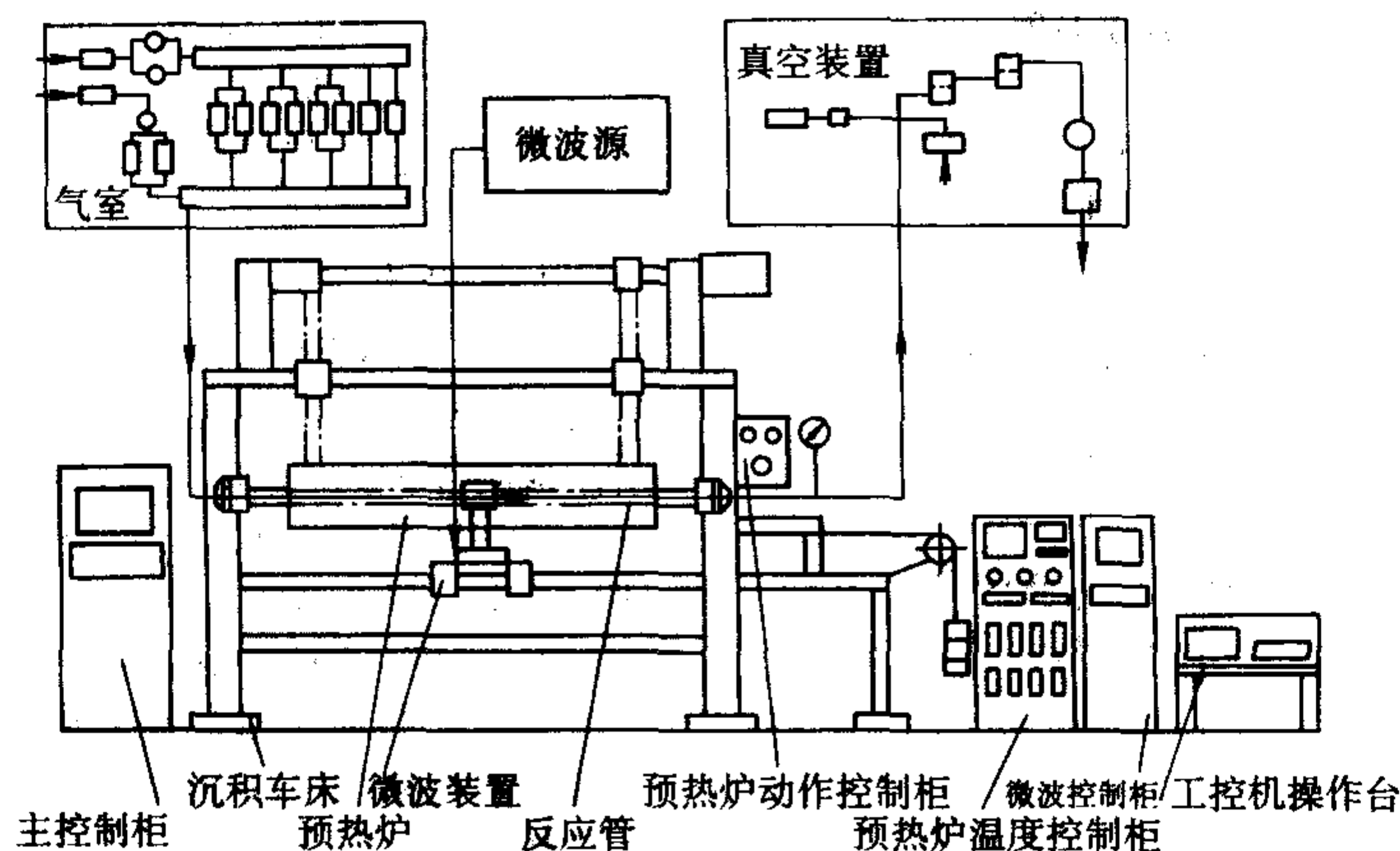


图 10.4-33 PCVD 预制棒沉积系统示意图

在该沉积系统上完成 PCVD 工艺的沉积工序。系统的设备内容包含反应物料气柜、沉积车床、预热炉、微波装置、真空装置、控制装置。

① PCVD 沉积车床本体、预热炉 PCVD 沉积车床本体、预热炉结构简图如图 10.4-34 所示。

主旋转与旋转密封：反应管穿过微波腔体夹持在沉积车床固定机头和移动机头之间，两机头由主电动机和预紧型同步机构带动旋转，可以同向连续旋转，亦可在一定的角度范围内正反向间歇旋转。两机头均设置有高性能的旋转密封接头，由于 PCVD 反应管内呈真空状态，因此对旋转密封性能的要求尤其严格，应达到 He 泄漏率  $\leq 1.0 \times 10^{-9}$  mbar.l/s。

预热炉：其作用是保证反应管与沉积层之间的温度匹配。预热炉主要性能要求最高工作温度  $(1300 \pm 3)^\circ\text{C}$ 。结构

特点要求是炉膛剖为两半体，两半炉体可开合、可升降，以方便反应管的装卸。微波腔体在预热炉膛内作平移运动时，为尽量减少微波泄漏，应保持该开口炉体的密封。预热炉在高温下悬挂在操作员上方，因此其升降机构必须有自锁功能，升降运动与炉体的开合运动之间必须有互锁功能。

② PCVD 流量柜 光纤预制棒制造过程中  $\text{SiCl}_4$  和  $\text{GeCl}_4$  蒸发量的精确控制对棒的质量至关重要。而反应管内的负压状态给 PCVD 流量柜反应物料的气路带来与其他工艺方法气路的不同。实现的方案如下：

a. 鼓泡法 与 MCVD 等工艺系统一样，采用质量流量计精确控制  $\text{SiCl}_4/\text{GeCl}_4$  鼓泡瓶入口处载流  $\text{O}_2$  流量，从而控制携带出其参与反应的饱和蒸气量（正压区）。饱和蒸气量



不仅与载流氧量有关,而且同时又受到容器(料瓶)的形状尺寸、液位高低、料温的变化及环境温度的影响,尤其对温度的变化非常敏感。鼓泡法气路如图 10.4-35 所示。

由真空泵的抽吸形成反应管的负压区。  
两者之间设置毛细管来实现正、负压区域的隔断并实现反应物料气体的通过。

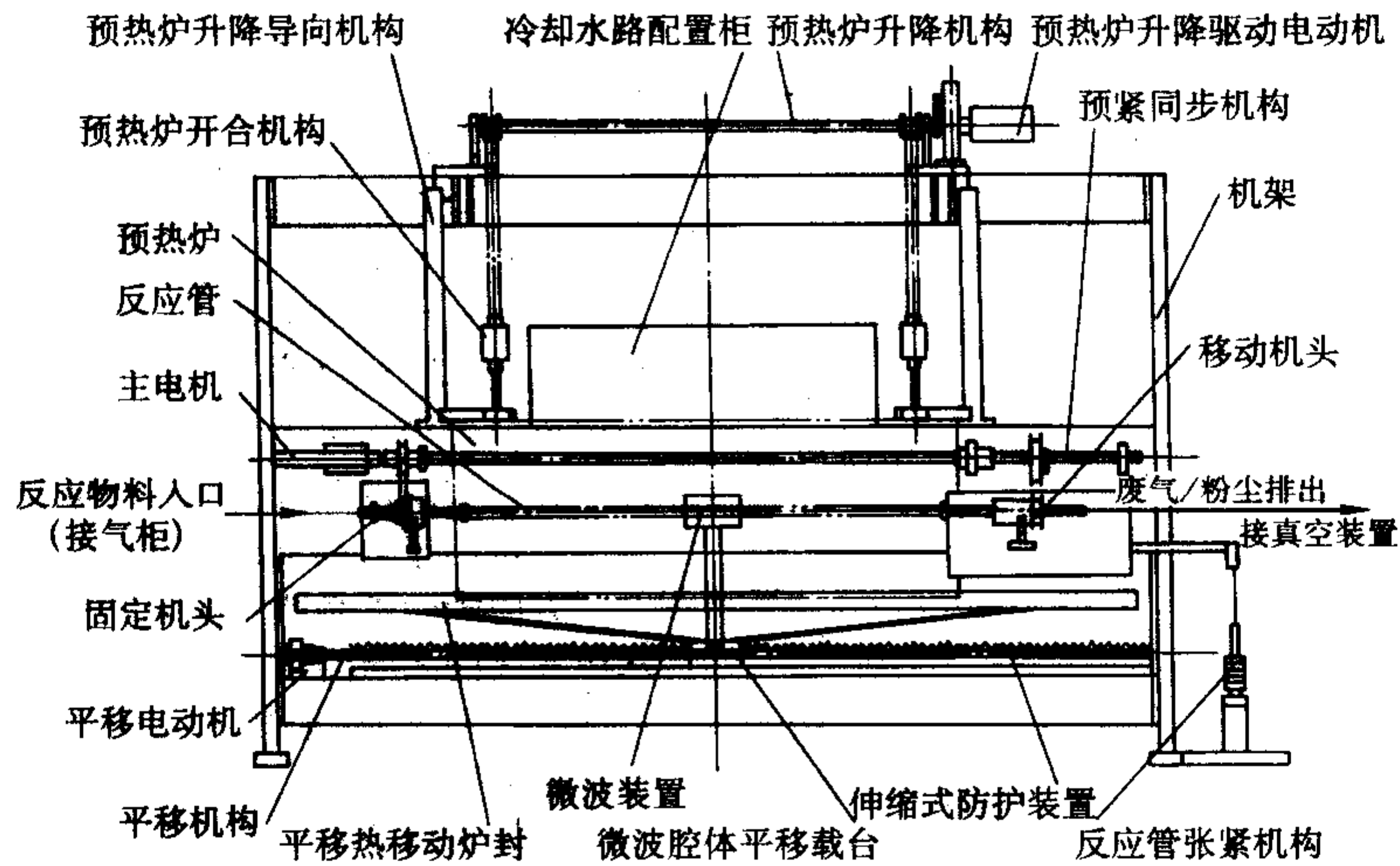


图 10.4-34 PCVD 沉积车床结构简图

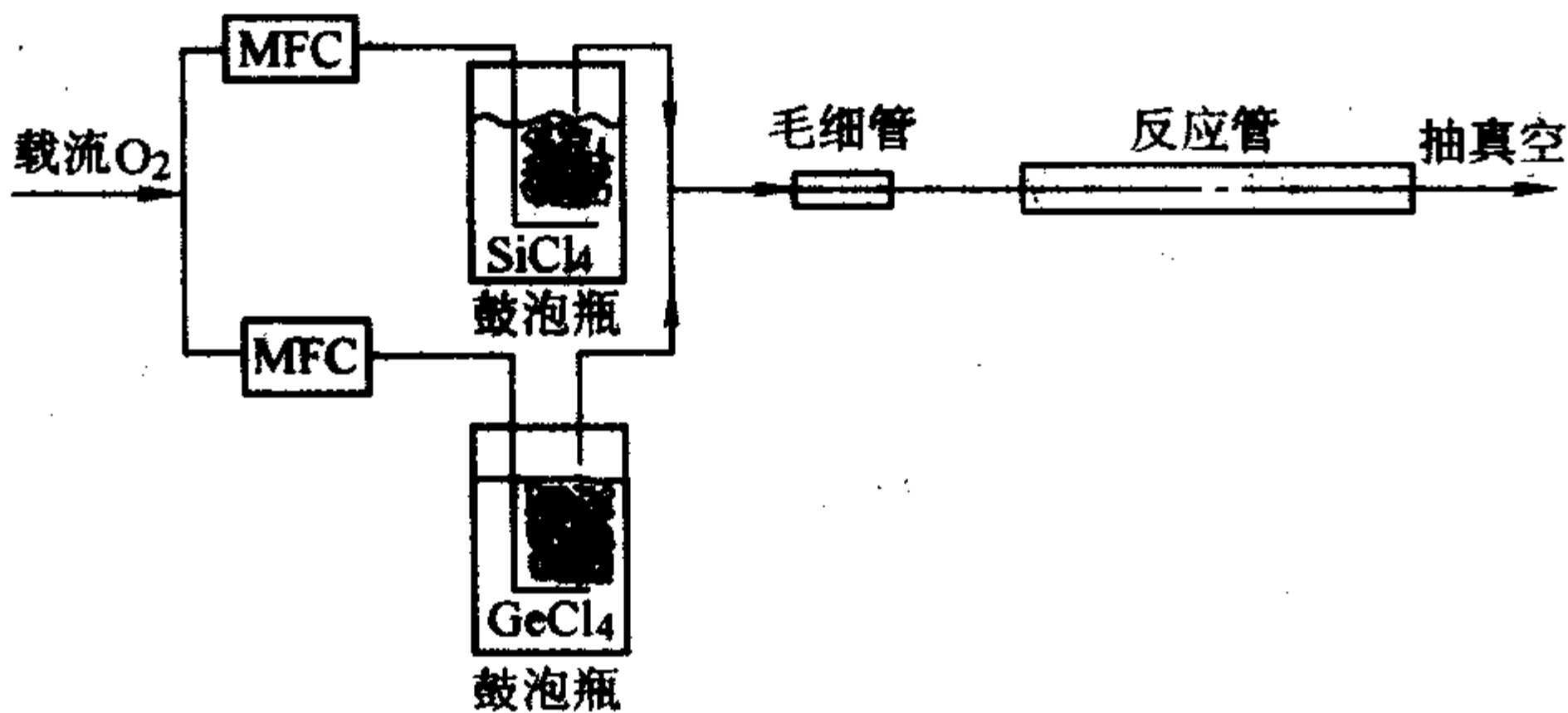


图 10.4-35 PCVD 鼓泡法气路示意图

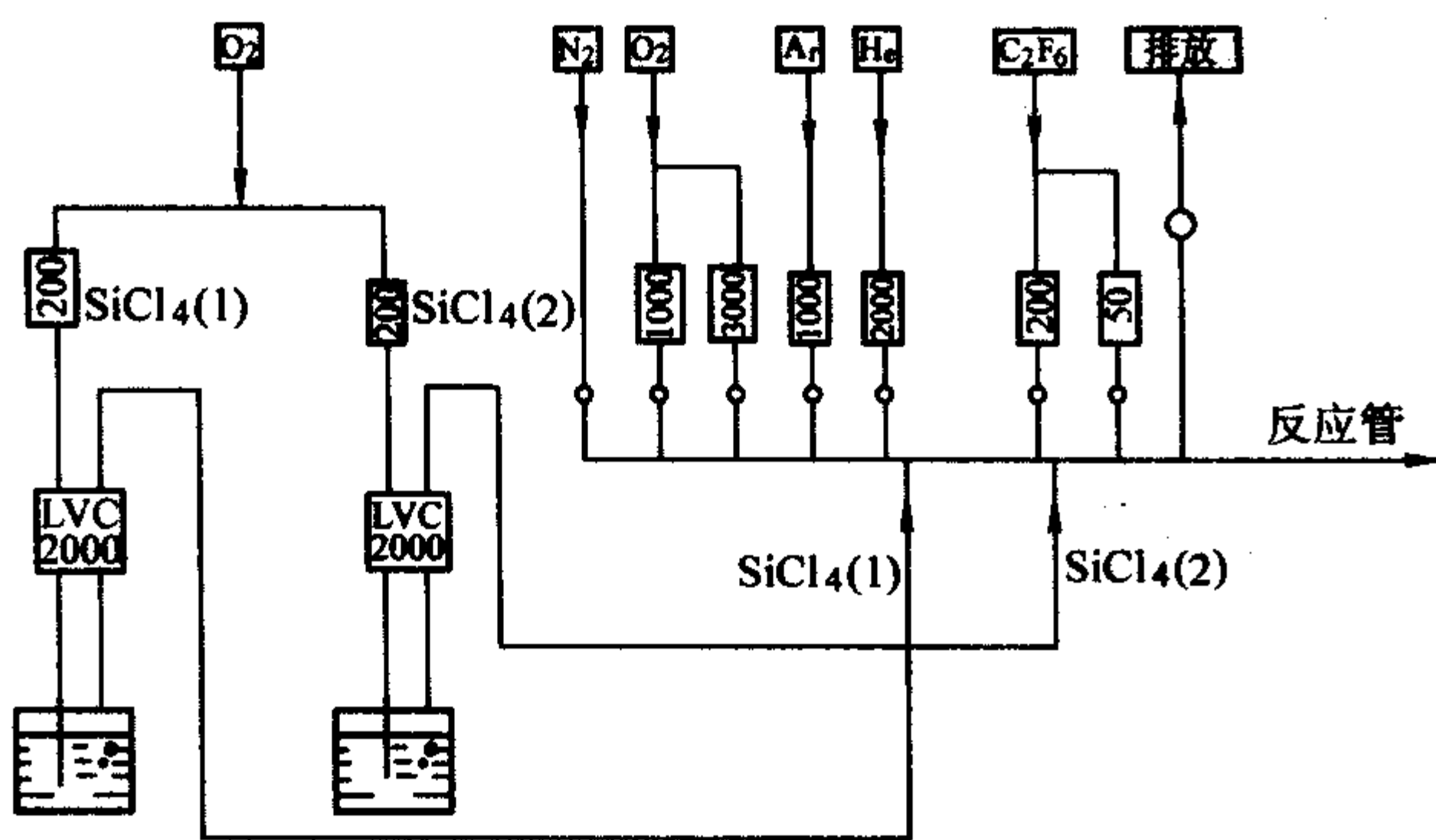


图 10.4-36 LVC + 鼓泡瓶法气路示意图

b. LVC (Liquid Vapour Control) + 鼓泡瓶法 该方案是通过测量载气量和载气与原料的比率计算得到,较之单纯的鼓泡法控制精度有所改善,但也存在着载流氧不易控制、总氧量不易稳定、物料蒸气量的控制精度受限制等缺点。气路如图 10.4-36 所示。

c. 直接控制反应物料饱和蒸气量 这是控制饱和蒸气量精度的最佳方案。该方案是利用加热将  $\text{SiCl}_4$  气化的方式,再用蒸气流量计控制流量进行沉积。气路示意如图 10.4-37 所示。

其他工艺用气体以及辅助工作气体诸如  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$  等与普通气柜采取一样的方案。该方案的主要优点在于直接控制反应物料蒸气量,控制精度可达 1%,远远高于前两种方案。

d. 闪蒸法 这是一种新的反应物料载入方法:将液态  $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{GeCl}_4$  从料瓶内压出,经过液体流量计再从喷嘴滴到一个加热保持在较高温度条件下的闪烁蒸发器皿上,物料液体则在瞬间蒸发为气体,然后通过保温管道进入反应管参与反应。国外已在 PCVD 法材料制备系统上成熟应用。该方法原理如图 10.4-38 所示。

### ③ PCVD 沉积控制装置

#### a. 沉积控制装置的控制内容

① 主控系统,即 PLC + PC 机——PLC 系统具有较高的实时控制速度,较高的稳定性,及丰富的软件支持。PC 机的软件可以自动以曲线图的形式记录各个流量值、平移、旋转的速度、温度等,以便于日后问题的分析。

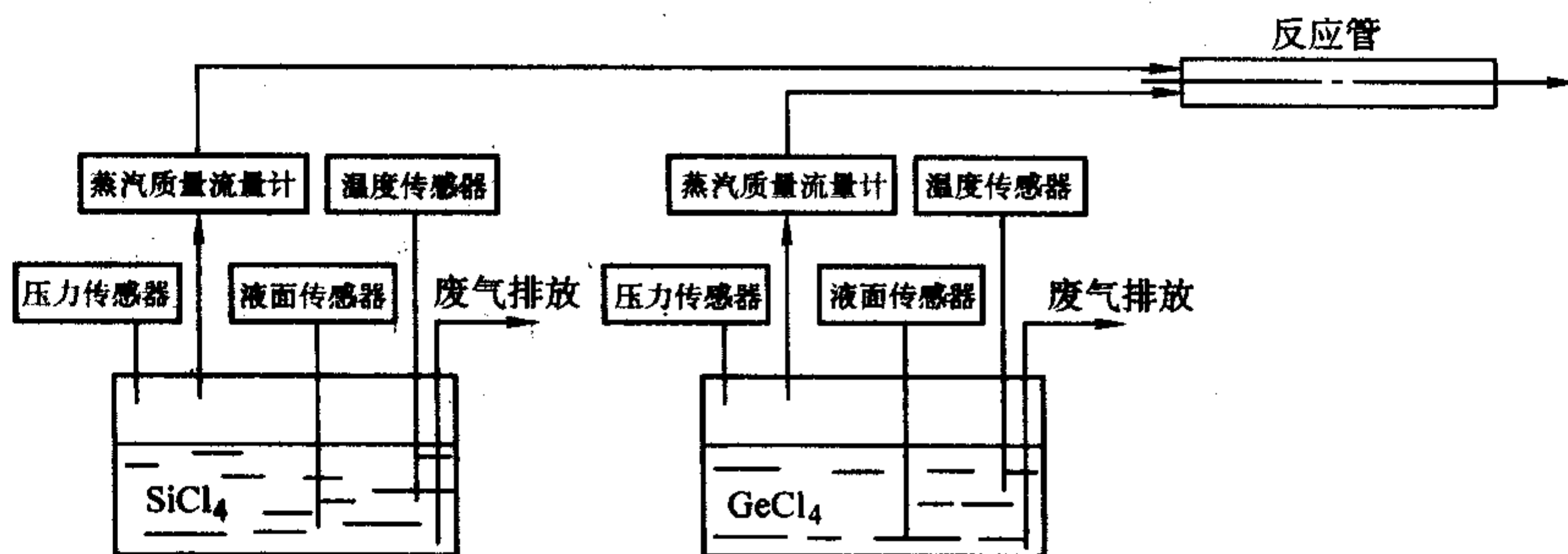


图 10.4-37 直接控制物料蒸气流量方案气路简图



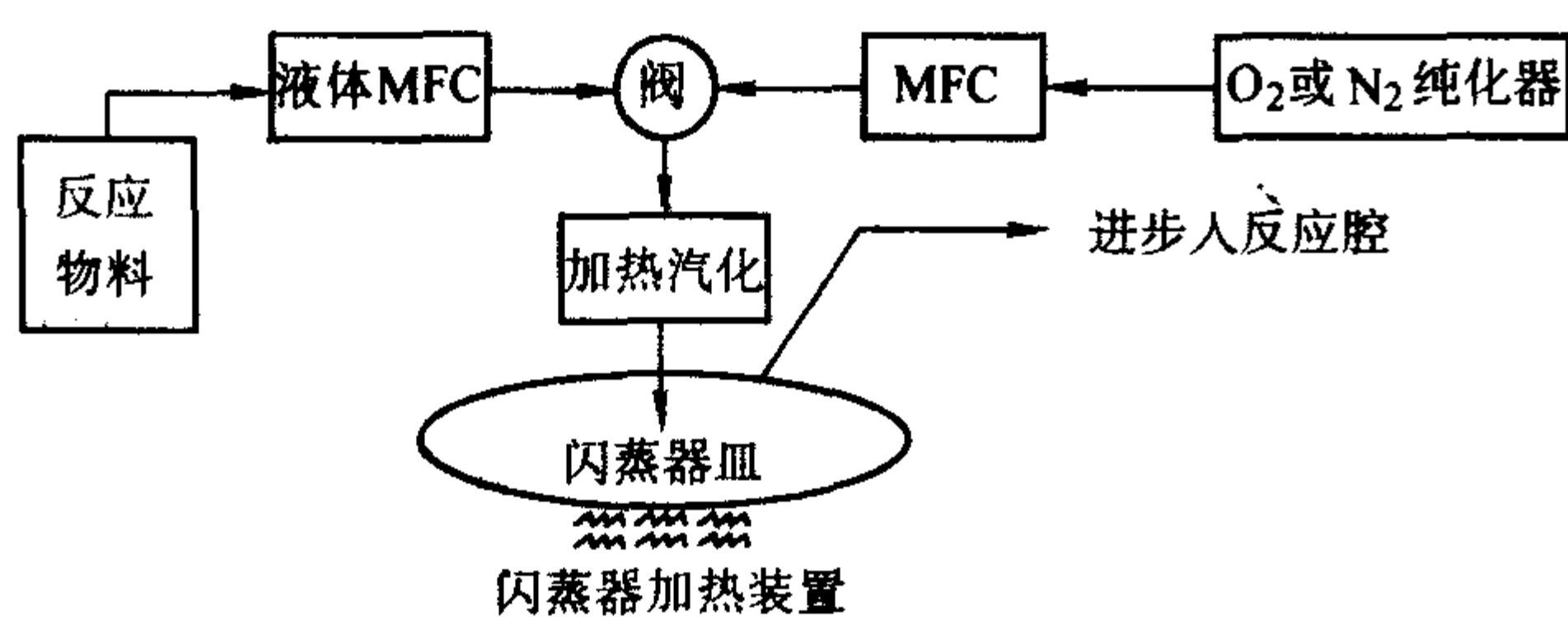


图 10.4-38 闪蒸法工作原理图

⑤反应物料流量控制系统——采用控制载气氧质量流量的鼓泡方式；采用 LVC 的方式，控制参数为原料的质量。但并非直接通过传感器测量得到，而是通过测量载气量和载气与原料的比率计算得到；采用直接控制物料蒸气流量方式等。

⑥反应物料料温控制系统。

④微波腔体载台平移控制系统——沉积平移采用交流伺服驱动器来实现。它有多用户可选择和可编程的斜率，每个转动方向分别有若干个加速和若干个减速斜率，可实现如图 10.4-39 所示的运行轨迹。每段的斜率可以独立地调节，且每段又可分成不同的斜率如图 10.4-40 所示。这样更增加了工艺人员的操作选择性。如将速度置为外给定，则可以得出速度与位置任意变化的曲线，这样因为平移的位置及在该位置的速度可以精确控制，工艺人员可以通过给出合理的位置——速度曲线而增加有效棒长，提高棒的相关技术指标。编码器用来记录平移载台所处的位置，并在计算机屏幕上动态显示。这样便于精确控制位置。

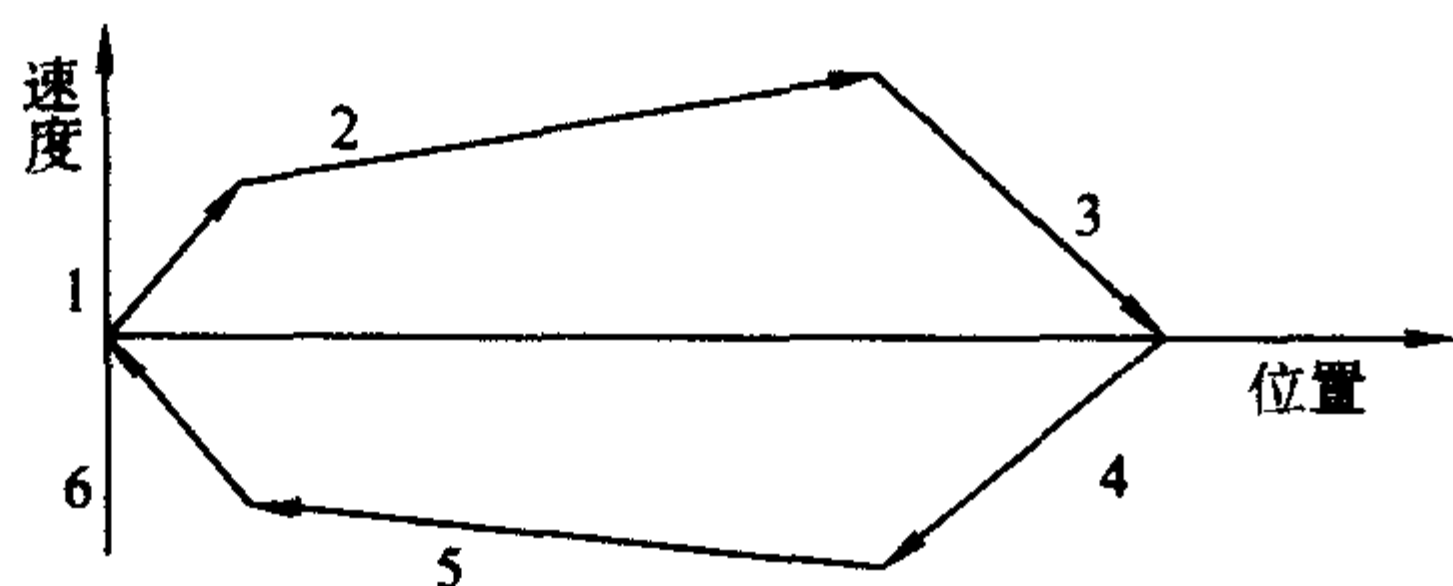


图 10.4-39 分段斜率的平移运行轨迹

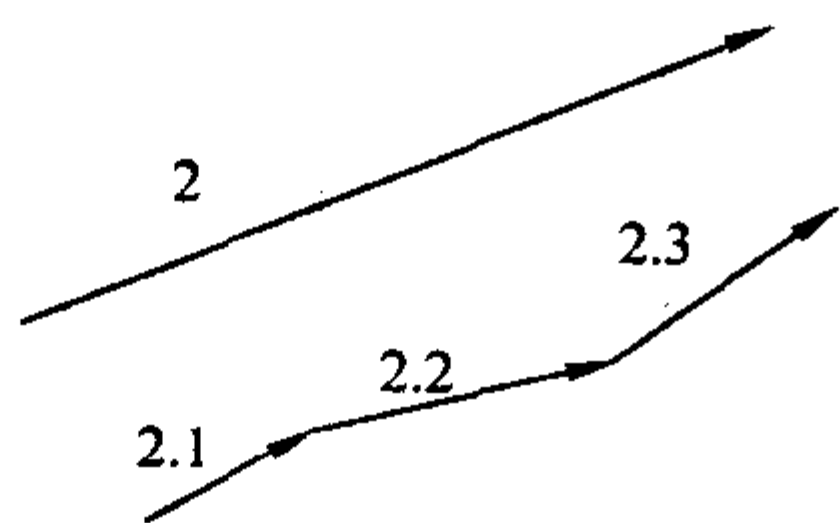
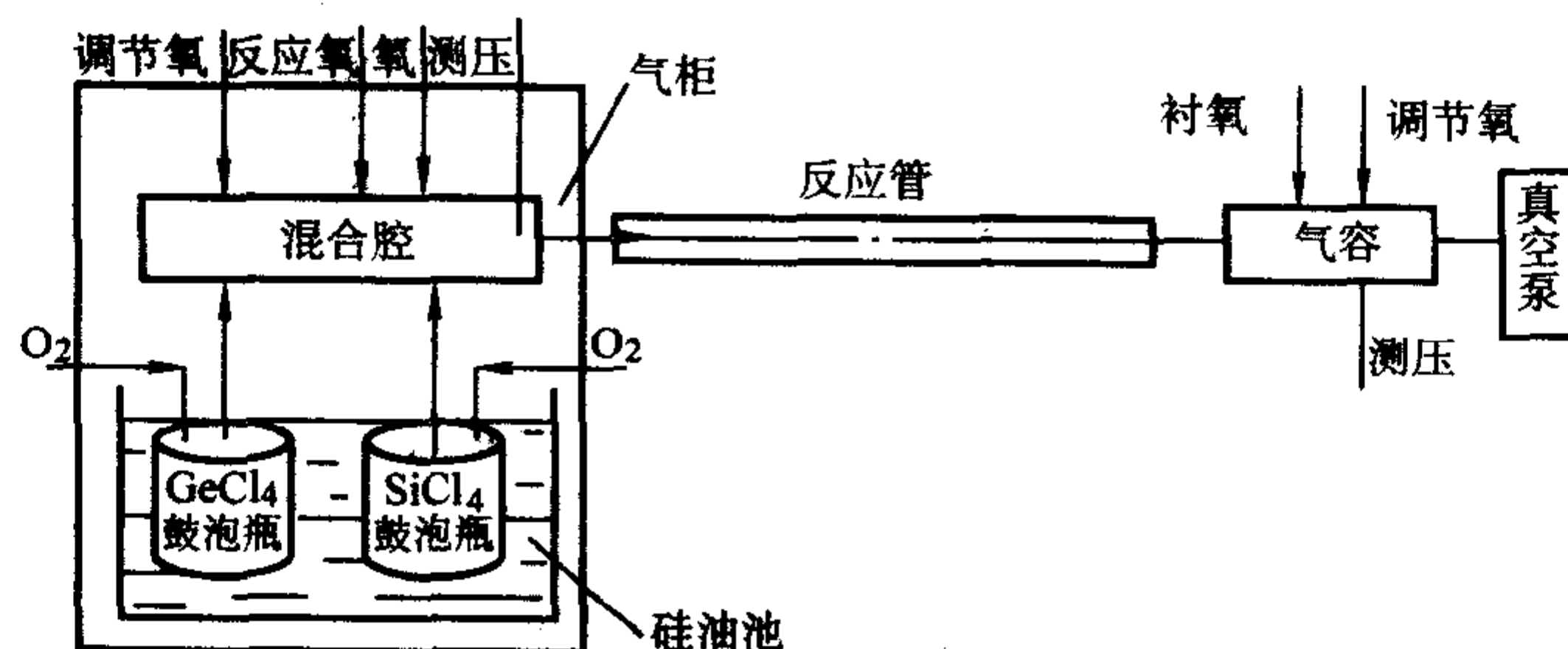


图 10.4-40 每段速度分成不同斜率

图 10.4-41  $\text{SiCl}_4$  蒸发量控制因素示意图

(a) 氧载气流量；(b) 料瓶区温度；(c) 硅油池温度；(d) 混合腔压力

用数学关系表达如下：以  $\text{SiCl}_4$  作为研究对象

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \quad (10.4-25)$$

式中， $y$  为反应管某一点  $\text{SiCl}_4$  的沉积量； $x_1$  为载气氧流量； $x_2, x_3, \dots$  为料温、炉温等。

⑤反应管旋转运动及速度控制系统——采取连续、间歇方式。间歇方式已经实现，并且角度已精确到  $1^\circ$ ，且能任意调节，只需减小减速器的减速比，提高间歇旋转速度。

电动机采用交流伺服电动机与交流伺服系统。

⑥压力控制系统——混合腔的压力及出气端压力应能通过调节氧气的补给量自动控制。因为只有混合腔压力稳定  $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{GeCl}_4$  的蒸发量才能稳定（因为当料瓶通过的载流氧恒定时，只有温度和混合腔的压力才能对蒸发量产生影响）。因此混合腔压力和温度同等重要，需要控制使之稳定。采用压力控制器来控制压力，精度很高。

⑦预热炉炉温控制系统。

⑧预热炉升降、开合动作控制系统。

⑨冷却水路监控系统。

①主控系统与微波系统的连接——微波的功率调节可以采用给定，且微波功率的显示、微波反射等信号均以标准信号供给 PLC，另外提高启动、停止等相应的开关量信号，使 PLC 可以控制微波系统。在 PC 上专门有一幅微波的监控画面。

b. 控制装置总体设计思路及理论依据

以  $\text{SiCl}_4$  料瓶的蒸发量为我们的研究对象（见图 10.4-41），可以看出影响蒸发量的因素有以下几点： $\text{O}_2$  载气流量；料瓶区温度；硅油池温度；混合腔压力。

如果要求蒸发量仅只受载气氧的流量而变化，那么就必须要保证料瓶区环境温度、硅油池温度及混合腔压力稳定。即得到一个  $\text{SiCl}_4$  蒸发量与载气氧流量之间的一个函数关系（这个关系至关重要），得到这个函数关系后，就可以通过计算量化地根据载气量得出一个惟一相应的  $\text{SiCl}_4$  蒸发量。如采用蒸气质量流量计，则能更直接地控制蒸发量。同理，假如以反应管内物质为研究对象，管内物质对外感知的有两端压力、预热炉温及微波装置诸因素，当这四者稳定时，反应管内物质状态是可观、可测的惟一状态，可以得出  $\text{SiCl}_4$  在反应管沉积及沉积分布的函数。与前面综合起来，可得出载气氧流量与  $\text{SiCl}_4$  沉积量的一一对应关系，而  $\text{SiCl}_4$  料瓶的载气氧是可以控制的，对  $\text{GeCl}_4$  等也同样，即控制的核心问题是保证当载气氧流量与  $\text{SiCl}_4$  沉积存在一一对应关系，为保证做到这点，则需要控制硅油池温度、料瓶区温度、混合腔压力、反应管出气端压力、炉温、微波稳定。这几个条件缺一不可，（甚至要求保证环境温度稳定）。以上就是整个 PCVD 控制系统的核心。在理想状况下，工艺人员在做棒之前通过计算、分析就能预先知道整根棒的情况，并可通过实践检验来不断修正这一数学模型，使之能基本做到棒质量的可预测性。

而人们需要的只是  $y = f(x_1)$  的函数，就须使其其他的影响趋近于常数，控制上就要使其稳定。并不断发现新的影响因素，从而实现精确控制，全程量化、可控，良好的重复性、操作全自动、相关参数软件记录保存，操作界面直观、



明了、简便,常见故障的自动分析诊断,关键控制对象的独立监控及自动操作说明。

④ PCVD 真空装置 如图 10.4-42 所示。

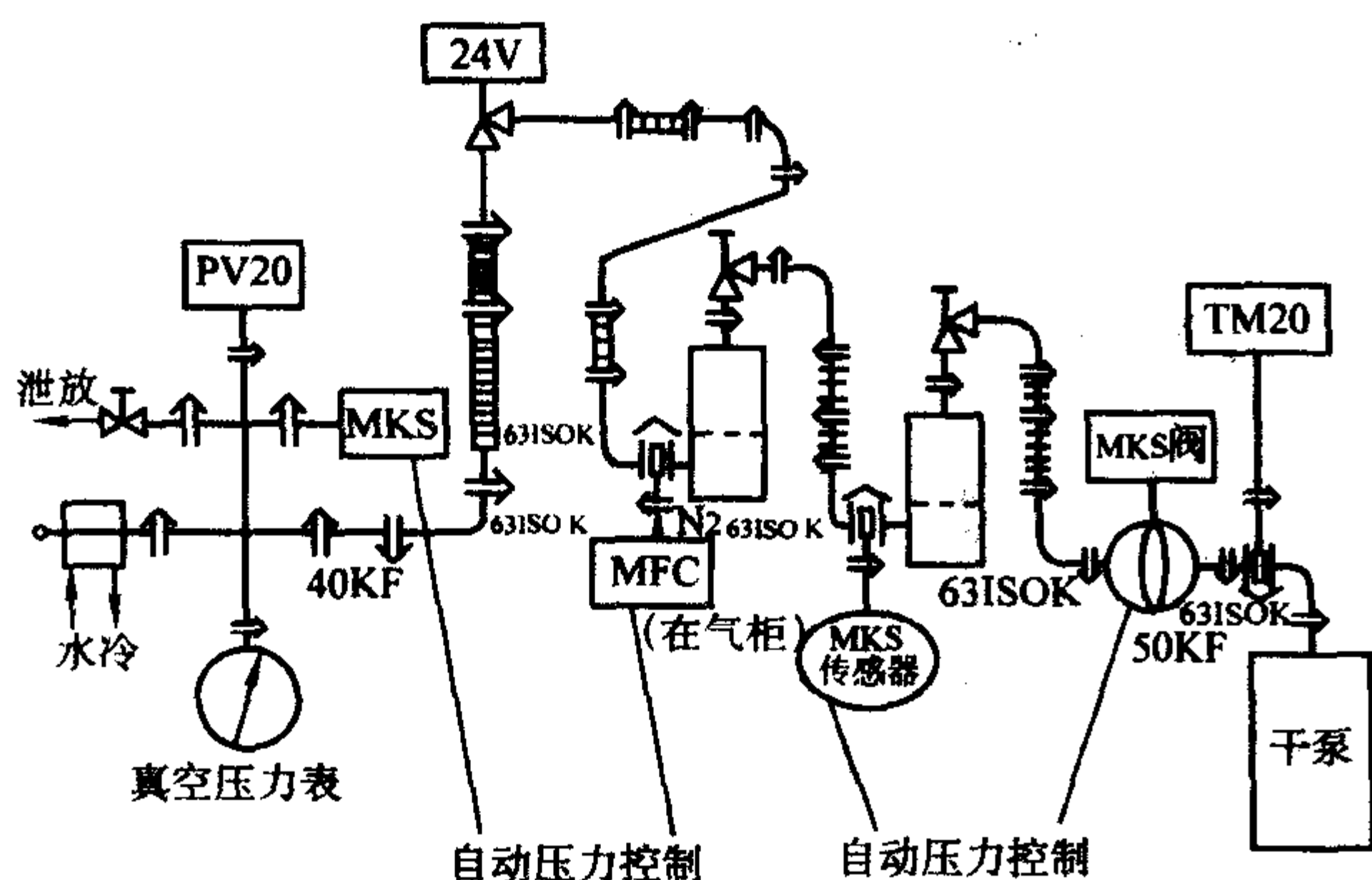


图 10.4-42 PCVD 真空装置气路简图

该装置能够保证反应管内负压的要求;增设自动调压装置以提高管压的稳定性。

⑤ PCVD 成棒车床

a. PCVD 成棒车床本体 请读者参见 MCVD 车床图示。

b. PCVD 成棒控制装置 成棒控制系统包括以下几个方面。

①主控控制 与沉积车床一样采用 PLC+触摸屏的方式,将走速、旋转速度、压力、流量等置于 PLC 平台上,以触摸屏做人——机界面及监控。

②流量控制 主要指氢氧焰的火力大小控制,每趟根据工艺需要而改变火力大小。

③旋转控制 采用交流伺服系统保证旋转运动匀速。

④平移控制 采用交流伺服系统系统控制的交流伺服电机,由离合器切换快、慢走速。根据工艺要求实现所需趟数与走速,两趟之间有一段快扫时间,所有调节在计算机屏幕上能方便、直观地进行。载台位置是量化的,并能在计算机上动态显示,便于精确控制每趟的起火位置,返回位置。

⑤压力控制系统 管内气体状态的稳定是成棒的关键,要达到这点就必须同时控制进气端与出气端的压力。这两个压力能每趟自动改变。对预制棒来说,对其产生影响的共有三个量,即进气端压力、出气端压力及火焰大小。必须同时将这三者控制好了,则成棒就控制好了,当然还要辅以平移和旋转运动速度精度。

如图 10.4-43 右端所示,可在棒尾端与抽风之间增加一

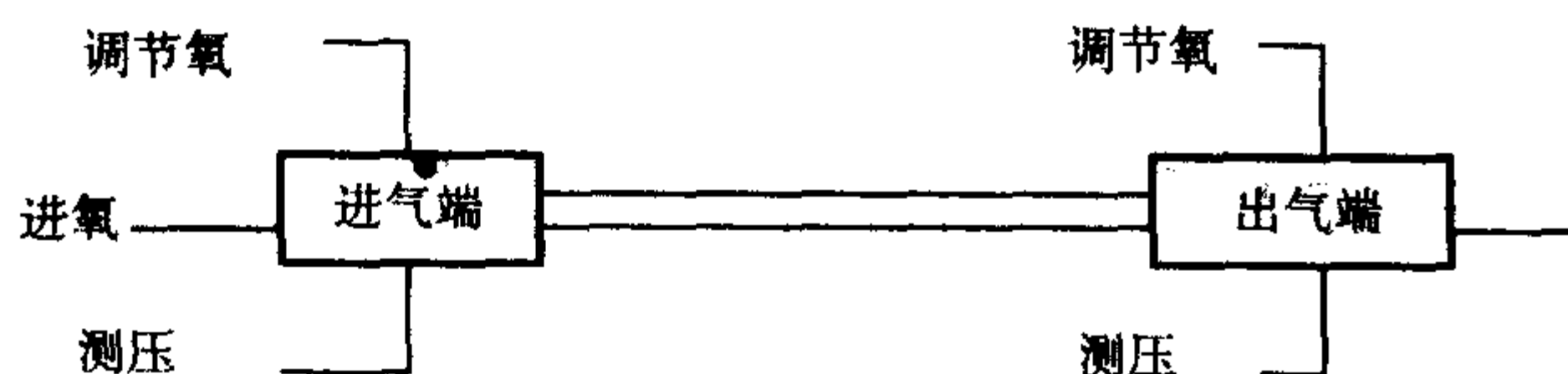


图 10.4-43 成棒压力控制框图

气容,气容与抽风之间通过较细管道连接,自动控制容器内的压力,这样抽风的变化对尾端影响大大减小。压力控制方式可采用 MKS250 与 MKS247 压力控制器组成。MKS250 压力控制器的给定信号采用外给定,由 PLC 提供给定信号,以便在不同的趟数自动改变压力设定值。合理的选择进气端和出气端的结构,以减小两者之间的关联,是控制好压力的关键,进气端保留在 PC 机上手动调节进氧量的功能。

①成棒设备总的控制功能 成棒过程实现全自动控制,即架上管子后不需要进行人为操作,自动控制每趟平移速度、进气端、出气端管压、进氧流量,自动加氧,自动调节氢氧量大小。手动、自动任意切换,即从自动的某一状态切换到手动调节或快扫时,能记忆这个状态,从而在返回时能回到原自动状态。且有暂停功能,选择此功能时,载台处于自由状态,可以用手推至任意位置,放弃此功能时,回到原来的自动状态。

PCVD 成棒加热装置氢、氧焰喷灯,感应炉均可参考 MCVD 预制棒系统相关内容。

### 3 外包层工艺及其设备

#### 3.1 套管法

##### (1) 套管工艺

1) 套管法简述 套管法 (Rod In Tube, RIT) 的原理简述如下:粗略地说,两步法制造的通信光纤通常包括芯 (core)、芯棒的包层 (cladding) 和附加的外包层 (over cladding) 等三部分玻璃材料,图 10.4-44 示出两步法光纤的横截面示意图。对任何一种光纤而言,其芯直径与外包层直径之比都是有特定要求的,该比值与预制棒中的相应比值是相同的。在两步法光纤预制棒生产工艺中,第一步是制造芯棒,使芯棒的芯直径与包层直径之比大于最终光纤的芯层直径与外包层直径之比。然后,根据测量的芯棒的芯/包层比值和要求的最终光纤的芯与外包层直径之比,通过计算,选择出具有适当几何尺寸 (内直径、横截面积、长度等)、光学质量的套管,再把芯棒同心地插入套管中,在高温下把芯棒和套管熔缩成一体,成预制棒,必要时可以在一根芯棒上依次套上多根套管。也可以先不熔缩,而在拉丝过程中边拉丝边熔缩,称在线套管法。在套管工艺的完善和发展过程中,先后出现水平式套管法、垂直式套管法、抽真空套管法以及在线抽真空套管法等,下面将逐一介绍。

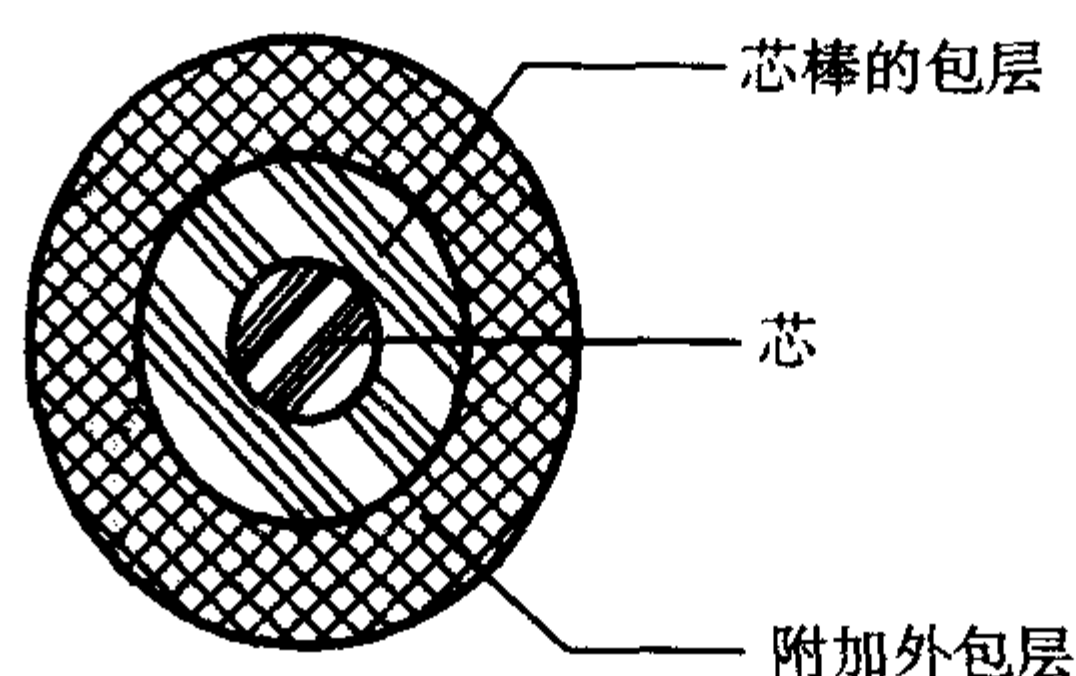


图 10.4-44 两步法光纤的横截面示意图

2) 套管法工艺流程 本节以抽真空套管法为例简介套管法的工艺流程 (参见图 10.4-45)。

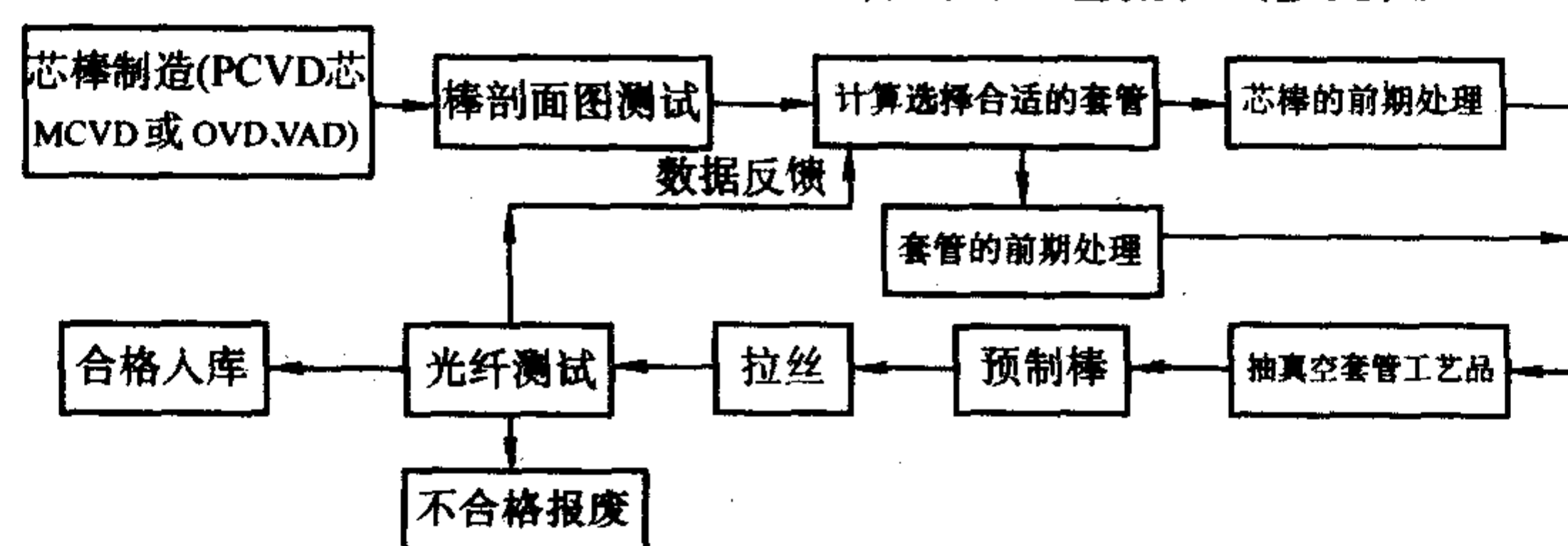


图 10.4-45 套管法工艺流程示意图



① 芯棒测试 测试芯棒的折射率剖面分布、几何尺寸等。

② 计算选择合适的套管 根据不同的芯包层比例、芯棒尺寸,选择合适的套管。这里需要指出的是,由于套管表面的二氧化硅在熔缩过程中有一定的挥发,在计算中需要考虑一个适当的经验常数。

③ 芯棒及套管的前期处理 将已测试的芯棒和选择好的套管按要求进行接续及腐蚀、清洗、干燥,备用。

④ 抽真空套管工艺 将经过预处理的芯棒放在套管中(这里掌握的关键是芯棒与套管的同心、芯棒与套管之间的间隙),先封闭预制棒的一端,配合另一端真空泵的使用,保证芯棒及套管间的真空度,然后再封闭另一端。经真空度检查合格后熔缩成预制棒。

### 3) 各种套管工艺及特点

① 水平式套管法 图 10.4-46 为水平式套管法示意图。该方法可利用普通的 MCVD 车床或 PCVD 缩棒设备进行熔缩套管,不必增加专用设备;该方法简单易行、不要额外投资。其主要缺点包括:芯包层同心度的控制难度较大;开放式空间操作,杂质难以彻底清除;芯棒及套管上因缺陷而吸附的气体极难彻底排除,易导致预制棒内形成气泡、气线及颗粒等缺陷;利用普通的设备进行熔缩套管,限制了适用的套管尺寸,尤其是采用氢氧焰加热,熔缩厚壁套管极为困难。

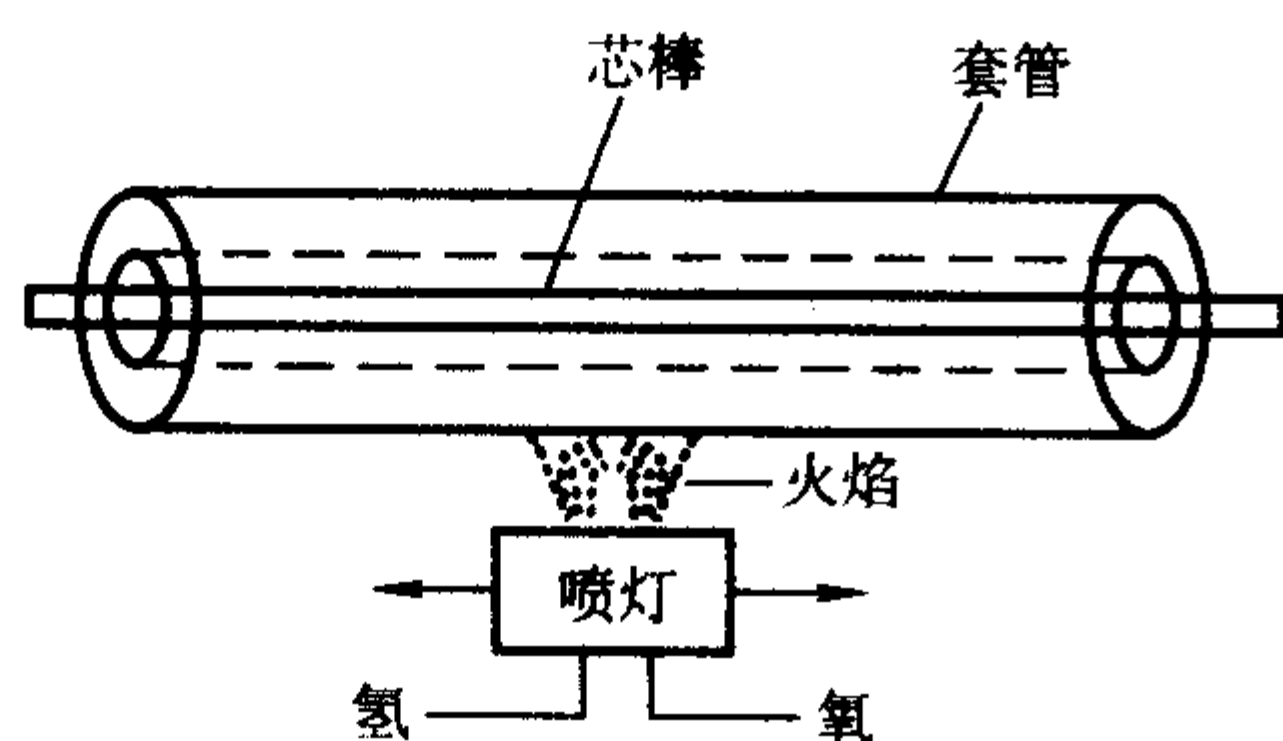


图 10.4-46 水平式套管法示意图

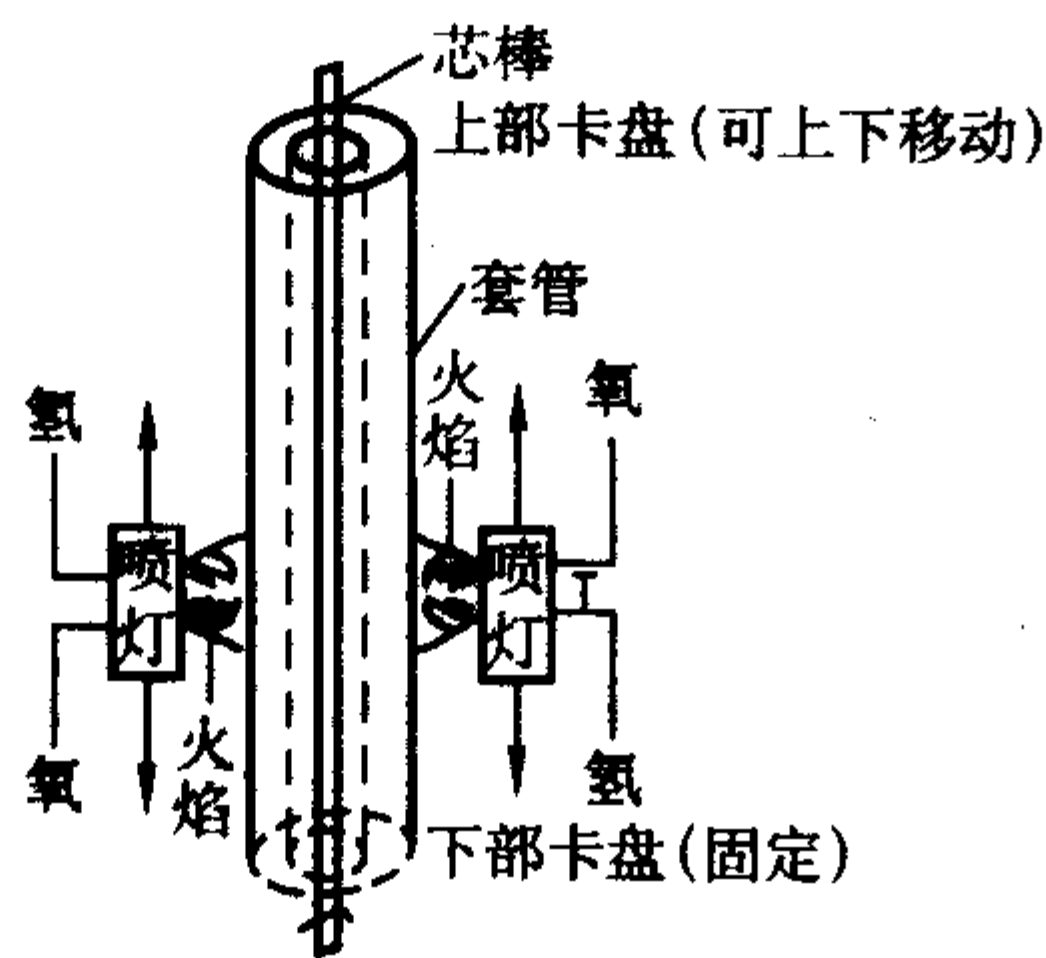


图 10.4-47 垂直式套管法示意图

② 垂直式套管法 图 10.4-47 为垂直式熔缩套管法示意图。该方法采用专用设备、环行大喷灯,可以处理较大截面积的套管,为进一步增大预制棒、提高光纤生产效率提供了可能;较好地解决了芯包层同心度的控制问题;现在使用的垂直套管法一般都结合了真空套管法的优点,严格说已发展成为垂直真空套管法。该方法主要缺点包括:早期的垂直套管法由于仍采用开放式空间操作,杂质无法彻底清除,芯棒及套管表面因缺陷而吸附的气体极难彻底排除,易导致预制棒内形成气泡、气线及颗粒等缺陷;需要购买专用设备,投入较大。

③ 真空套管法 图 10.4-48 为真空套管法示意图。该方法操作时一端先封闭,另一端在定位键的帮助下,芯包层同心度得到了较好的控制;配合真空泵的使用,保证了套管法在相对封闭的系统内进行操作,较大程度地降低了预制棒内

杂质含量,基本消除了芯棒表面及套管内表面因缺陷而吸附的气体,基本清除了光纤内可能存在的夹杂气泡、气线及杂质颗粒等缺陷;设备简单适用,操作便利。该方法主要缺点包括:原来封闭于芯棒或套管内的杂质或气体无法在拉丝过程中排除,可能产生新的气泡、气线及杂质颗粒等缺陷。

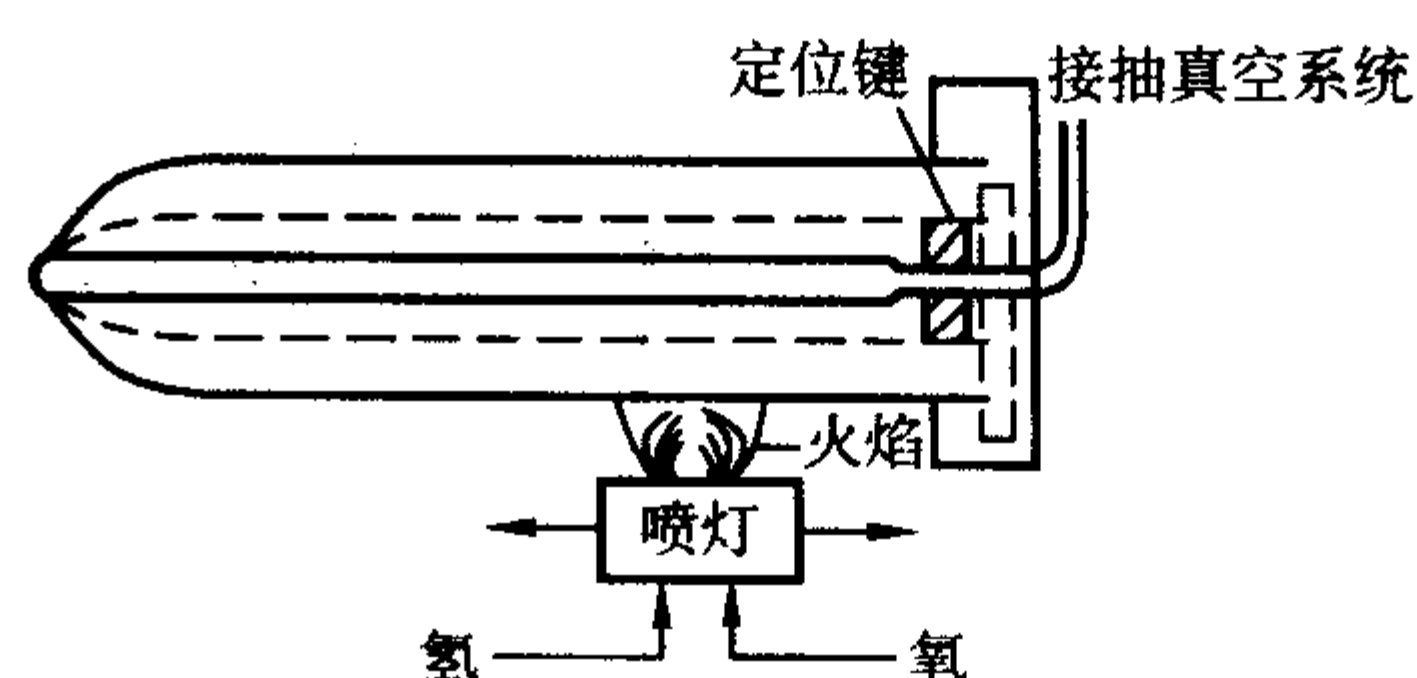


图 10.4-48 真空套管法示意图

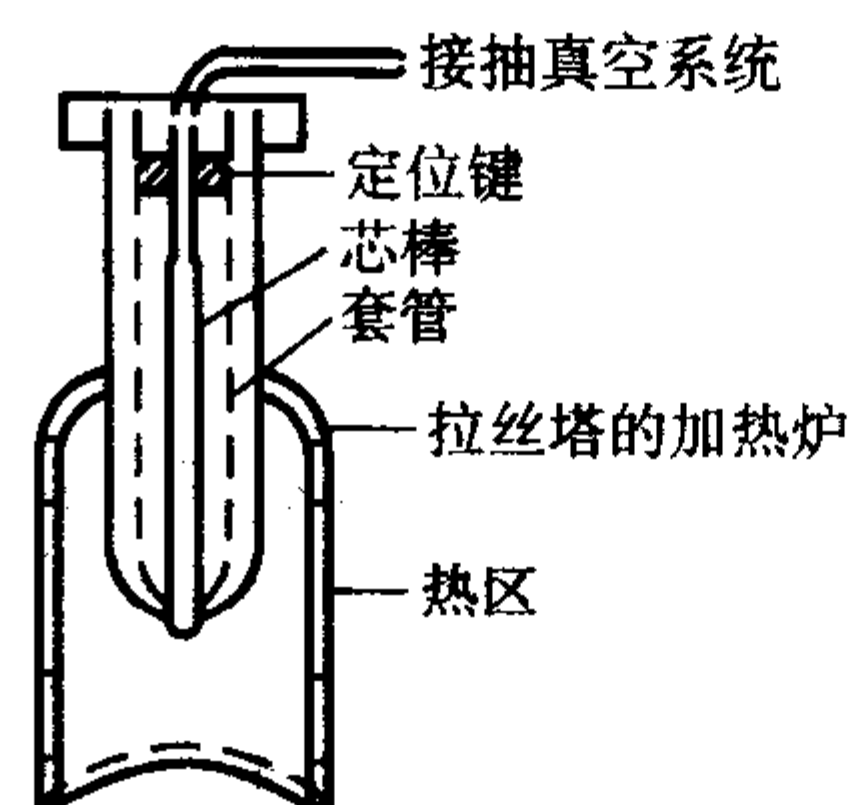


图 10.4-49 在线抽真空套管法示意图

④ 在线抽真空套管法 图 10.4-49 为在线抽真空套管法示意图。该方法的熔缩与拉丝同步进行。借助于拉丝的高温加热炉,先将预制棒掉头端进行封闭,同时预制棒尾端与真空泵相联接,保持预制棒芯棒与套管间的真空度,清除原来封闭于芯棒或套管内的杂质、气体以及拉丝过程中新产生的杂质和气体等,从根本上消除了光纤内可能存在的夹杂气泡、气线及杂质颗粒。避免了大截面积套管加工的工艺难度,同时也节省了二次加工的能源消耗。和抽真空套管法相比较,不需要专用的熔缩热源。由于原辅材料的重复使用,直接降低了生产成本、提高了光纤生产的生产效率。该方法主要的缺点:熔缩速度与拉丝速度要兼顾。在熔缩要求的时间较长的情况下,可能影响拉丝速度的提高。

4) 套管法新技术及发展 套管法的应用在光纤生产历史中具有不可磨灭的贡献。由于作为套管的合成管成本较高,在一定程度上限制了套管法的发展潜力。与现在较多采用的粉末外包法相比较,套管法仍有其特色,如设备简单,投资少,见效快;操作便利,工时短,无环境污染。用粉末工艺外包,一般沉积 6~7 h,烧结要 6~7 h,还要处理废气。而套管法总共只要 3~4 h。只要合成石英玻璃管的价格降得足够低,这种方法最简单、最实用。因此,套管技术还在继续发展。

套管法的最新发展主要表现在两方面。其一是采用高效率的新热源代替传统的氢氧焰喷灯进行熔缩,例如射频感应炉、高频等离子体等,大幅度提高了熔缩速度。其二是套管尺寸进一步增大。在此基础上,德国 HERAEUS 公司推出了 Online-RIC (Rod In Cylinder) 新工艺,采用大型厚壁套管、抽真空套管和拉丝合成一步,在 2002 年已经采用了 120 mm × 45 mm × 1 500 mm (直径 × 壁厚 × 长度) 的厚壁管,利用旋转式拉管设备将套管与芯棒在真空条件下同步拉制出 1 200 km 光纤。2004 年初又报道,已经将一次拉丝长度增加到 2 000 ~ 5 000 km;拉丝速度 100 ~ 120 km/h。该工艺经过了在 OFS 进行的试生产,已经进入世界市场。OFS 认为,Online-RIC 工艺生产了世界最大的预制棒,使光纤成本进一步降低。

### (2) 套管设备



1) 水平套管设备(熔缩式套管法使用的车床) 水平熔缩式套管法可使用 MCVD 或 PCVD 缩棒设备进行熔缩套管, 燃烧器一般采用  $H_2$ 、 $O_2$  焰喷灯或感应炉, 通过控制燃烧器温度和走速来控制熔缩进程。图 10.4.50 是一种熔缩式

套管车床的示意图, 芯棒通过两端的尾棒与套管定位, 保证芯棒/套管的同心度; 套管两端装夹在车床两侧床头, 车床一端接真空泵抽走套管内气体, 套管内压力通过压力调节系统控制。

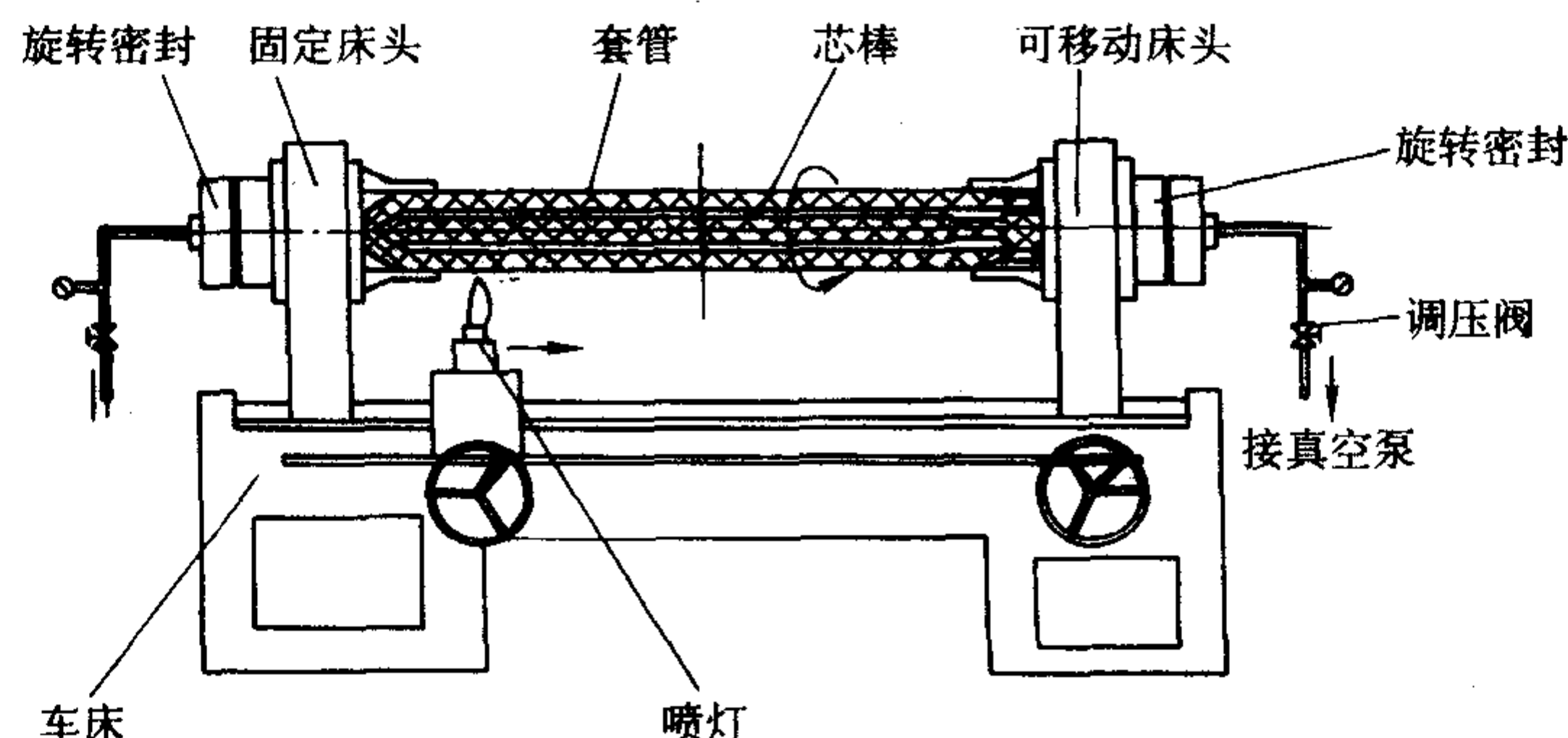


图 10.4.50 水平套管设备示意图

2) 垂直套管设备 以垂直真空套管法为例介绍该类设备。

① 设备功能 在该设备上完成芯棒与套管的安装、对中、通过抽真空而形成所需的管内压力直至熔缩成棒。

② 设备结构内容 垂直套管设备结构示意简如图 10.4.51 所示。芯棒由上卡盘夹持, 上卡盘可沿导轨上下移动以适应不同长度的被加工件; 套管由具有万向节结构的下卡盘夹持, 同时其两者之间形成密封。芯棒与套管沿设备的垂直方向轴心线同心安装。包围套管的环状加热器可沿精密滚动导轨上下移动来完成熔缩过程。加热器热源可以是氢、氧焰, 也可以是电加热(感应炉)或者等离子炬。

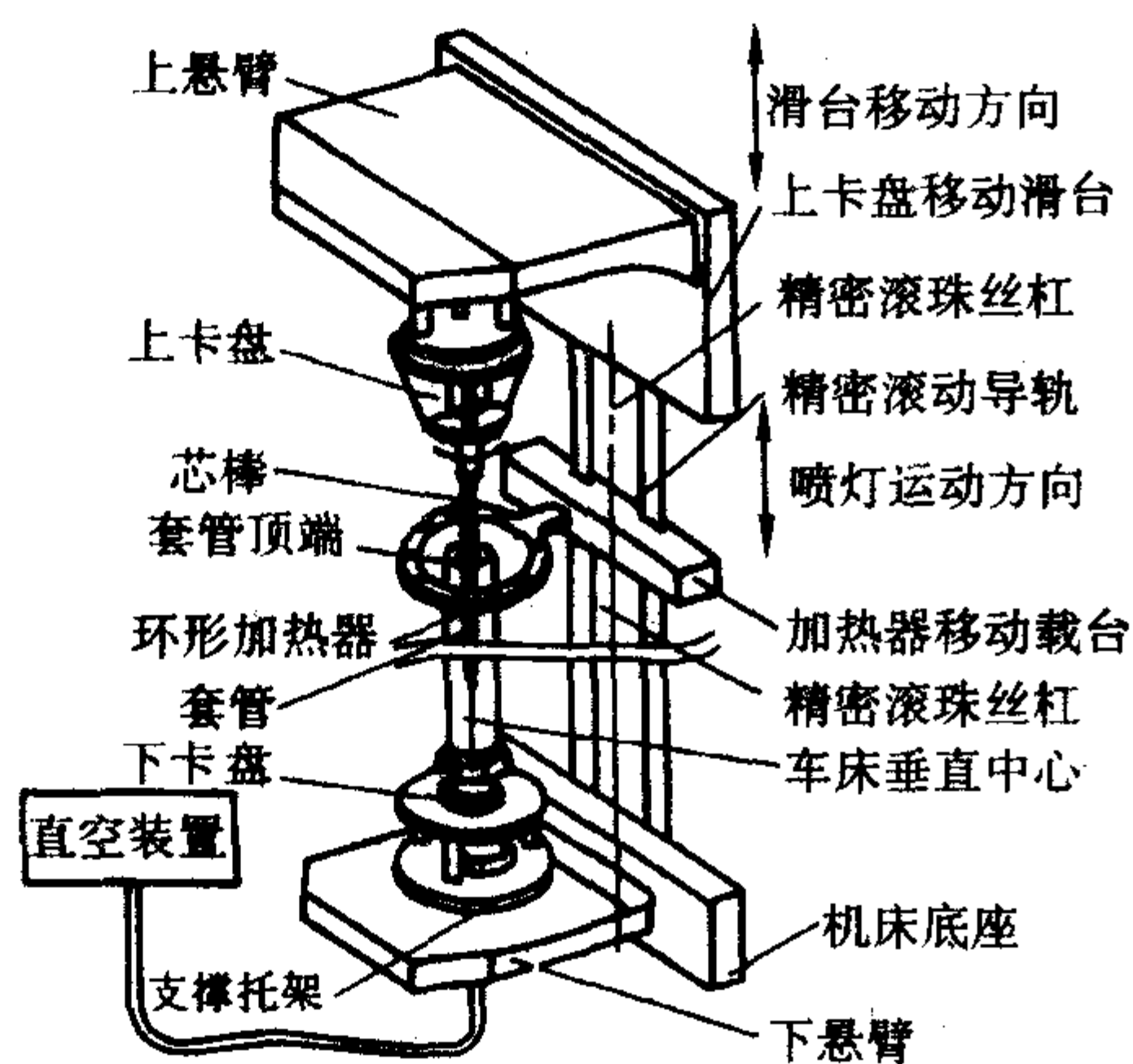


图 10.4.51 垂直套管设备示意简图

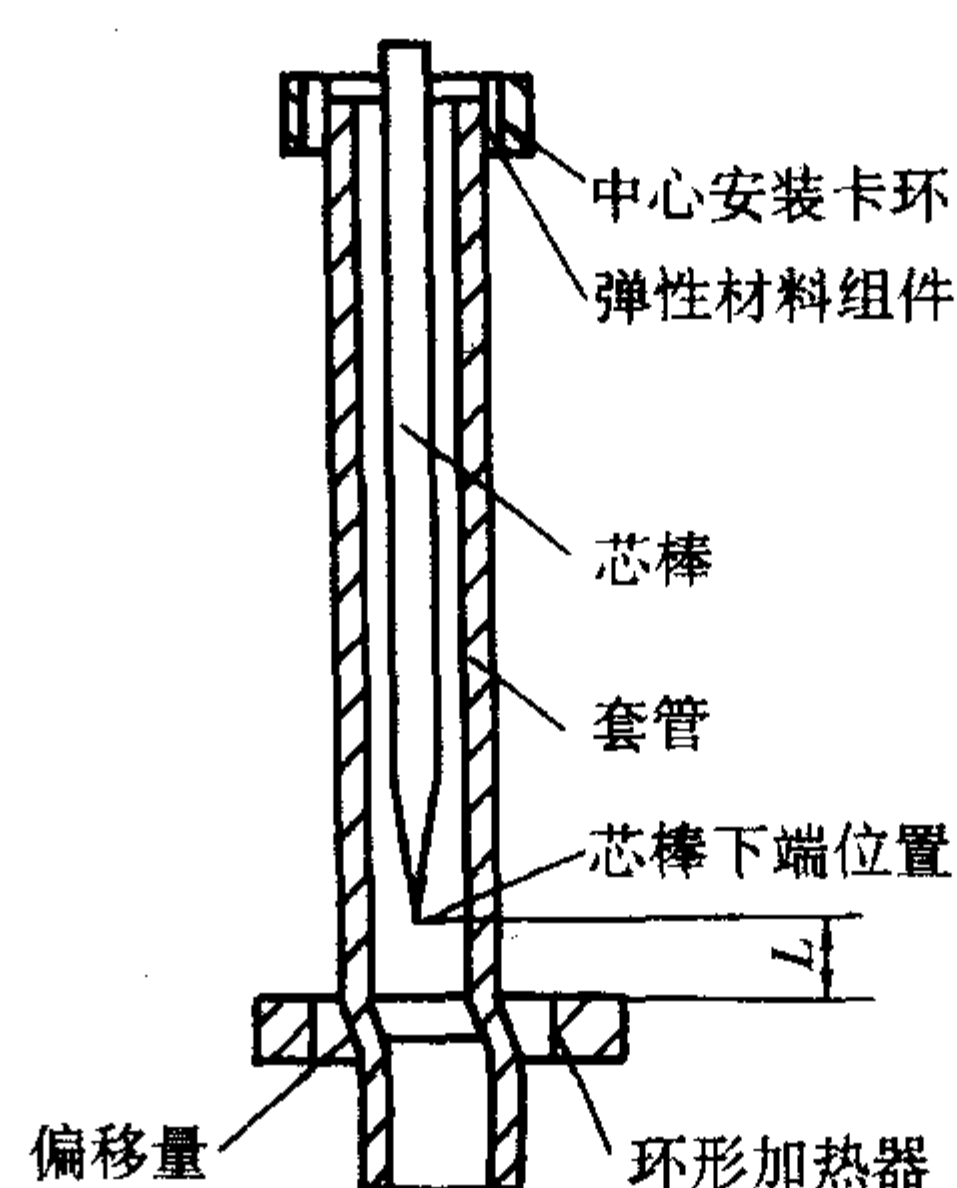


图 10.4.52 重新配置套管与芯棒中心示意图

③ 设备主要性能

a. 芯棒与套管同心 在熔缩之前要调整芯棒与套管的同心度, 首先由位于套管底部的万向铰式的下卡盘来保证其任意方向的移动; 然后如图 10.4.52 所示, 芯棒和套管组合安装于上端的中心安装卡环的弹性材料组件内, 使得芯棒处于安装卡环的中心。环形加热器位于芯棒下端一个适当的距离  $L$  处, 随着芯棒和套管沿垂直轴线的转动, 加热器充分加热套管从而在加热器所在的位置重新配置偏移量, 并在芯棒与套管中心一致的同时使之校直。

b. 环形加热器上移至套管顶端(其时中心安装卡环已同时移开)作停顿加热, 在该点形成套管与芯棒的密封腔。

c. 万向节式下卡盘起到真空连接器的作用, 真空装置抽真空使套管与芯棒之间保持工艺所需的真空度。

d. 环形加热器穿过管子向下移动, 套管与芯棒烧熔成棒如图 10.4.53 所示。为使套管与芯棒对称、均匀地加热须匀速转动。

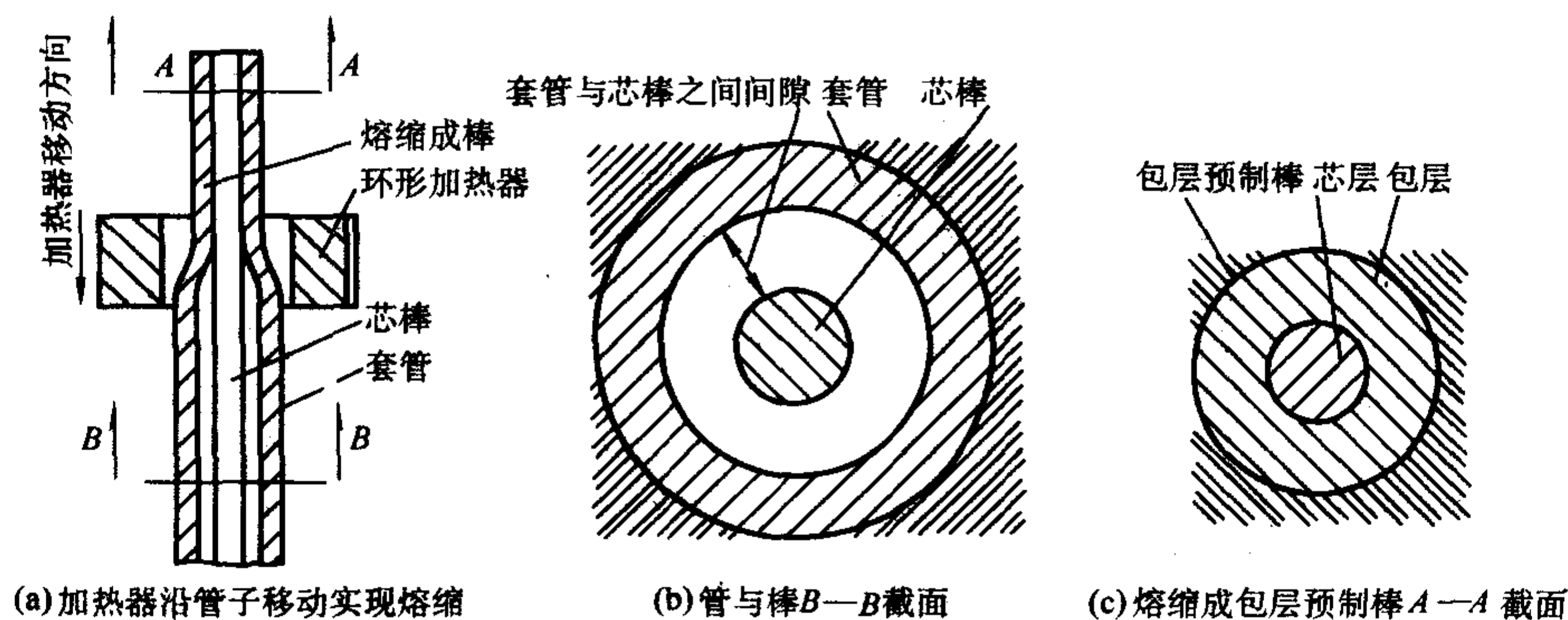


图 10.4.53 熔缩成棒示意图



e. 注意被加工件的旋转运动速度不可太快, 以免离心力的增加对偏心率不利。

f. 旋转速度精度、加热器载台平移速度精度、加热温度精度、真空度、密封性能、套管与芯棒的同心度、加热区的温度从玻璃软化点 1600℃ 以下增加到所需最大值加热器的移动距离、芯棒与包层管之间间隙的大小等工艺参数都须严格控制到最优化, 从而可以得到 1 μm 的同心度偏差和 7 cm/min 的熔缩率, 以及优良的光纤性能。

g. 该方法还可用于拉丝机的在线熔缩 (见拉丝设备部分)。

### 3.2 粉末外包层法

#### (1) 粉末外包层工艺简述

早在 1979 年, 美国西方电器公司和贝尔实验室就初次发表文章介绍了在 MCVD 制造的芯棒上用 OVD 法沉积附加外包层制造大预制棒的实验。1984 年, 美国康宁公司获得了两步法 OVD 最初的专利。1985 年, A. Sarkar 博士提出了 VAD 芯棒与 OVD 附加外包层相结合的混合工艺。用 OVD 附加外包层, 一般是像普通 OVD 那样, 以芯棒为靶棒进行水平式沉积, 也可以把芯棒垂直安装进行沉积。国际上通常将

OVD/VAD 之类的火焰水解工艺统称为粉末工艺。这里用粉末而不用 OVD, 是为了叙述方便, 以避免与芯棒工艺混淆。1985 年后, 美国康宁公司将粉末外包技术用于工业化生产, 用 VAD 生产光纤的厂家也用粉末外包技术代替了套管法。1999 年以后, 粉末外包技术和设备已经有商品, 许多用 MCVD 制造芯棒的厂家也纷纷用粉末外包代替了套管法。目前, 全世界生产的光纤中, 约 80% 是从粉末外包的预制棒拉制的。

与套管法相比, 粉末外包法的一大优势就是可以根据不同芯棒的芯径和相对折射率差来沉积适当厚度的外包层, 满足光纤传输对模场直径和截止波长的要求, 不受套管尺寸规格的限制。此外, 以芯棒为中心的圆对称沉积以及可通过调节喷灯位置和预制棒的移动方式, 有效地控制沉积的均匀性等, 可使光纤的同心度和纵向均匀性都得到改善。当前的粉末外包工艺已经充分计算机控制, 整个沉积过程按设定的程序进行, 计算机实时监测沉积重量, 达到设定重量即自动停止沉积。为了更大限度地提高劳动生产效率, 有些公司已经由一台设备一次沉积一根预制棒发展到一台设备同时沉积多根预制棒。图 10.4-54 示出粉末外包法典型工艺流程。

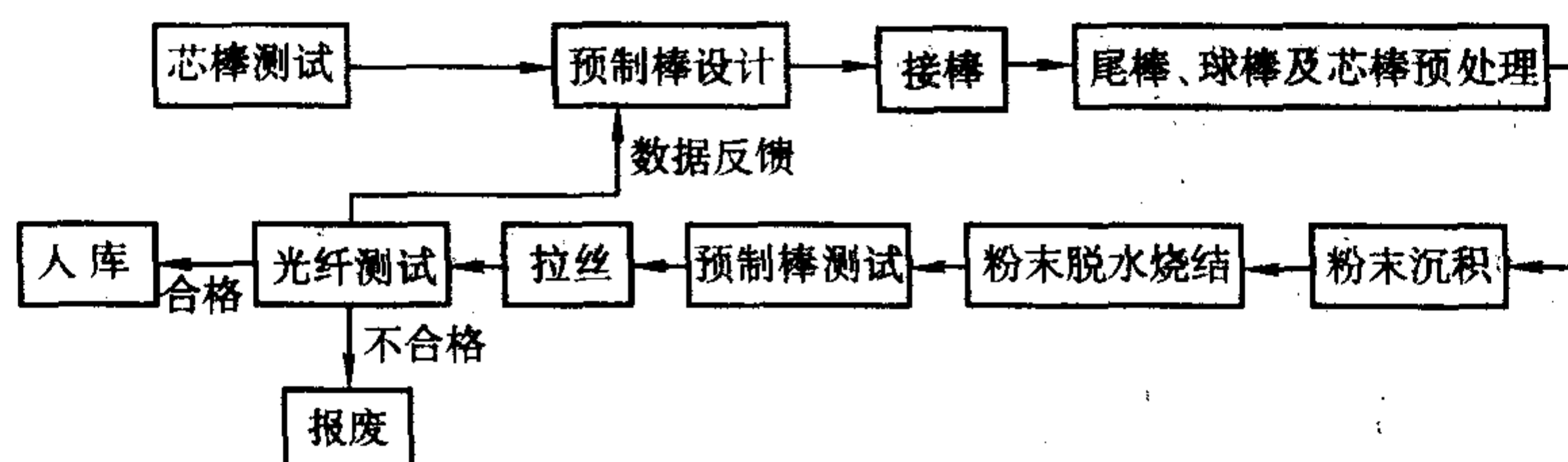


图 10.4-54 粉末外包法典型工艺流程图

#### (2) 粉末外包的关键技术

① 预制棒设计 根据测量的芯棒的光学特性 (相对折射率差及其径向分布) 及几何特性 (芯直径、芯棒直径), 由下式计算出预制棒的外包层直径  $D$ , 并进一步计算出需要附加的外包层材料的重量。

$$D = d/c \quad (10.4-26)$$

式中,  $d$  为芯棒的芯直径;  $c$  是最终光纤 (或者预制棒) 要求的芯与外包层直径之比。

尽管公式很简单, 但要使计算结果有效却不容易。关键掌握以下两点。

a. 芯棒测试要可靠 测量所得到的数据是预制棒设计的依据, 决定需要附加多少外包层材料以及最终光纤的截止波长和模场直径等重要参数。因此测量数据的可靠性极为重要。通常是沿着芯棒的长度每隔 10~20 cm 测量一次; 全长测量之后再对芯棒沿轴向旋转, 每 120° 做一次全长测量。

b. 确定有效的  $d$  和  $c$  值 粗略地说, 对于一定规格的光纤,  $c$  为常数。但是在理论上,  $c$  值是相对折射率差及其径向分布形状的函数。至于  $d$ , 由于实际制造的芯棒的 RIP 都不是理想阶跃 (step index) 的, 不同的取值方法会得到不同的  $d$  值。因此, 应当根据具体的芯棒制造工艺、具体的芯棒测试仪器等情况, 从理论与实践的结合上确定有效的  $d$  和  $c$ 。

② 接棒、安装、预处理 将适当尺寸的芯棒、尾棒等在玻璃车床上进行逐段接续、安装, 要点是准直、不偏心、无应力。此外, 芯棒与外包界面产生析晶或气泡, 业界称界面问题, 是两步法工艺中制造外包层遇到的主要问题之一。主要原因是在沉积之前芯棒表面已经受到污染, 常规清洗不能完全除去这些污染物。因此, 为了保证工艺中所使用的芯棒、尾棒表面足够洁净, 安装之前要用 HF 溶液清洗, 沉积

开始之前必须对芯棒用氢氧焰进行火焰抛光。抛光温度和时间是重要参数。根据日本住友公司的专利, 火焰抛光温度高效果好, 时间 5~10 min。

③ 密度和直径控制 选择并保持适当的沉积密度是工艺技术的难点之一。如果沉积材料的密度太小, 沉积层容易开裂, 或者导致粉末棒直径过大, 无法进行烧结; 如果沉积密度太大, 又会影响沉积速率; 若外层沉积材料的密度比内层的低, 又会给均匀烧结造成困难。沉积密度主要由火焰温度和喷灯到沉积表面的距离决定, 通常, 随着沉积直径的逐渐增大, 火焰温度也需要相应提高。对于大直径的棒, 随着沉积直径的逐渐增大, 喷灯要自动后撤, 以保持喷灯到沉积表面的距离恒定。

典型的粉末外包层工艺中, 都是往复式的平移, 或者喷灯移动, 或者棒移动。这种往复平移方式有两个缺点: 其一, 预制棒两端是平移的返回点, 在此位置重叠加热, 温度局部升高, 造成沉积材料的密度增加、直径缩小, 使外形呈纺锤状; 材料性质与中间部分的不一致, 导致应力引起炸裂等问题。其二, 在使用多喷灯并排沉积的场合增加无效沉积, 例如, 喷灯从右向左平移, 要等排在最后 (最右侧) 的那个喷灯也到达行程的终点 (左端) 时, 才可反向, 而前面先到达的喷灯只能停止沉积或做无效沉积, 反向亦然。喷灯越多, 这种缺点越严重。根据日本住友公司的专利, 解决问题的方法包括: 控制喷灯在两端的加热功率、原材料气体流量, 在两端返回点附近降温; 控制喷灯与预制棒表面距离, 在两端返回点附近增加; 在两端返回点附近改变平移速度等。

#### (3) 粉末外包层法的优缺点

##### ① 主要优点

a. 预制棒尺寸不受管子大小及加热方式的限制。



b. 全合成技术, 外包层与芯棒包层的材料特性一致, 保证了光纤的优良力学性能。

c. 原材料丰富、廉价; 替代了价格昂贵的合成管的运用, 降低了生产成本。

d. 直接加热反应, 沉积速率较大。

e. 工艺运行及设备控制稳定可靠, 自动化程度较高。

#### ② 主要缺点

a. 沉积过程中产生粉尘、氯气、氯化氢等有害物质。

b. 在烧结时需要用氯气(剧毒)和氨气(昂贵)。

c. 设备昂贵。

d. 加工工时长。

#### (4) 粉末外包法新技术及发展

① 非往复式的喷灯平移新技术 为解决往复平移引起的一系列问题, 并提高沉积速率, 发展了各种非往复式的喷灯平移新技术, 包括多喷灯振荡式局部平移、多喷灯循环式单方向平移等。其中多喷灯循环式单方向平移最有效。根据该方法, 沿芯棒纵向有多个喷灯同时进行沉积, 各灯等间隔排列、顺序单方向平移。当最前面的喷灯到达行程的终点(通常往复式平移的返回点)时, 该喷灯自动熄灭, 并快速经由另一轨道返回到始端, 重新进入单方向平移轨道, 与前面的喷灯保持设定的等间隔、等速度平移, 并自动点燃重新进行沉积。各喷灯依次进行, 整个过程始终是单方向平移, 从根本上解决了往复式平移引起的预制棒两端的重叠加热有关的问题, 并且消除了多喷灯场合在两端的有效沉积问题, 有利于采用多喷灯大幅度提高沉积速率。

② 纵向直径起伏控制新技术 观察粉末工艺生产的玻璃预制棒, 除了两端直径缩小之外, 在其中间段的圆周面上还可见波纹状的起伏, 实际上就是预制棒直径沿纵向改变。通常是采取每层改变沉积喷灯往复运动的起点的措施, 使波纹的峰—谷交错互补, 有一定效果。但是仍有沉积不均匀造成的直径起伏。为了克服以上问题, 信越化学公司采取了纵向均匀性修正沉积技术。按照该技术, 至少用5个并排的喷灯沉积, 各灯等间隔, 距离150~450 mm, 振荡式局部平移, 起点每层改变。新颖之处在于: 配置CCD摄像, 沿芯棒纵向全长扫描, 检查沉积的外直径的纵向均匀性, 输入计算机, 然后用另一个独立的沉积喷灯, 该喷灯的平移与多喷灯平移无关, 全长平移。按计算机控制进行纵向均匀性修正, 哪里直径小, 就在哪里沉积。并排的多灯与独立的单灯同时工作。既改善了纵向直径起伏, 又提高了沉积速率, 沉积速率2 000~10 000 g/h。

### 3.3 等离子体外包层法

现有两种等离子体外包层工艺, 其一是法国阿尔卡特公司开发、应用的等离子体喷涂法; 该工艺是以高纯天然石英粉为原料、用高频等离子体在芯棒上熔制外包层的技术。其二是等离子体外沉积法, 与前者区别在于利用四氯化硅做原材料、是用高频等离子体进行化学汽相沉积合成石英玻璃外包层的技术, 尚未普遍应用。

1) 等离子体喷涂工艺简述 利用等离子体喷涂工艺外包做大棒, 是为了克服套管法的一些缺点: 如熔缩困难、套管的尺寸规格选择范围有限等。图10.4-55示出该工艺的示意图。

该工艺以高纯天然石英粉为原料, 要选择粉末密度、粒度, 使其能在几毫秒内迅速熔化, 还要考虑能够有效地将粉末输送到等离子体并不被等离子体湍流所分散, 以达到高沉积速率和效率。热源是大气压状态的高频等离子体。工作气体是过滤后的空气或氧气。工作气体输入用双层石英玻璃管构成的等离子体喷灯, 喷灯内部水冷, 外面环绕高频感应线圈, 工作频率3.4 MHz, 功率50~100 kW, 在高频感应下,

管内的气体电离, 形成等离子体, 看起来像喷灯喷出的火焰。被喷涂的芯棒安装在卧式玻璃车床上, 边旋转边往复平移。等离子体火焰朝向芯棒, 与其纵轴垂直。以控制的速率将石英粉输入火焰, 石英粉立即熔融并喷射到芯棒外表面, 形成纯净透明的石英玻璃外包层。等离子体火焰的温度极高, 约10 000℃, 这种高温可把石英粉中的杂质汽化, 使石英粉进一步得到纯化。经过多层喷涂, 可得到70~80 mm的大直径预制棒。沉积之后, 等离子体抛光, 除去表面冷凝的细微粉末。

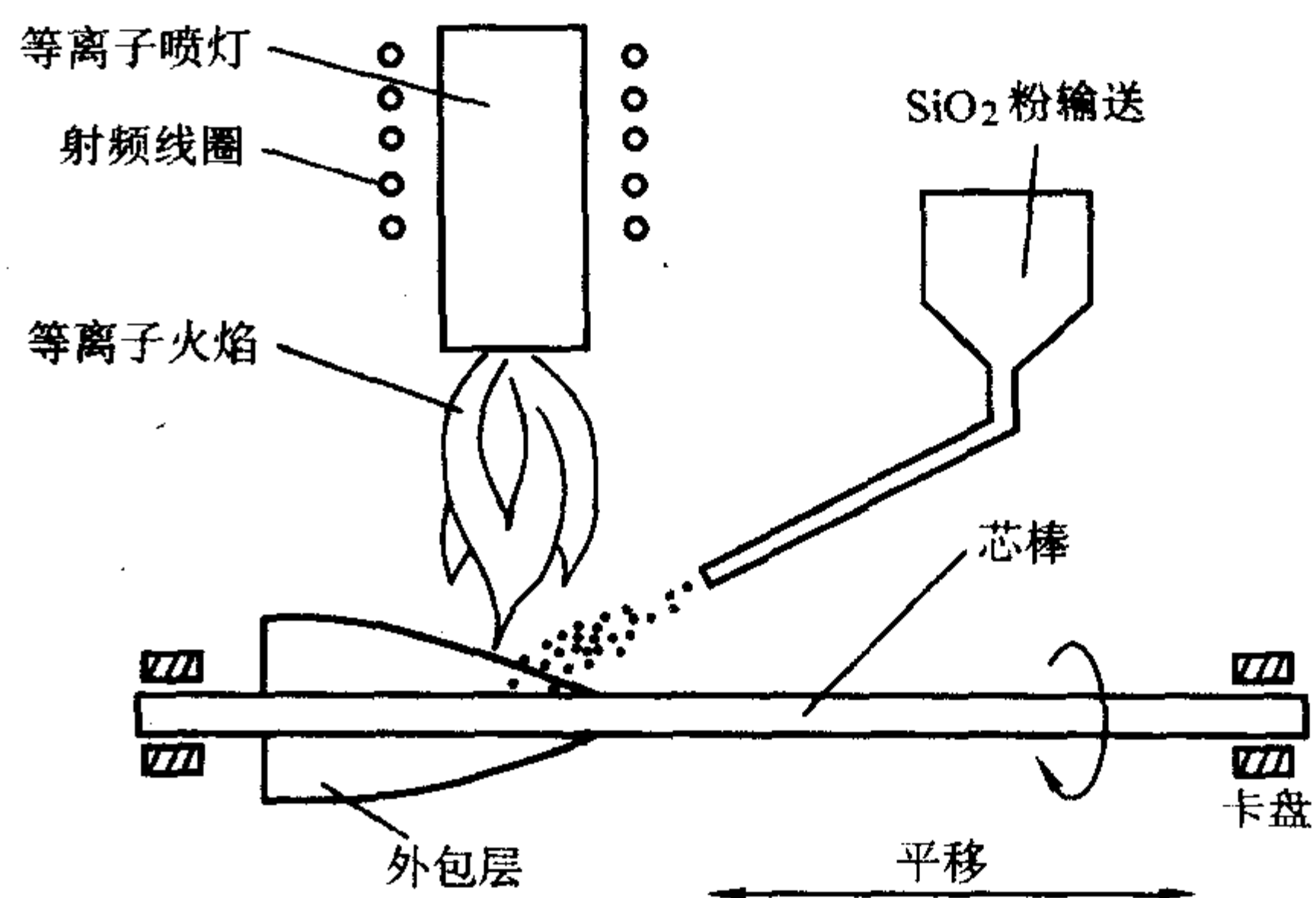


图10.4-55 等离子体喷涂工艺示意图

与粉末外包层技术不同, 等离子体喷涂工艺不是采取监测沉积重量来控制工艺过程的, 而是采取激光测径技术直接监测外包层直径, 监测信号反馈到平移机构, 控制平移速度, 保证获得所设定的外包层直径及其纵向一致性。粉末外包层技术沉积的是疏松质半烧结态二氧化硅粉, 其最终直径取决于疏松质的体密度; 并且, 在经过脱水—烧结工艺完全致密化以后, 不仅其直径收缩, 并且在长度方向, 包括芯棒在内也一起缩短。显然, 与初始情况相比, 芯材料的直径变大了, 而设计所依据的是初始情况的芯直径。当然, 预制棒外包层工艺所追求的技术指标是芯与外包层直径的比例, 不是芯直径或者外包层直径, 但是, 其中经过的这些结构和尺寸的变化对于控制增加了复杂性。等离子体喷涂工艺所沉积的是完全致密化的透明玻璃, 工艺控制所监测的外包层直径实际上是最终要求的指标, 比粉末工艺更直接、更直观、更有效。该工艺的其他主要优点如下:

① 原材料便宜, 成本降低到套管法的1/3到1/4;

② 沉积速率、效率高, 因为石英粉不像粉末那么随气流漂浮;

③ 直接玻璃化, 不必烧结或熔缩, 节省工时;

④ 不产生有腐蚀性、危害环境的副产品, 有利于环保。

其缺点方面, 该工艺生产的不是全合成预制棒, 而且高纯天然石英粉自然资源有限。不过, 该工艺改用合成二氧化硅粉做原料也很容易。实际上, 在阿尔卡特的上述专利之前, 美国贝尔实验室就已经报道了利用溶胶—凝胶法(sol-gel)制造的合成二氧化硅粉以等离子体喷涂制造预制棒外包层的实验, 该溶胶—凝胶合成二氧化硅粉的纯度与气相法的产品相当。

2) 等离子体外沉积工艺简述 早在1977年2月德国Heraeus公司就已经报道了利用等离子体外沉积工艺(Plasma Outside Deposition, POD)制造可拉光纤长度超过10 km的预制棒。POD法所用的设备与等离子体喷涂工艺的基本相同, 所用的原料则是四氯化硅。将四氯化硅蒸气和氧气输入等离子体喷灯, 四氯化硅与氧气反应生成二氧化硅。由于极高的温度, 生成的二氧化硅沉积于衬底上并立即熔融成透明石英玻璃。1980~1981年期间, 德国和法国的几个公司以POD为基础, 开发了“轴向—横向等离子外



沉积工艺 (Axial and Lateral Plasma Deposition, ALPD)。利用 ALPD 工艺, 在 1988 年就已经制造了可拉光纤长度超过 1 000 km 的预制棒, 这超过了同期的 MCVD、PCVD 工艺; 与同时期的 OVD、VAD 等工艺相比也毫不逊色。但是, POD/ALPD 所产的光纤质量水平与同时期的 MCVD、PCVD、OVD、VAD 光纤相比, 是相当差的, 主要是衰减很高, 完全没有吸引力。因此, 此后的 POD 之类的工艺就以制造合成管和外包层为主要发展方向。POD 法外包层的主要特点是:

- ① 无氢火焰沉积, 对于外包层材料,  $\text{OH}^-$  含量足够低;
- ② 直接沉积透明玻璃, 无须去水和烧结, 比粉末工艺节省工时;
- ③ 产品是全合成预制棒;
- ④ 四氯化硅原材料来源丰富。

### 3) 等离子体外包层工艺的关键技术

① 降低预制棒的内应力 早在 1975 年 7 月, 一份法国专利申请就公开了用二氧化硅纯净细粉为原料, 用等离子体喷涂制造预制棒的技术。发现, 光纤衰减随预制棒直径增大而增加, 限制了该技术的应用。研究证明, 为了降低衰减, 等离子体喷涂外包层的关键是要降低最终预制棒的内应力, 使喷涂的外包层材料的热性质及机械性质与芯棒密切匹配。为了解决这个问题, 阿尔卡特采取了独特措施。沉积过程中, 通过对等离子体工作气体加湿 (通入水蒸气), 在喷涂的外包层中掺入控制量的  $\text{OH}^-$ , 使外包层中的  $\text{OH}^-$  平均浓度为  $100 \times 10^{-6}$ 。外包层中的  $\text{OH}^-$  浓度高了, 黏度降低, 喷涂得更均匀; 并且通过将喷涂的外包层分成几个子层, 每个子层含不同的  $\text{OH}^-$  浓度, 从而降低了预制棒的内应力, 也降低了光纤衰减。表 10.4-10 通过比较确认了加湿喷涂的效果。

表 10.4-10 等离子体加湿喷涂降低光纤衰减的效果

| 性能                                       | 加湿喷涂  | 不加湿喷涂 |
|--|-------|-------|
| 光纤衰减系数/ $\text{dB} \cdot \text{km}^{-1}$ |       |       |
| 在 1 310 nm                               | 0.32  | 0.35  |
| 在 1 550 nm                               | 0.195 | 0.316 |

② 提高沉积速率 正如在 OVD 工艺中已经述及的, 沉积速率对靶棒 (这里是芯棒) 的直径非常敏感。大直径有利于高速沉积。为提高沉积速率, 美国贝尔实验室采取了以下诀窍: 在开始沉积时先不平移, 停在起始端一直沉积到几乎接近要求的直径, 从而在与相邻未外包的芯棒之间产生一个圆锥段, 此时, 才开始平移。该圆锥段的表面就成为随后的沉积表面, 直径和表面积都比初始的芯棒大几倍, 而且, 此后该圆锥段的沉积表面一直保持到另一端, 从而极大地提高了沉积速度。

4) 等离子体外包层工艺的今后发展 粉末工艺过程中产生氯气、氯化氢等废气 (需对其进行处理), 而且, 为了提高沉积速率, 不得不牺牲沉积效率 (远低于 50%), 在烧结时需要用氯气 (剧毒) 和氦气 (昂贵), 这些都不利于降低成本。而等离子体喷涂法工艺没有上述问题, 沉积之后就是透明的预制棒。在这方面, 等离子体喷涂法优于粉末工艺。不过, 天然石英粉来自优质水晶矿产, 资源有限 (我国目前生产光纤级石英玻璃管所用的天然石英粉尚需进口), 而且天然石英粉的纯度有限。如果有了适当的水晶矿产, 等离子喷涂法的成本可能是最低的。利用廉价合成二氧化硅粉为原料, 可弥补等离子体喷涂法的不足, 使该工艺得到更加广泛的应用。

## 4 溶胶-凝胶预制棒工艺及设备

### 4.1 溶胶-凝胶工艺原理

早在 20 世纪 30 年代, 人们就发现利用有机的硅化合物或金属醇盐, 通过化学反应可形成无机的具有网状结构的物

质。20 世纪 70 年代以后, Dr. Dislich 和 L. L. Hench 等采用溶胶-凝胶工艺 (the sol-gel process) 在低温下合成了无机块状玻璃, 溶胶-凝胶工艺才重新引起人们的重视。深入研究表明, 采用溶胶-凝胶技术可制造许多不同用途的新材料, 如图 10.4-56 所示。

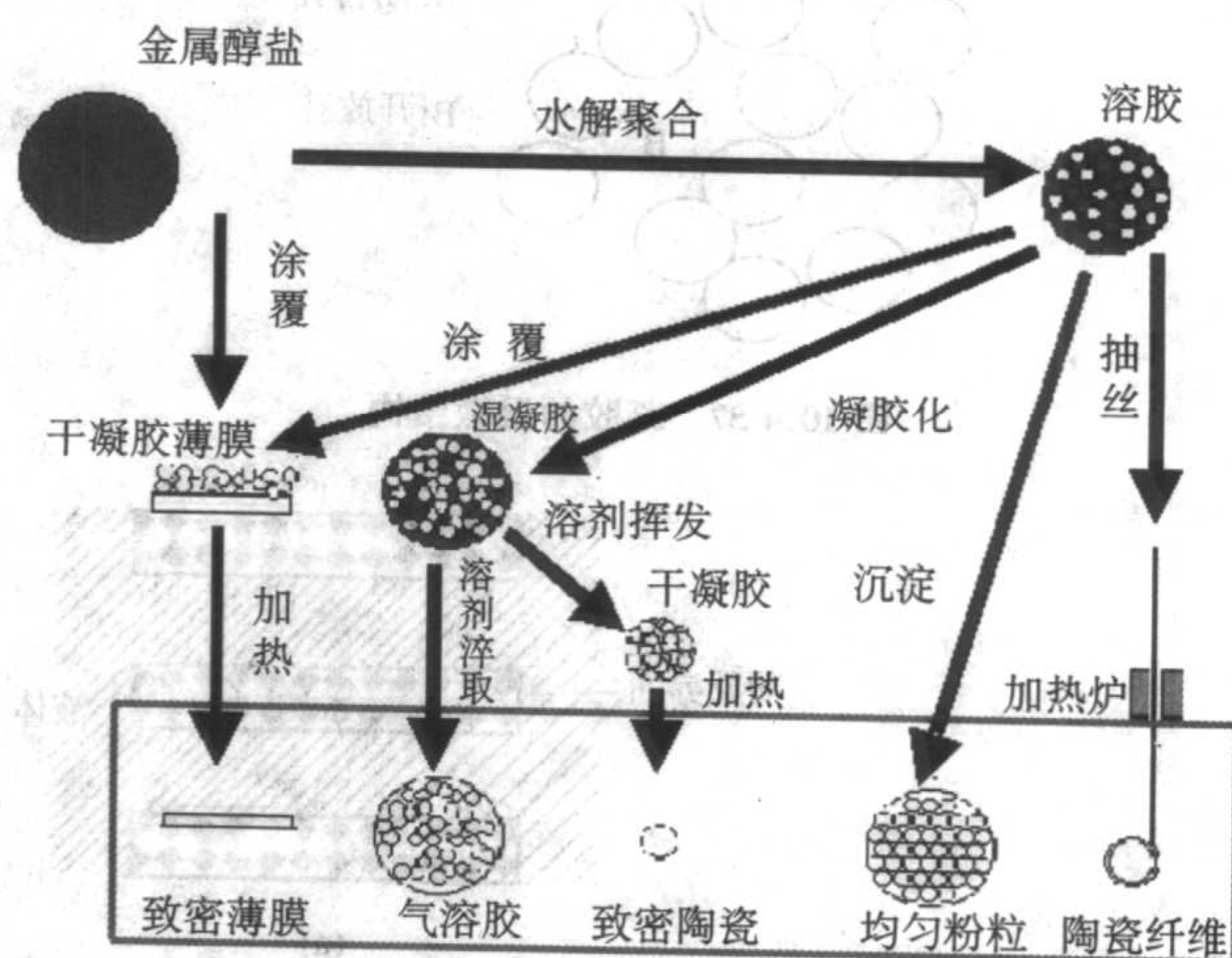


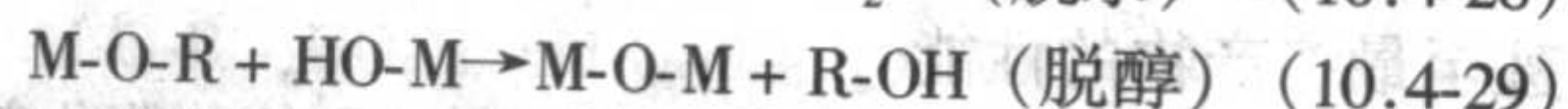
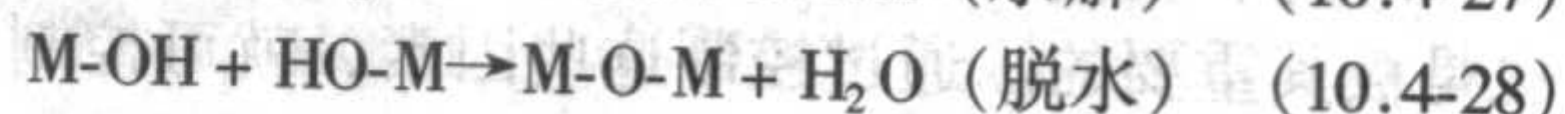
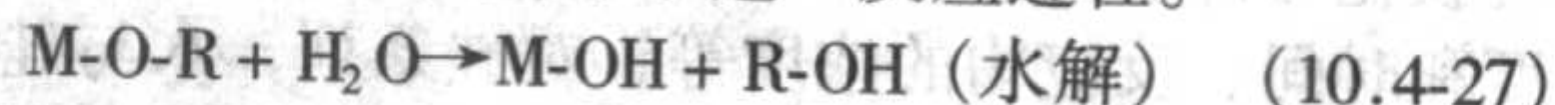
图 10.4-56 溶胶-凝胶技术的应用

广义来说, 溶胶-凝胶工艺包括醇盐水解法、胶体化学法, 两者的反应机理不一样, 将分别进行介绍。

#### (1) 醇盐水解法

醇盐水解法也称为传统的溶胶-凝胶工艺, 它包括下列工艺过程。

1) 水解缩聚 首先, 醇盐在催化剂作用下与水发生反应, 生成纳米级固体颗粒, 这些颗粒分散在溶液中形成胶状悬浮体 (colloidal suspension), 即称为溶胶。与此同时, 水解后的分子又发生相互作用, 经脱水、脱醇等缩聚反应, 逐步形成具有  $\text{M-O-M}$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Zr}, \text{Ti}$ ) 网状结构的大分子。式 (10.4-27) ~ 式 (10.4-29) 显示了这一反应过程。



从溶胶的显微结构看, 溶胶是固体或胶体在液体中的分散体, 固体或胶体粒子的大小大约在  $(10 \sim 100) \times 10^{-10} \text{ m}$ , 每个粒子大约含有  $10^3 \sim 10^9$  个原子。

2) 凝胶化 随着水解、脱水和脱醇等缩聚反应的不发生, 含  $\text{M-O-M}$  键的网络体比例越来越大, 反映在溶液的黏度增加, 最后失去流动性, 成为凝胶。凝胶是由粒子大小为  $100 \times 10^{-10} \text{ m}$  的颗粒相互聚集而成, 内含有大量的孔隙, 反应中的液体分散其中。根据反应条件, 凝胶的孔隙率有很大的变化, 如选用不同的催化剂, 孔隙率可在 1.9% ~ 70% 之间变化。凝胶中的孔有两种形式, 一种为开放孔 (open pore), 另一种是闭合孔 (close pore), 如图 10.4-57 所示。为了后续处理方便, 应尽量避免闭合孔的出现。

3) 凝胶的致密化 由前面介绍可知, 经过凝胶化之后所得到的材料是充满液体的多孔材料。为得到致密的玻璃材料, 必须进行热处理。在热处理过程中, 凝胶的结构开始变化,  $200^\circ\text{C}$  以内主要是凝胶孔内部溶剂等液体的挥发, 液体的挥发会引起凝胶收缩, 收缩的程度取决于凝胶本身孔大小及其分布和加热速度。笔者曾试验采用正硅酸乙酯 (TEOS) 水解制备石英玻璃, 在  $200^\circ\text{C}$  干燥凝胶 6 h, 凝胶的体积只有初始时的 55% 左右。继续升温, 凝胶的收缩加剧, 并且出现分子的结构重排。 $700^\circ\text{C}$  以后, 凝胶内部孔大部分消失, 存在的只是闭气孔。对于  $\text{SiO}_2$  玻璃, 在  $900 \sim 1200^\circ\text{C}$  就可得到致密的玻璃。最终得到的产物只



有初始时的34%左右。

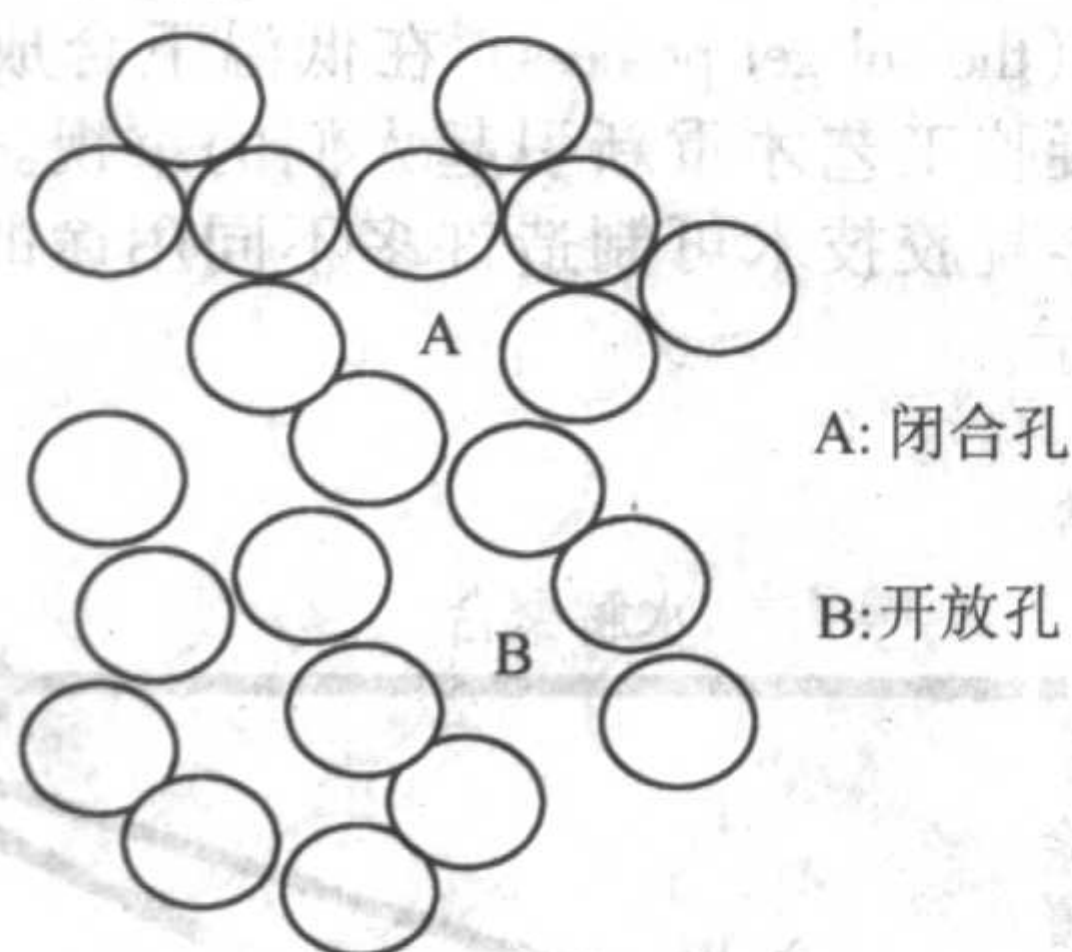


图 10.4-57 凝胶的显微结构

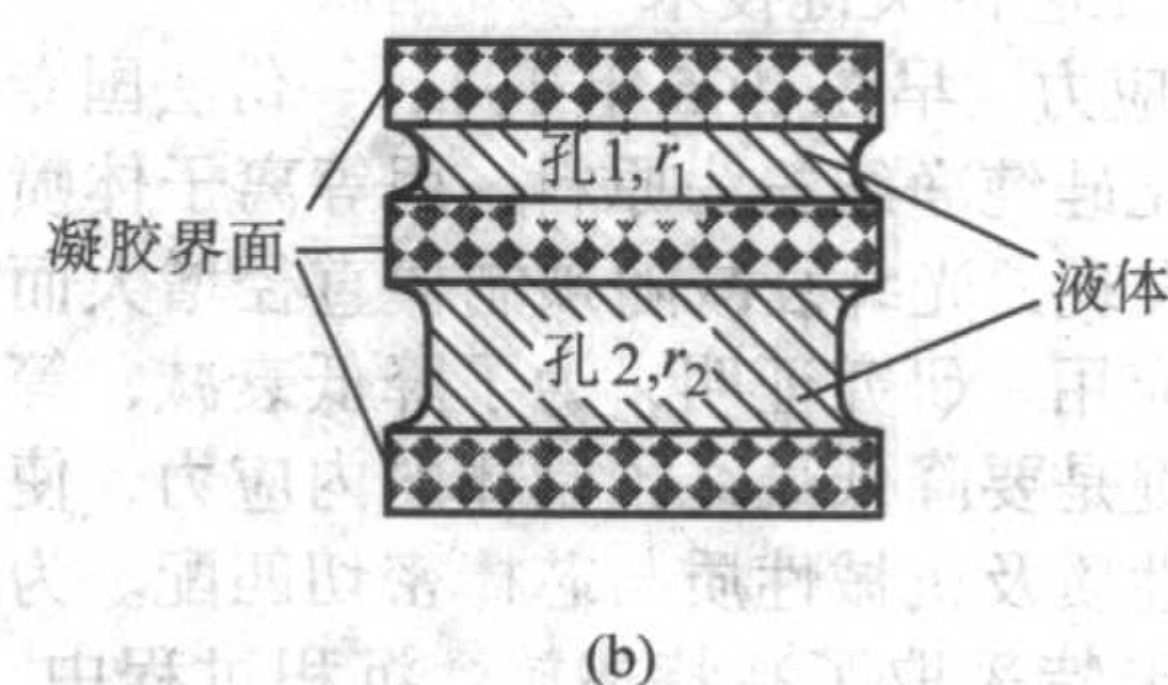
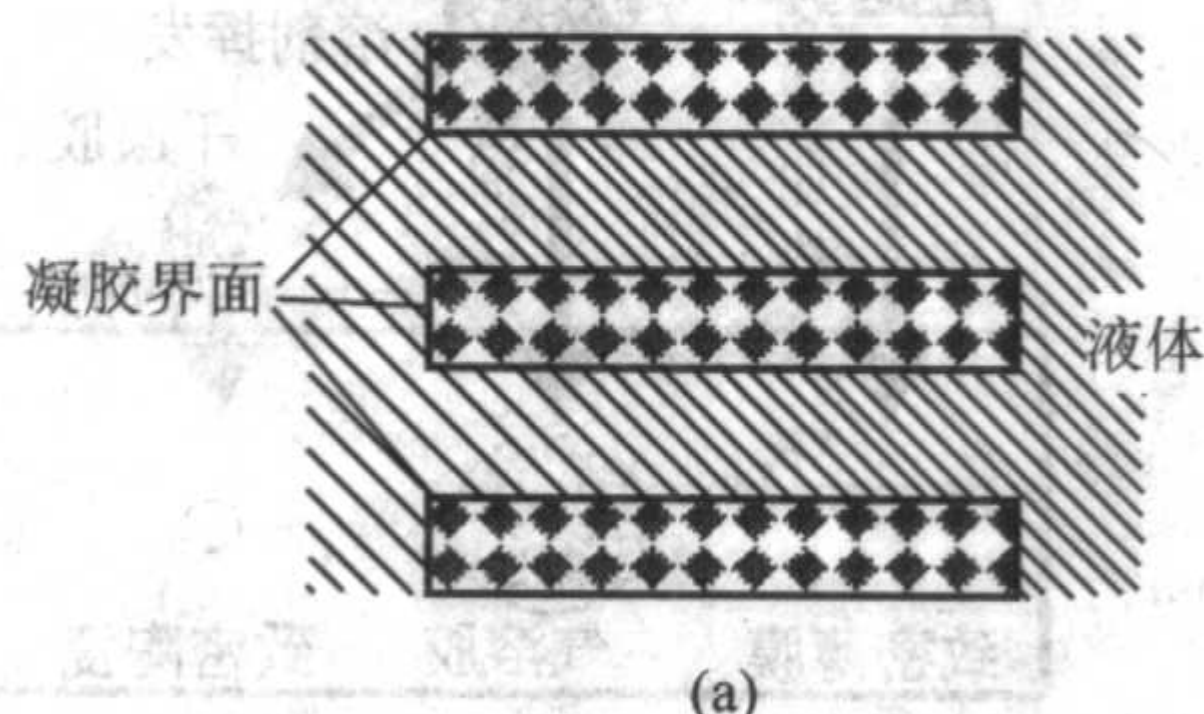


图 10.4-58 凝胶结构示意图

为防止凝胶在热处理过程中开裂，应采取以下措施：

- ① 增加老化时间增加凝胶自身的机械强度；
- ② 调节溶液配比参数和反应条件，扩大孔直径或采用表面活性剂降低表面张力以减少毛细管张力；
- ③ 在热处理过程中采用特殊技术控制溶液从孔内的挥发速度，防止不均匀收缩。

溶胶凝胶工艺在干燥过程中常采用的技术有超临界法 (hypercritical solvent evacuation)，凝胶冷冻真空干燥法，超声波法和控制干燥的化学试剂法。

4) 溶胶-凝胶工艺的影响因素 影响水解、缩聚反应和凝胶化有许多因素，如催化剂性质、溶液的 pH 值、反应温度和时间、反应物的浓度等，对硅系列，水与硅的摩尔分数也是极其重要的。通过控制这些因素，就可控制溶胶的黏度甚至最终产物的性能。

催化剂的影响 醇盐与水的反应只有在催化剂存在下才更快且反应完全。常用的催化剂有 HCl、氨水等，但也有采用醋酸、KOH、胺类、HF 等。研究表明，酸碱催化剂对醇盐的水解反应的影响是不同的。在酸性条件下，水解反应是一级反应，其反应机理如图 10.4-59 所示。

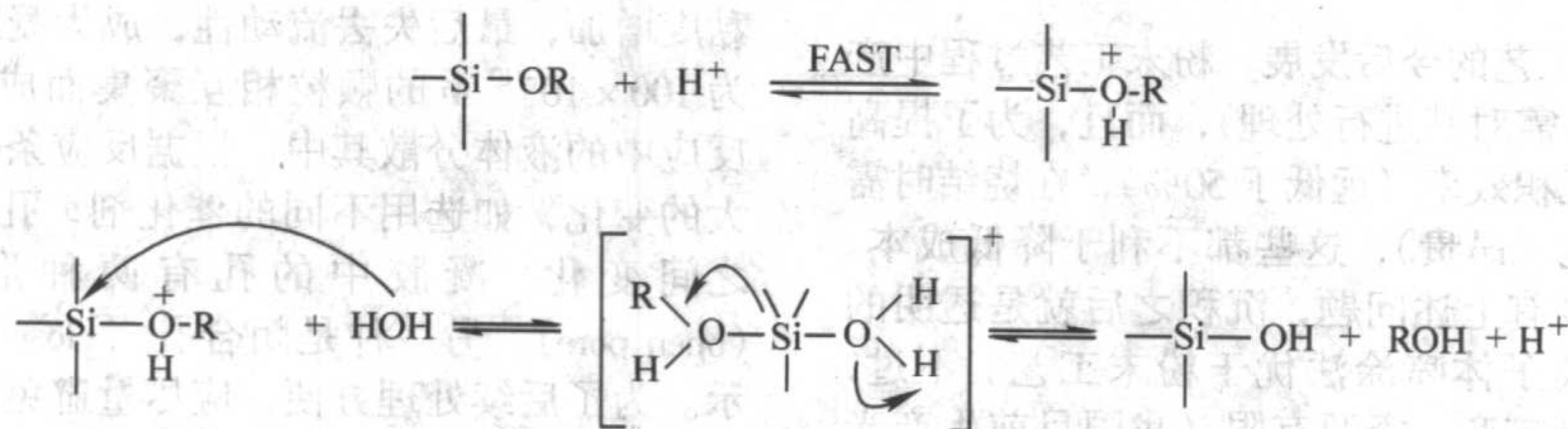


图 10.4-59 酸性条件下的水解反应机理

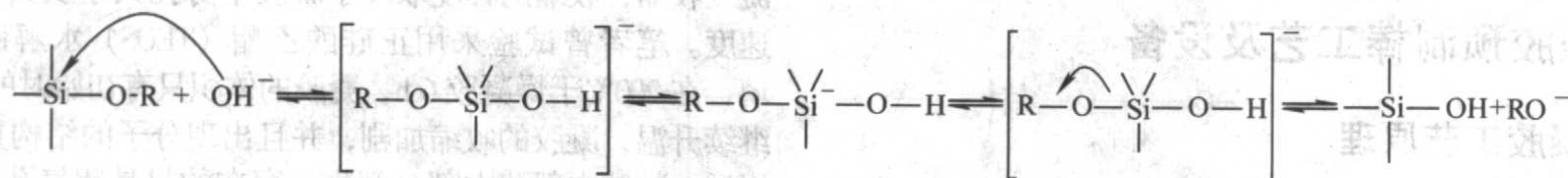


图 10.4-60 碱性条件下的水解反应机理

对制备玻璃特别是块状体玻璃 (bulk glass)，在热处理过程中重要的是要防止凝胶的开裂。凝胶开裂主要原因在于毛细管力的作用。如图 10.4-58 所示，干燥前，凝胶内的孔是均匀的，其分布见图 10.4-58a，热处理中，孔收缩，孔径变小，但由于热处理过程中，靠近外表面的孔内液体先挥发，如图 10.4-58b 所示，孔径  $r_1$  变小。根据 Kelvin 公式

$$\ln(P/P_0) = -2\gamma v / (RT r)$$

式中， $P$  是毛细管中液体的蒸气压； $P_0$  为开放环境中液体的蒸气压； $\gamma$  为液体的表面张力； $v$  是液体的摩尔体积； $T$  是绝对温度； $R$  为热力学常数。

孔径  $r_1 < r_2$ ，则有孔 1 的压力比孔 2 的小。相邻孔之间存在压力差，则使小半径孔会越来越小，大直径孔越来越大，从而形成孔结构的不均匀，最终导致开裂。

pH < 2，水解后的缩聚反应速度与溶液中  $[\text{H}^+]$  成正比，由于  $\text{SiO}_2$  在 pH < 2 时在溶液中的溶解度非常低，因此初始  $\text{SiO}_2$  颗粒就会出现聚集并逐渐形成具有完整网状结构的大颗粒，当颗粒直径大于 2 nm，颗粒直径将不会继续生长，pH 在 2~6 之间，水解后的缩聚反应速度与聚合物中  $[-\text{OH}]$  基团的浓度有关，这时，缩聚程度高的基团倾向与缩聚程度低的基团进一步缩聚，形成内部桥氧键比例高的颗粒。这就说明，在此条件下，二聚体数量会极少。但一旦存在二聚体，二聚体就会与单聚体、多聚体结合，三聚体甚至环状体就会快速形成。这些多聚体聚集在一起，形成具有链状和网状结构的颗粒，当颗粒尺寸达到 2~4 nm 时也就停止生长。

在碱性条件下，随反应物的浓度的变化会呈现不同的反应。反应物浓度增加，水解由最初的一级反应向复杂的二级反应转变。其反应机理如图 10.4-60 所示。pH > 7，缩聚反应也会出现。但与 pH 在 2~6 之间缩聚反应不同的是，此时，多聚体缩聚基团先离子化，相互排斥，如图 10.4-61 所示。通过单聚体与多聚体的结合形成大尺寸的颗粒，而不是靠颗粒之间的聚集。



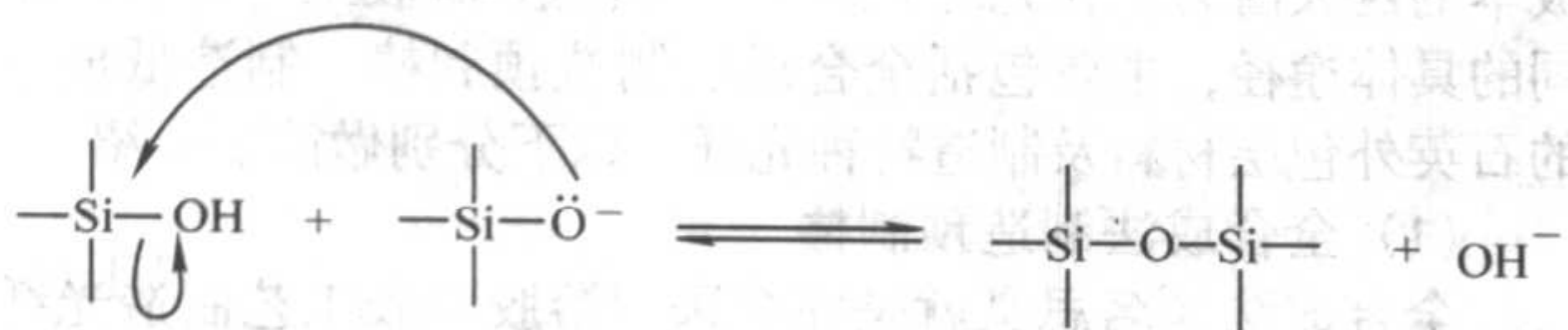
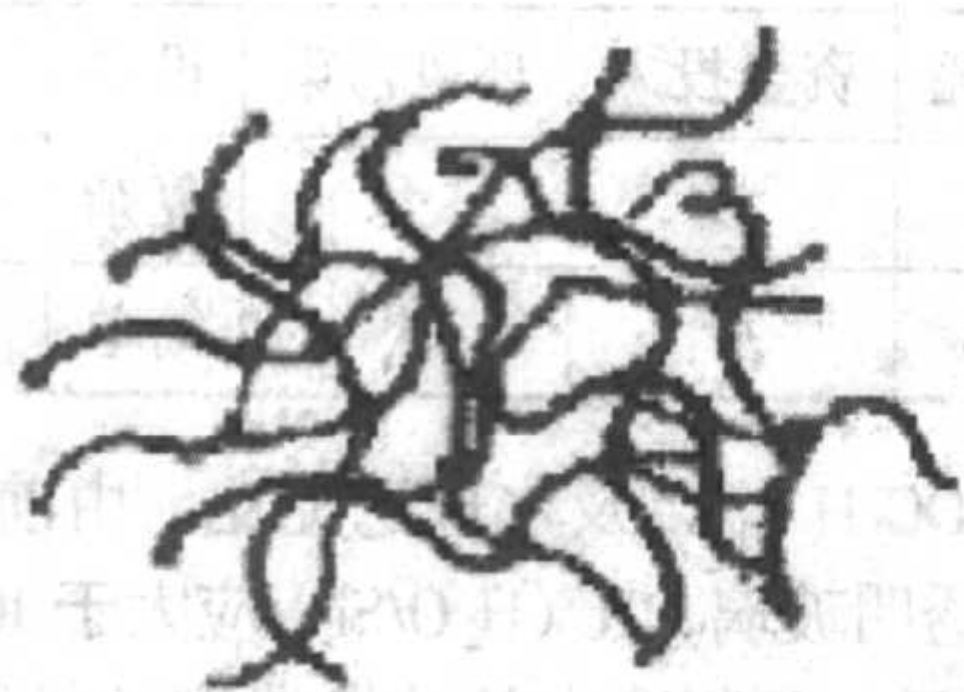


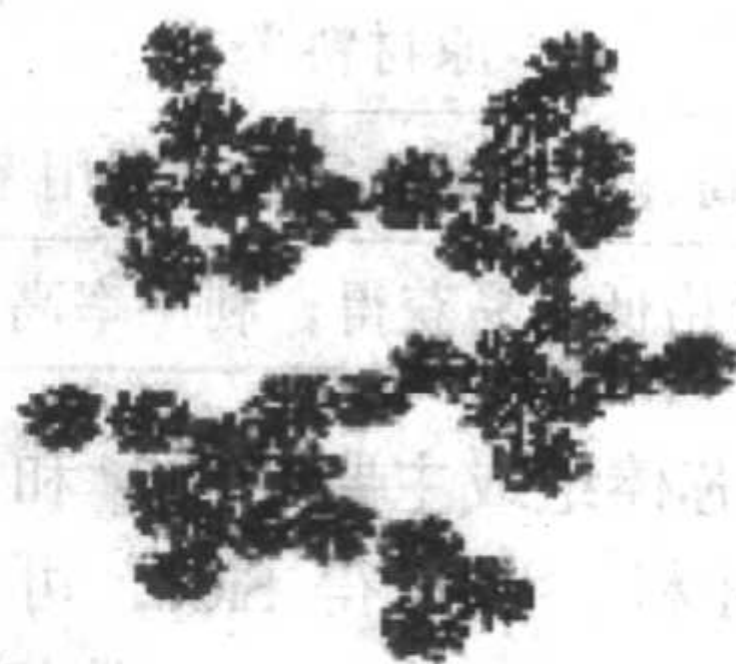
图 10.4-61 碱性条件下的缩聚反应机理

不同的催化剂除了对工艺过程产生影响外,还可以影响最终产物的显微结构。酸性条件下,产生的主要是线性或不规则的枝状聚合物,如图 10.4-62a 所示;碱性条件下,产生的主要是高度枝化的串聚体,如图 10.4-62b 所示。

$R$  是醇盐水解研究的重要参数,为得到不同性质的溶胶, $R$  可在 1~50 之间变化。 $R$  增加,开始水解速度会加快,但当  $R$  大于一定值后,将会降低水解速度。



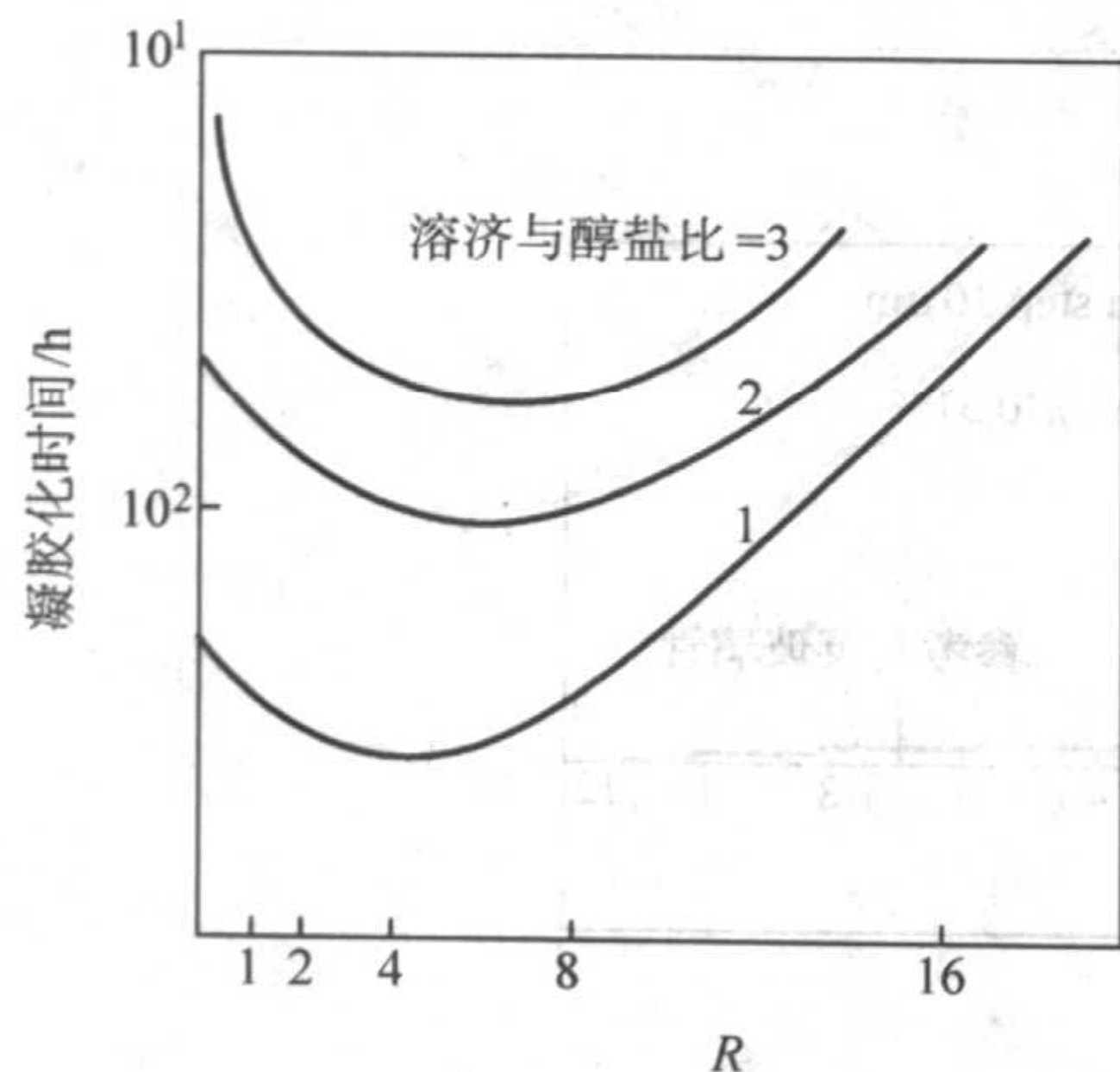
(a)



(b)

图 10.4-62 凝胶的显微结构

S. Sakka 对醇盐的水解进行了深入研究,结果表明,当  $R < 2$  时,溶胶具有纺纱性,可拉制纤维; $R > 4$  时溶胶不具纺纱性; $4 < R < 6$  时,溶胶固化后得到的是粉末状颗粒; $R > 10$  时,溶胶凝胶化后可得到块状凝胶,采用溶胶凝胶工艺制造光纤大多数选择  $R > 10$ 。 $R$  还影响溶胶的凝胶化时间,如图 10.4-63 所示。

图 10.4-63  $R$  对凝胶化时间的影响

## (2) 胶体化学法

Thomas Graham 最早在 1861 年提出胶体的概念,其定义是:直径在 1 nm~1 mm 之间的粒子均匀分散在另一种物质中而不沉淀所形成的混合物。胶体化学研究较多的是  $\text{SiO}_2$  在水中的分散所形成的混合物,与醇盐水解法不同,原材料不是醇盐,而是  $\text{SiO}_2$  微粒。通过将  $\text{SiO}_2$  微粒分散在水溶液中而形成溶胶。以  $\text{SiO}_2$  为例,由于布朗运动以及  $\text{SiO}_2$  微粒表面带电荷,使得  $\text{SiO}_2$  微粒在水中能稳定而不沉淀,从而形成  $\text{SiO}_2$  溶胶。溶胶的分散相粒子即胶体粒子,是由许多分子或原子聚集而成的,因此分散相与分散介质之间存在着相界面,形成多相体系,于是出现了大量界面现象。

溶胶的凝胶化机理与醇盐水解不同,由于  $\text{SiO}_2$  微粒依据制造方式的不同其大小及特性有区别,但在  $\text{SiO}_2$  微粒的表面,都有 OH 基团,加入一些电解质或酸、碱后, $\text{SiO}_2$  微粒表面特性被改变。如加入氨水, $\text{SiO}_2$  微粒表面负电荷被中和,通过缩聚反应,颗粒之间形成硅氧键,如图 10.4-64 所示,随着硅氧键比例增大,溶胶黏度变大,最后凝胶化成固体。

这样得到凝胶在热处理过程中也会发生收缩,但其收缩率较低。200℃ 以下凝胶收缩大约 5%~10%,200~800℃ 之间收缩大约 15%;800~1300℃ 则为 20%~30%。一般在 1500℃ 可得到透明的石英玻璃。最终得到的玻璃大约是初始凝胶的 70%~80%。

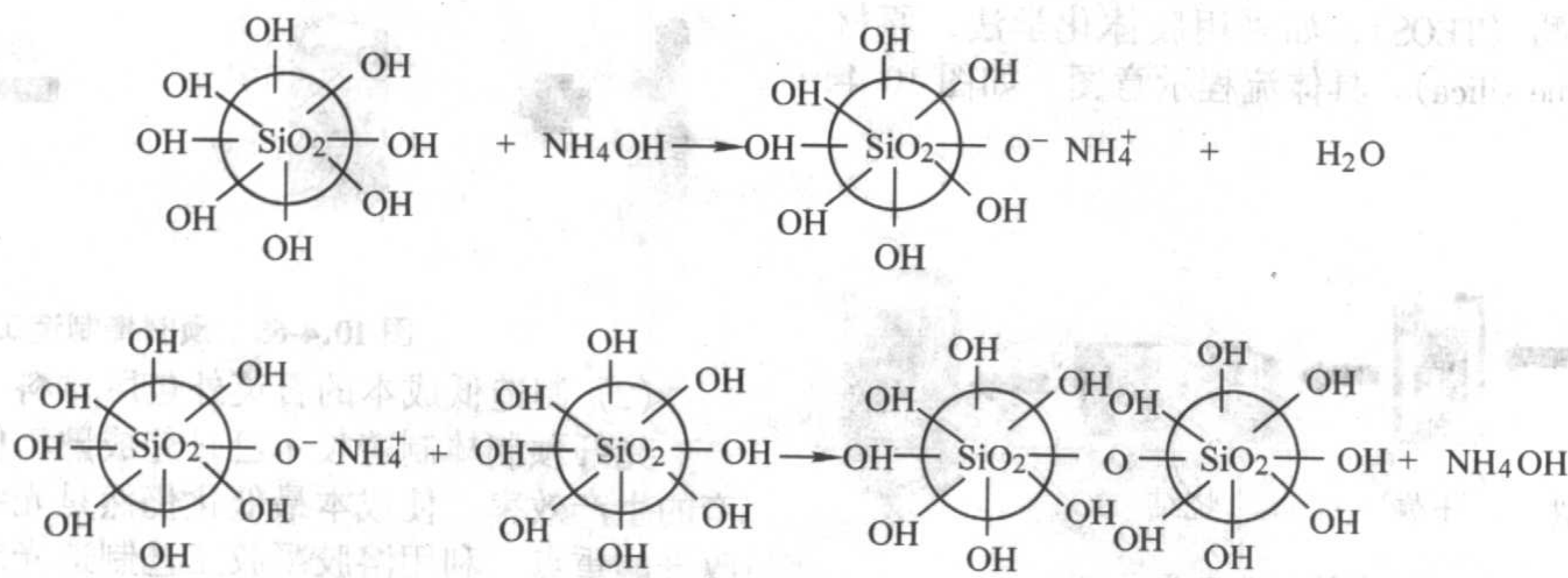


图 10.4-64 胶体化学法制造原理图

## 4.2 溶胶-凝胶工艺在光纤制造中的应用

从本质上讲,光纤实质上是掺杂的  $\text{SiO}_2$  玻璃,它需要在 1700℃ 以上的温度下制造。由于溶胶-凝胶工艺可在相对低的温度下制造玻璃材料,理论上讲,相对于常规制造工

艺,溶胶-凝胶工艺具有如下优点:

- ① 制造温度低,可节约能源;
- ② 溶液合成,可通过精确配比以达到设计的性能;
- ③ 掺杂容易,避免玻璃制备中因掺杂而引起的分相,从而达到分子级水平的均匀性;



④由于材料都是溶液，容易提纯；

⑤理论上材料利用率可达100%，制造成本相对较低。

从工业化生产角度看，和现在普遍采用的化学气相沉积工艺制造光纤技术相比，溶胶-凝胶工艺也表现出潜在的优势，表10.4-11对此作了对比。

由表10.4-11可看到，溶胶-凝胶工艺具有降低光纤制造

成本的巨大潜力。在光纤制造中采用溶胶-凝胶工艺有各种不同的具体途径，主要包括全合成法制造预制棒，制造低成本的石英外包层材料及制造特种光纤。以下分别做简要介绍。

#### (1) 全合成法制造预制棒

全合成法顾名思义就是完全采用溶胶凝胶工艺制造光纤预制棒。预制棒制造不是一次完成，而是分步制造。

表 10.4-11 溶胶-凝胶工艺与 CVD 工艺比较

|       | 原材料             | 辅助材料    | 技术人员 | 能耗 | 资金投入 | 环境污染 | 设备 | 厂房      |
|-------|-----------------|---------|------|----|------|------|----|---------|
| CVD   | 价格高，制造工艺复杂，利用率低 | 品种多、量大  | 多    | 大  | 多    | 大    | 复杂 | 要求高，占地大 |
| 溶胶-凝胶 | 价格低，易获得，利用率高    | 少量品种、量小 | 少    | 小  | 少    | 小    | 简单 | 要求低，占地小 |

1) 芯棒合成 芯棒组成主要是  $\text{SiO}_2$  和  $\text{GeO}_2$ ，为此，必须选择合适的醇盐材料。为获得  $\text{SiO}_2$ ，可选择正硅酸甲酯 (TMOS) 或正硅酸乙酯 (TEOS)， $\text{GeO}_2$  则来源于  $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 。根据设计的预制棒折射率参数推算出  $\text{SiO}_2$  和  $\text{GeO}_2$  在玻璃中的百分比，假设醇盐完全水解，100%的转化为  $\text{SiO}_2$  和  $\text{GeO}_2$ ，按下列化学方程式计算 TMOS (正硅酸甲酯) 或 TEOS (正硅酸乙

酯) 和  $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  以及水理论配比。由前述得知，为得到完整的无开裂透明玻璃， $R(\text{H}_2\text{O}/\text{Si})$  应大于10，具体工艺过程如图10.4-65所示，所制造出的芯棒典型的折射率如图10.4-66所示。

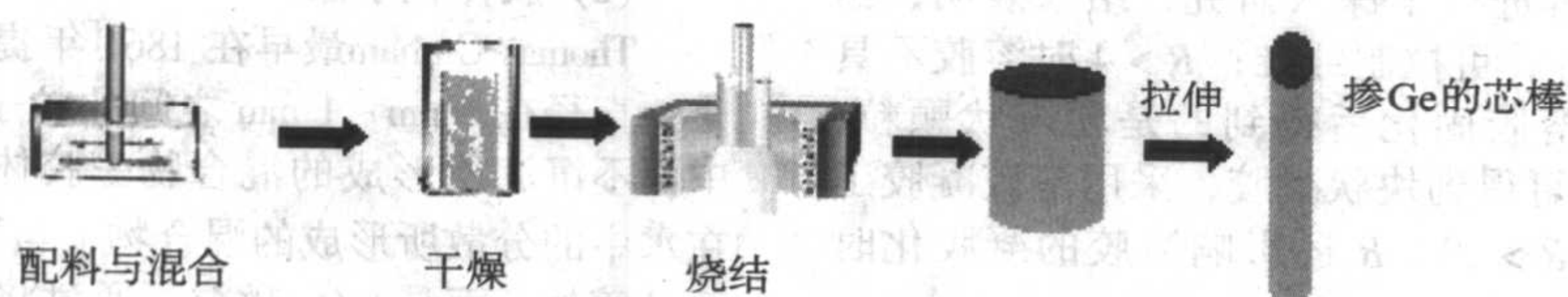
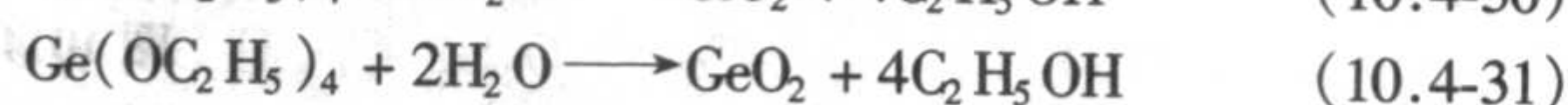
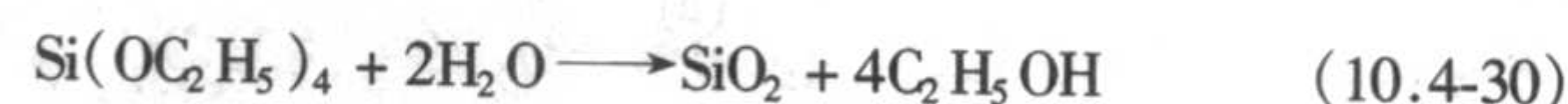


图 10.4-65 芯棒合成工艺

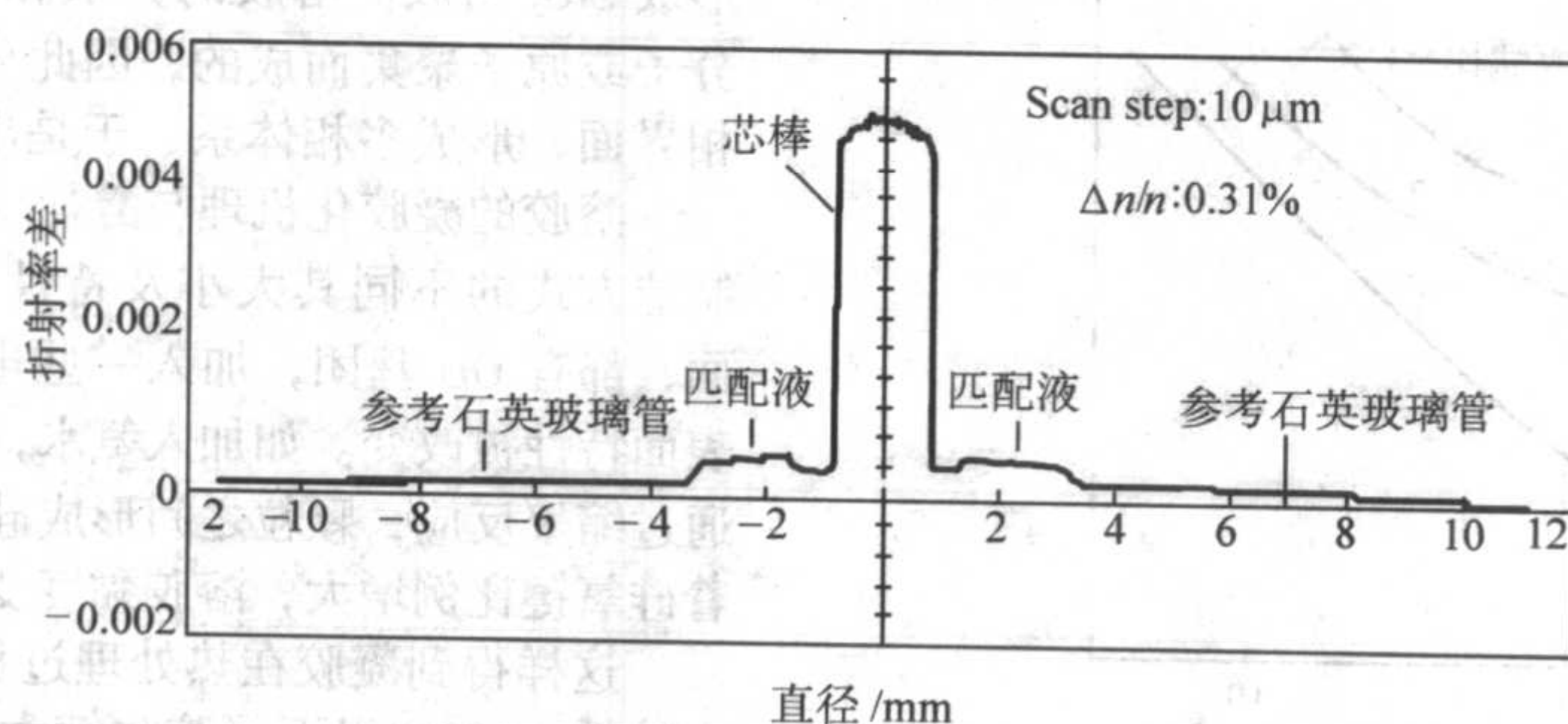


图 10.4-66 典型芯棒的折射率

2) 外套管制造 同样可采用上述方法，制造石英玻璃管。采用醇盐直接水解法，则原材料只采用正硅酸甲酯 (TMOS) 或正硅酸乙酯 (TEOS)，如采用胶体化学法，原材料主要为白炭黑 (fume silica)。具体流程示意图，如图10.4-67所示。

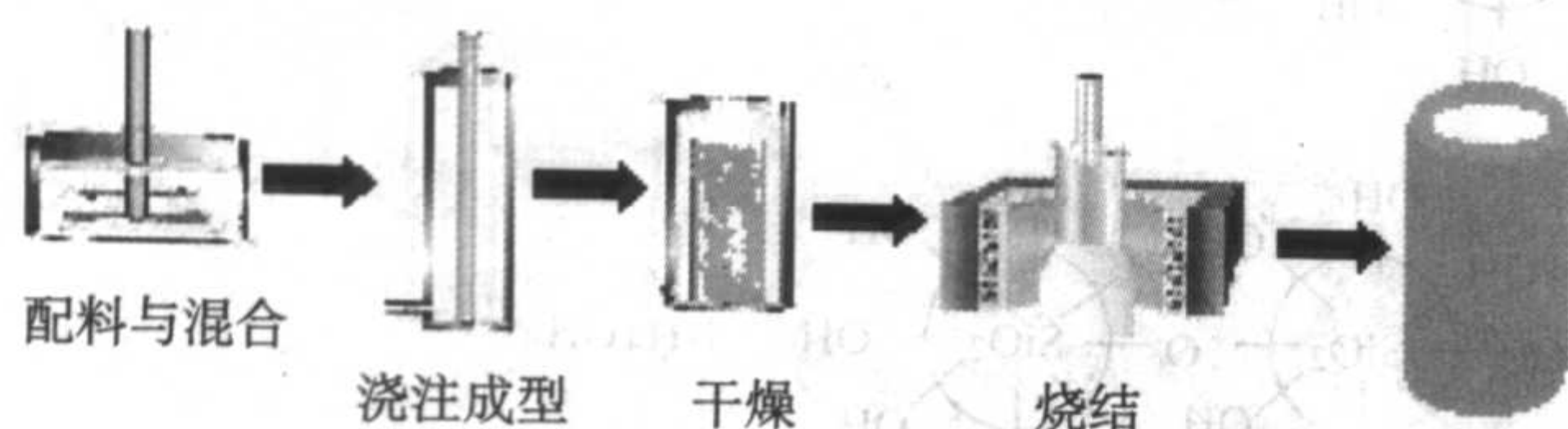


图 10.4-67 外套管制造工艺

3) 预制棒制造 采用溶胶凝胶工艺分别制造出芯棒和石英玻璃管，再利用光纤制造中常使用的套管技术就可制造出光纤预制棒，如图10.4-68所示。这一步在芯棒的折射率达到设计要求后还必须注意芯棒与石英玻璃管的尺寸匹配，有关计算方法可参考前面章节介绍。套管后可熔缩成实心棒，也可采用特殊的技术直接用于拉丝。

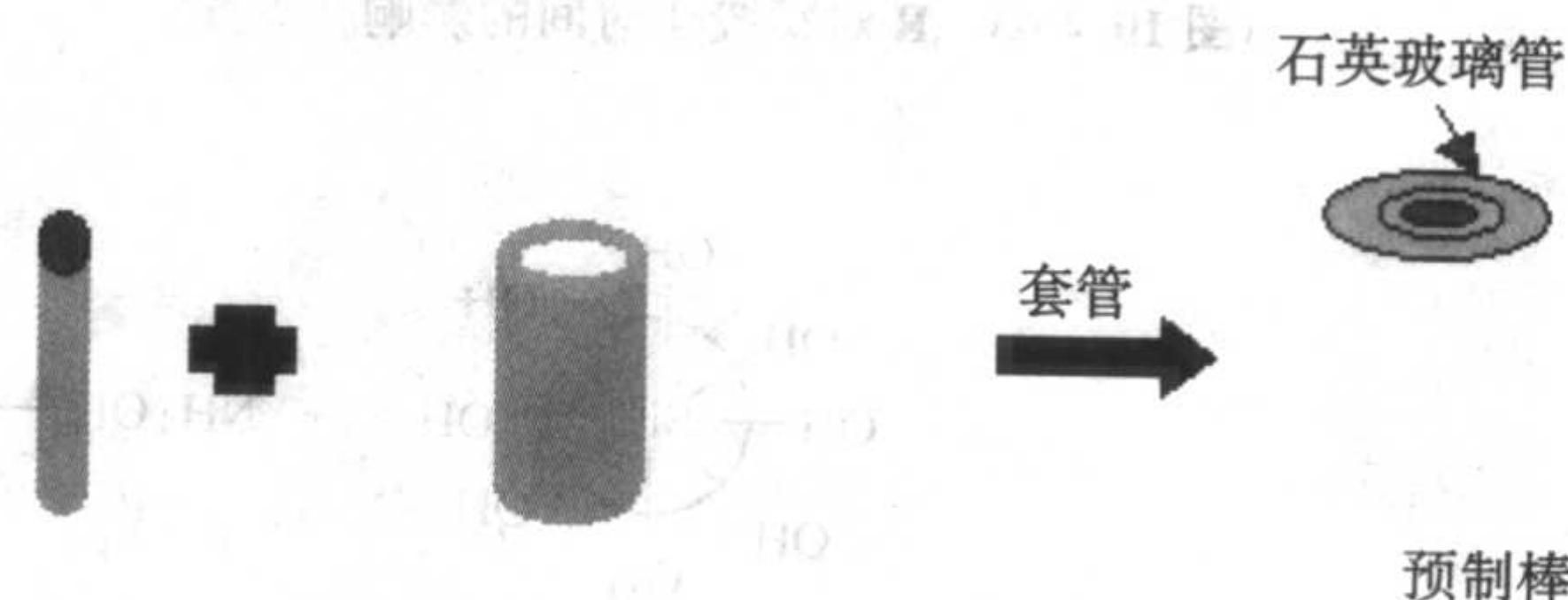


图 10.4-68 预制棒制造工艺

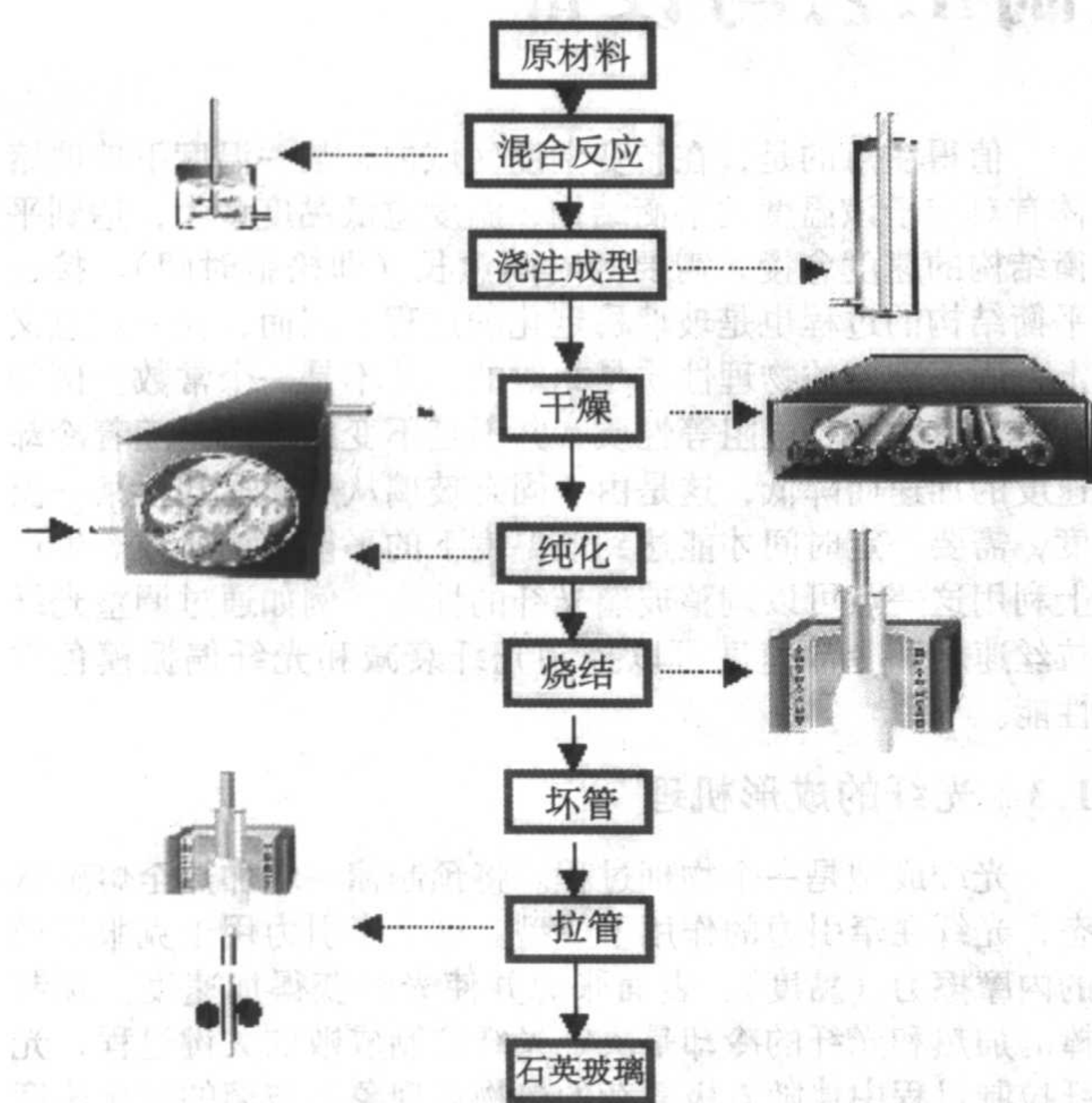
#### (2) 制造低成本的石英外包层材料

光纤预制棒制造技术已日趋成熟，但围绕着提高光纤生产的生产效率、使成本最低化仍然是光纤制造技术的研究与改进的重点。利用溶胶凝胶工艺制造光纤外包层用的石英玻璃管，可极大地降低占光纤95%的外包层成本，具体工艺示意图如图10.4-69所示。

在此制造技术中，原材料可以采用 TEOS 等醇盐，但更多地则采用白炭黑，并利用溶胶凝胶工艺低温制造的优势，掺入在高温下易挥发的成分，如含氟化合物，最终得到的石英玻璃管为含氟的，氟含量可比采用传统技术生产的石英更高，同时其纯度更优。图10.4-70显示采用溶胶凝胶工艺制



造的石英玻璃管的折射率曲线,  $\Delta n/n = -0.32\%$ 。表 10.4-12 为所制石英玻璃管与商用石英玻璃管的杂质含量对比。



10.4-69 溶胶凝胶工艺制造石英玻璃套管示意图

目前美国前 LUCENT、南韩三星公司均已采用溶胶凝胶技术制造石英外套管, 极大地降低了光纤制造成本。

### (3) 制造特种光纤

在常规的光纤制造工艺中, 掺杂浓度受到很大的限制。如用作光纤放大器的掺铒光纤, 在一定范围内, 掺铒浓度受到一定的限制。为了改善铒离子在基体玻璃的均匀性, 提高

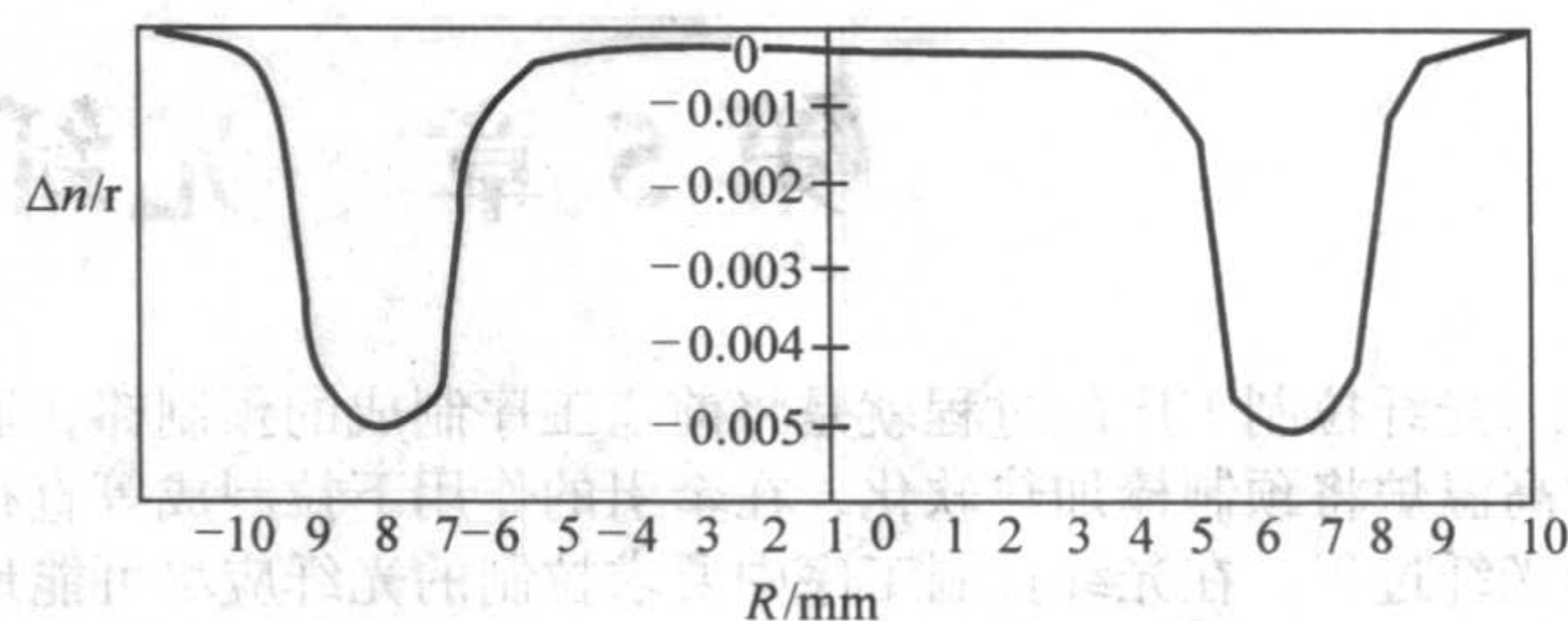


图 10.4-70 掺氟石英玻璃的折射率曲线

表 10.4-12 金属杂质含量对比  $10^{-9}$

| 金属杂质 | 商用石英玻璃管                          | 合成石英玻璃管                |
|------|----------------------------------|------------------------|
| Al   | 100                              | 73                     |
| Cr   | < 50                             | < 5                    |
| Cu   | < 60                             | < 5                    |
| Li   | < 20                             | < 5                    |
| Mg   | < 30                             | < 5                    |
| K    | < 15                             | < 50                   |
| Na   | < 15                             | < 10                   |
| Cl   | $800 \sim 2\,000 \times 10^{-6}$ | $< 150 \times 10^{-6}$ |
| OH   | $< 150 \times 10^{-6}$           | $< 20 \times 10^{-6}$  |

泵浦效应, 往往铒与铝共掺。但铝掺入后, 会引起玻璃的分相。为解决这一工艺问题, 一些研究者采用溶胶-凝胶技术。具体工艺是: 先将铒盐制成溶液, Al 以醇盐的形式引入, 如将  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  水解, 再将铒盐溶液加入溶胶中, 形成溶胶。将溶胶倒入已经采用 MCVD 等工艺沉积了包层和部分芯层的反应管中, 均匀地浸泡一段时间, 倒出溶胶, 再以 MCVD 工艺处理, 直到达到设计要求。最后熔缩成预制棒, 拉制成光纤。这样得到的掺铒光纤掺杂浓度提高, 泵浦效率明显改善。

编写: 唐仁杰 (烽火通信科技股份有限公司)  
王淑斌 (烽火通信科技股份有限公司)  
严勇虎 (烽火通信科技股份有限公司)  
邓都才 (烽火通信科技股份有限公司)  
戚卫 (烽火通信科技股份有限公司)  
李斌 (烽火通信科技股份有限公司)  
魏忠诚 (武汉邮电科学研究院)



## 第5章 光纤拉制工艺与设备

光纤拉制工序的过程就是将前道工序制成的预制棒，通过高温炉将预制棒加热软化，在牵引的作用下拉制成等直径的光纤过程。在光纤拉制工序中要求拉制的光纤应尽可能地保持预制棒的波导结构不变；光纤的直径稳定在一定的范围内；光纤保持有足够的原始强度，以适应后续工序的加工要求；并尽可能地减少由拉丝工序对光纤引入的附加损耗。为了达到这些目的，首先要对玻璃的基本性质有所了解，以便在拉丝工序中采取一些必要的措施。

### 1 光纤成形机理及拉制工艺

#### 1.1 玻璃的特性

玻璃（玻璃态）是一种结构类似于液体和固体之间的物质存在状态，其一般由熔体冷却、黏度逐渐增大而获得。玻璃的宏观特性表现类似固体，但其内部的微观结构则呈近程有序、远程无序，因而又有些像液体。因为玻璃具有优秀的物理和化学性能，以及良好加工性能（如可以制成平板窗玻璃、瓶罐器皿、玻璃纤维等）。在玻璃性能和成型机理的研究中，人们发现，任何组成的玻璃都呈现出下述四个共性。

①各向同性 玻璃体的任何方向具有相同性质。这点与液体有类似性。必须指出，玻璃中存在内应力时，结构均匀性就遭受破坏，玻璃就显示出各向异性，例如光纤的偏振模色散就是由光纤的内应力引起的双折射现象造成的。

②介稳性 从热力学的观点看，玻璃态是不稳定的，但从动力学的观点看，它又是稳定的，因为在常温下，转变为晶态的概率十分小，所以玻璃处于介稳状态。

③连续可变性 玻璃的成分在一定范围内，可以连续变化，与此相应，性质也随之连续变化。在大部分情况下，玻璃的一些物理性质是玻璃中所含各氧化物特定的部分性质之和。利用玻璃性质的加和性可以计算已知成分玻璃的性质。光纤预制棒的制作正是以这一性质为基础的。

④连续和渐变性质 当玻璃在固态和熔融态间可逆转化时，其物理化学性质的变化是连续的和渐变的。当熔体向固态玻璃转化时，凝固过程在较宽广的范围内完成。随着温度的逐渐下降，熔体的黏度越来越大，最后形成固态玻璃，但始终没有新的晶相出现。从熔体向固态玻璃过渡的温度范围决定于玻璃的成分，一般波动在几十至几百度内，因而玻璃并没有固定的熔点，而只有一个软化温度范围。在软化温度范围内，玻璃由塑性变形转入弹性变形。光纤的拉制正是利用了玻璃的这一性质。

#### 1.2 玻璃的转变

玻璃可以看作是介于液体与晶体间的特殊状态。玻璃从熔融态冷凝转变成固态的过程中结构不断重新组合和调整，具有链状或三维空间结构的原子团相互间进一步聚合，即玻璃内有序区域较同组成的熔体内有进一步的扩展（但还远远不足以形成新的晶相）。

任何熔体转化为固态玻璃是带有动力学条件的。冷却速率愈快，冷却后，固态玻璃的结构愈接近高温时熔体的结构。同组成的玻璃可以根据形成条件不同而具有相应的结构和性质。两种不同热历史的玻璃（退火与淬火）的热谱有明显的差别：不仅热效应产生的温度范围，而且热效应的强度也有很大差别。至于差别的大小主要取决于冷却速度，后者决定玻璃究竟在多大程度上继承了熔体的结构。

值得注意的是，在转变温度区域内，某一温度下玻璃熔体有对应于该温度的平衡结构，温度愈低黏度愈大，达到平衡结构的速度愈慢，需要的时间愈长（即松弛时间）。接近平衡结构的过程也是玻璃稳定化的过程。因而，在一定意义上，固态玻璃的物理性质是相对的，并不是一个常数。例如密度、折射率、电阻等性质，并不是不变的，而是随着冷却速度的加速而降低，这是由于固态玻璃从熔体冷却至某一温度，需要一定时间才能达到该温度下的平衡结构所致。生产上利用这一点可以调整玻璃光纤的性质，例如通过调整光纤拉丝速度和冷却速度可以控制光纤衰减和光纤偏振模色散性能。

#### 1.3 光纤的成形机理

光纤成型是一个物理过程。将预制棒一端加热至熔融状态，光纤在牵引力的作用下成型。这个牵引力用于克服玻璃的内摩擦力（黏度）、表面张力并使光纤获得加速度。预制棒的加热和光纤的冷却是决定光纤拉制成败的关键过程，光纤拉制过程中伴随着极复杂的热物理现象。玻璃的硬化速度是一个影响光纤性能的关键因素。硬化速度除与石英玻璃本身的温度—黏度关系有关外，还取决于冷却速度。影响冷却速度的因素很多，有玻璃的容量、表面积、热容、透热性能、玻璃表面的辐射能力以及所接触的环境。这里主要关注的是接触的环境，在光纤的成形过程中为其创造一个合适的冷却环境是必要的。

#### 1.4 光纤拉制工艺过程

将光纤预制棒接好尾棒的一端垂直夹持在馈送机构上，预制棒另一端送入加热炉中，加热到2000℃左右，使端部熔融，然后被拉成光纤。光纤通过冷却管、涂覆、固化装置后由牵引轮将光纤经过“舞蹈轮”送到收线轮上。光纤预制棒连续缓慢地下降到加热区，光纤的直径则由可下式确定

$$d^2 l = D^2 L \quad (10.5-1)$$

式中， $D$ 和 $d$ 分别为预制棒和光纤的直径； $L$ 和 $l$ 分别为送棒速度和拉丝线速。

式(10.5-1)中 $d$ 为裸光纤的直径，它是一个定数； $l$ 为拉丝的工艺速度，一般也是一个定数； $D$ 为预制棒直径，每棒一值，但在一个标称值附近波动； $L$ 为预制棒的送棒速度，由式(10.5-1)计算得到。通常拉丝过程中送棒机构就以恒定的速度送棒，在预制棒较粗、较长时也由厂家根据拉丝速度的变化来微调送棒的速度，以便更精确地控制裸纤直径。

为保证裸纤的直径均匀一般都用激光测径仪进行监测，偏差信号送入牵引轮的控制电路，通过控制电路的运算，输出按PID（比例、积分、微分）规律变化的调整电压来微调牵引轮的转速，使光纤的直径控制在预定的范围内。由于测到的丝径已经定型无法改变，因此丝径的控制是一种趋势控制，一般只用PI（比例、积分）参数来控制。

高温炉的控制一般都是通过控制加热功率来控制，由于反馈信号取自不同的对象而有恒温控制、恒功率（恒压、恒流）控制或恒张力控制。前两种方式只能间接反映预制棒上获得的温度，后一种方法真实地反映了预制棒的温度，能获得一致性很好的光纤。

在石英玻璃光纤拉丝过程中形成了大量的新生表面，在光纤表面的微裂纹尚未受空气中水分等的影响而扩大，就迅



速地进行涂覆来保护光纤表面。通常涂层都采用两次涂覆。内层选用折射率比石英玻璃偏大且弹性模量较低（只有几百兆帕）的聚合物涂层，用来吸收透过包层的多余的光并保护光纤表面的损伤，在使用中起到缓冲外界应力作用；该层的厚度越厚，抗缓冲作用越大。外层较硬，弹性模量较高（可达几万兆帕），有利于防止磨损并提供强度。

同时相应的涂覆工艺分为湿—湿涂覆和湿—干—湿涂覆。一般高速拉丝时都采用压力涂覆器以减少光纤与涂料间的剪切力来保证涂覆质量，在大规模生产中为保证生产的连续性，每道涂覆都采用一主一备两个料罐，两个料罐的连接方式一般有两种，串联（一主一备）和并联（互为主、备）。通过主罐的液位或重量传感器决定加料或转换时机，在加料或转换过程中一定要注意压力变化引起的断料和产生气泡的问题。

影响涂层厚度的因素很多，如模口孔径、涂覆压力、涂料温度（黏度）、纤温以及拉丝速度等。实际生产中因涂覆压力对厚度影响不大，涂料温度滞后太大，纤温难测而拉丝速度受裸纤直径控制，因而通常只能靠模口孔径来控制涂覆厚度。对于生产过程中某些因素变化而引起的厚度波动无法进行补偿。但随着拉丝技术的发展，有些生产厂家已能通过控制某些工艺参数来控制第一道涂层的厚度，使第一道涂层的厚度在 $\pm 2 \mu\text{m}$ 内波动。

拉丝最后一道工序是卷绕。随生产规模越来越大，单棒可拉长度也越来越长，目前可达1 000 km左右。对于长纤的卷绕，有大卷装和自动换筒两种方式。大卷装要注意的是排丝结构，为防止垮塌一般采取梯形结构，排距决定了梯形的角度是需要认真选择的。自动换筒的技术关键是纤头的捕获。对于高速拉丝的卷绕来说，最重要的还是要防止纤头的抽打。

## 2 光纤拉制过程对光纤性能的影响

光纤拉制过程对光纤性能的影响十分大。特别是随着40 Gbit/s高速通信系统和光纤带光缆的出现，使得人们对光纤的偏振模色散和光纤翘曲度的要求更加严格。众所周知，拉制过程对光纤性能的影响主要发生在光纤成形和预涂覆这两个阶段。这两个阶段对光纤性能的影响是不一样的。现分述如下。

### 2.1 光纤成形阶段对性能的影响

光纤成形阶段包括预制棒在高温炉中的熔融、在牵引的作用下形成颈缩直至形成纤维以及对光纤的冷却。在熔融时对光纤的强度影响较大，因在炉内发热元件对预制棒加热时都会有细小的颗粒崩出（特别是加热电流发生变化时），如炉内的保护气流在预制棒的熔融段发生紊流则崩出的颗粒就有可能黏在棒的表面而形成薄弱点。

拉丝过程中引入光纤的附加衰减大致有三种类型：与波长有关的附加衰减；与波长无关的永久附加衰减；随着时间推移能够自行消除的附加衰减。对这三种类型的衰减详细讨论如下。

#### (1) 与波长有关的附加衰减

众所周知，预制棒由芯、包层、外皮三种玻璃构成，因其所含的三种玻璃成分的不同，故在预制棒结构上就存在一定的应力。在光纤的拉制过程中，在熔融时预制棒结构应力可以起到释放作用，但预制棒在加热区内相同的温度下，芯、包层、外皮的黏度不同，致使拉出的光纤在芯、包层、外皮之间仍残留着一定的应力。这些残留应力会使玻璃结构中的Si—O键断裂，从而造成与波长密切相关的附加衰减，衰减的峰值大约在 $0.5 \sim 0.6 \mu\text{m}$ 之间。

把预制棒拉成光纤，芯、包层、外皮之间的残留应力虽

然不可避免，但经研究发现，只有光纤的纤芯承受拉伸应力时，才出现与波长有关的附加衰减；而纤芯承受收缩应力时，不会给光纤引入与波长有关的附加衰减。所以，如果要降低或消除拉丝过程中给光纤引入的这部分与波长有关的附加衰减，重要的是在拉丝过程中减少或消除光纤芯、包层、外皮之间的残留应力，或者控制拉丝工艺参数，即适当地选择好拉制时高温炉的工作温度、拉丝速度和光纤的冷却速度。

#### (2) 与波长无关的永久附加衰减

拉丝过程给光纤引入的与波长无关的永久附加衰减主要是由波导界面损伤造成的散射衰减。这一附加衰减是由于拉丝过程中损伤了波导界面而造成的，它对单模光纤的影响远比对多模光纤的严重。

降低以至消除拉丝过程中引入光纤与波长无关的永久附加衰减的工艺措施主要有两种：一是降低光纤外径短周期的急促波动和瞬间突变，提高光纤外径几何尺寸的精度；二是使用合适的拉丝张力。

光纤外径的短时波动会造成光纤波导界面严重起伏和微弯，从而增加散射，造成衰减。实践证明，只要多模光纤外径波动起伏小于 $\pm 2.5 \mu\text{m}$ ，则由其形成的衰减将接近于零；对于单模光纤，由于其芯细，芯包折射率差小，其外径波动浮动要控制在 $\pm 1 \mu\text{m}$ 以内。具体的控制工艺有：针对不同粗细的棒选择合适的发热体，保持炉工作温度稳定或只有极小短时波动，控制好炉内气流等。

在光纤拉制时，使用最佳拉丝张力也是降低与波长无关的永久附加衰减的关键。拉丝时若使用的张力太低，则光纤衰减明显增加；若张力过高，则不但衰减大，而且强度也差。拉丝张力是由高温炉工作温度和拉丝速度决定的。若温度不变，则拉丝速度越高，张力越大；若速度不变，则工作温度越高，张力越小。合理调整工作温度与拉丝速度可以取得合适的拉丝张力。在 $0.8 \mu\text{m}$ 附近，两种速度拉出的光纤的衰减几乎相同。而在 $0.9 \mu\text{m}$ 附近，随着拉丝速度的升高， $\text{OH}^-$ 离子吸收衰减峰会有所降低。这是因为在高速拉丝时，送料速度相应加快，从预制棒到光纤这个变化过程缩短了， $\text{OH}^-$ 离子从外皮穿过包层向芯子扩散的数量也减少了。因此，高速拉丝对降低水峰有利。但在短波长段 $0.6 \mu\text{m}$ 附近，随着拉丝速度提高，衰减明显增大。

#### (3) 随时间推移能自行消失的附加衰减

光纤中出现随时间推移能自行消失的附加衰减是不常见的，造成的原因多半是随机的。主要原因如下。

①如上所述，光纤中有残留应力，有一部分应力能随时间的推移逐渐放松，消失，附加衰减也就减少了。

②使用高模量预涂敷材料时，若固化炉的功率过高，固化时涂层收缩过量，会造成光纤沿轴向密集的微弯曲，加大了光纤散射。涂层收缩过量，内存应力大；应力促使大量排列不规则的分子逐步定向，内应力也逐渐放松。这样造成的附加衰减会逐渐消失。

③收绕光纤用的滚筒表面不平，收绕使用张力又大，这会使光纤产生微弯。测得的附加衰减也大，光纤放置一段时间后，衰减就会明显降低。

### 2.2 涂覆阶段对性能的影响

在光纤上，涂覆涂层的目的是保护裸光纤的原始强度，使大量的新生表面不同外界尘埃粒子接触，这些粒子能明显地降低光纤的强度。涂层还能防止外界的水分浸蚀光纤，避免损耗增大。涂层除了能提供强度保护外，它还能缓解在各种环境中对光纤产生的侧压力，防止应力集中，为光纤提供微弯保护。

一般来说，影响涂覆质量的因素主要有以下几方面。



1) 涂料 涂料本身性能会影响光纤涂覆的稳定性、生产速度、光纤表面粗糙度。涂料的黏度会影响拉丝生产时在涂覆模具中的流动性,与涂覆质量密切相关,因此应选用一种高品质的涂料,在适当的温度和速度下进行生产,以保证生产过程中不会出现因涂料本身的原因而产生的涂覆不均匀,甚至断流的现象。

光纤的外观对其质量也有较大的影响,光纤表面的光洁度也是和涂料的流动性有很大关系的,光纤表面粗糙度的提高有助于减小光纤在收线时产生的附加衰减;而光纤的颜色则是和涂料的成分有很大的关系,涂料中光引发剂量的多少直接影响到光纤颜色的稳定性,过量的光引发剂在涂层的固化过程中不能完全消耗,受光和热的作用下会进行分解,而光引发剂不足则会引起涂层固化不完全,同样会使光纤发黏变黄。当然,光纤涂层的固化过程也对其颜色有影响,过固化就会使其颜色变黄。

涂层的固化度:如固化度不足,则会影响光纤的衰减、外观及后续工序的使用;如固化过度,则可能会引起光纤涂层降解。现在光纤工业中常用的紫外光固化涂料是通过紫外光的辐照,使涂料中光引发剂分解产生自由基,从而引发丙烯酸树脂的链式反应,整个反应在不到1 ms的时间内完成。涂层固化好坏与涂料本身有很大的关系,它决定了此种类型的涂料是否适合高速拉丝生产。

另外,还有涂料以外的影响固化的因素:固化区域内UV光强度影响到自由基产生的数量;氧气的阻聚作用。光纤涂层的表面固化度可以通过红外光谱仪来测定,根据固化度的测量结果来对生产工艺进行调整。使用专用涂料可在高速生产时使涂层得到很好的固化。在生产中,可以对紫外灯光强度的测量结果与涂层的固化度进行对照分析,由此判断紫外光强度充足与否。另外紫外灯的定期维护;紫外灯石英管中氮气里氧气含量的测定,紫外灯进气方式的优化也是影响固化度的重要因素。

2) 工艺 光纤的涂覆是通过涂覆模具来进行的,因此它对涂层质量的影响也是非常大的。无论何种涂覆方式,对涂覆模具的加工精度和装配精度要求都是非常高的,我们知道在涂覆过程中由于光纤与涂料之间摩擦力的存在,与光纤接触的涂料会随光纤向下运动,在下模口多余的涂料沿模具壁上升而形成涡流,并作用于光纤将光纤保持在涡流的中心。如果涂料形成的涡流中心与涂覆模具的中心不重合就会影响涂覆的同心度。为了形成稳定的涡流,下模孔的形状以及与涂覆杯之间的过渡曲线也是很讲究的,否则会产生局部的回流。

光纤涂层的涂覆方式一般分为单涂覆(wet on wet)与双涂覆(wet on dry),但它们本质上没有区别。单涂覆可以节约较大的空间,使拉丝塔总体高度下降,同时,如果模具调节得好,生产出来的光纤同心度会很好,但是模具使用前的调节非常重要,需要比较高的技能和技巧。双涂覆则不需要对模具进行精确调节,使用前的准备工作相对简单,但是因为是分开进行涂覆,这种情况下占用了较多的拉丝塔空间,拉丝塔相对要高一些。不管是哪一种涂覆方式,只要工艺参数得当,操作正确,都可以得到高涂覆质量的光纤。

拉丝生产中,涂覆模具的清洁也非常重要。如果涂覆模具出口不清洁,会影响出口模的形状,不圆的出口模会使涂覆不稳定,生产出的光纤涂层不圆度增大,同心度变差,或是涂层表面不光滑。对于内涂覆模来说,出口模或导模的不清洁还增加了裸光纤与异物接触的机会,有可能会大幅度影响光纤的强度。模具上的异物主要是上次拉丝生产后未清洁的涂料,或是涂料固化过程中的挥发物形成的致密壳状物,生产过程中还可能其他的外界物质进入到模具之中。因此,每次生产之前,涂覆模具必须进行全面的清洗。

涂层内的气泡也是影响涂覆质量的因素之一。模具内的空气的来源主要是由高速运动的光纤带入,其次是涂料输送系统中空气未排尽(包括输送管道、涂料过滤器以及涂覆模具)。对于输送系统中的空气只要建立必要的操作程序,严格按操作程序操作即可。光纤带入的空气过多,会使模具内的涡流过深,光纤与涂料的接触面过小而出现涂覆不稳定的现象。现许多厂家都在涂覆模具入口充以大分子度量的气体来阻止空气进入模具,保证涂覆质量。

不良涂覆对光纤性能的影响主要是微弯损耗、强度和影响到下一道工序的加工。

### 3 拉制工艺对设备的要求

#### 3.1 拉丝设备组成及其功能

拉丝设备的主要组成部分如下(见图10.5-1)

1) 拉丝塔架 支撑在钢结构基础上的塔架经由地脚螺栓与刚性地基相连而达到绝对安全,并设置隔离垫以防止塔受到外力引起的震颤。塔架结构呈双面安装,由多组具有精密端面的刚性箱体部件上下连接组合而成,其上沿垂直方向安装两排加工有安装钻孔和螺孔的安装板,用以固定诸如高温炉、固化炉、测径仪等必须的设备内容。

2) 预制棒送进装置

① 送进装置 包括垂直安装精密滚珠丝杠、滚动导轨、带有预制棒夹头的悬臂载台组成。载台由交流伺服电动机与丝杠驱动,电动机带有编码器和位置控制,提供足够的速度控制范围以保证拉丝工艺精密进给的快—慢速要求。控制功能可实现拉丝部位进入高温炉热区自动停机、可用的预制棒长度存储,以及在显示器上显示剩余棒长,拉制终了有声、光报警。

② 光纤自动对中装置 预制棒的夹持装置安装在两台水冷步进电动机驱动的滑台上,滑台的运动精度由高精度直线轴承和滚珠丝杠保证,来自测径仪的光纤位置信息控制步进电动机自动实现光纤对中运动,测径仪无光纤位置信号时,滑台靠与滚珠丝杠相连的多圈电位器给出的信号对中。

3) 高温炉与丝径控制装置

① 高温炉 加热元件多用高纯度石墨制成。可以是电阻炉亦可以是感应炉,都能得到良好的拉丝效果。

② 丝径控制装置 拉丝炉部件的光纤直径监控器采用成熟商用激光扫描直径探测仪,伺服控制牵引速度和光线位置(即用于光纤自动定心的X—Y向步进电动机)。

4) 光纤冷却装置 该装置用氮气对光纤提供强制冷却,由数米长的管状冷却室组成,用质量流量计来计量冷却气的流量。

为了避免在开始时由于静电而引起光纤黏在冷却管壁上的问题,管子可沿垂直向分开,并能用遥控气动推力使其开合。随管子的张开,纤即可方便引出,并能检查和清洁管孔。管子随线速度的增加而闭合,而且足够的光纤张力能预防光纤与冷却管之间的接触。冷却管的开孔特性使得孔的大小比采用其他方法开孔来得要小,因而提高了效率,降低了无论在任何拉丝速度下所用冷却气体的费用。

气体的引入,经由扩散缓冲板来预防气体直接冲击光纤而引起振动。每个气体室的入口与出口采用尺寸可互换的孔径片,气体开关由远在PLC控制下面的电磁阀来控制。系统由一个高纯度过滤器和一个流量计所组成。

也有的厂家冷却管采用整体管道焊接而成,在管中心增加特殊装置来防静电的影响。

5) 张力监控仪 在线测量裸光纤的张力有接触和非接触两种形式,非接触式避免了对光纤表面和强度的损伤。在光纤张力连续监控过程中,确保最佳水平。



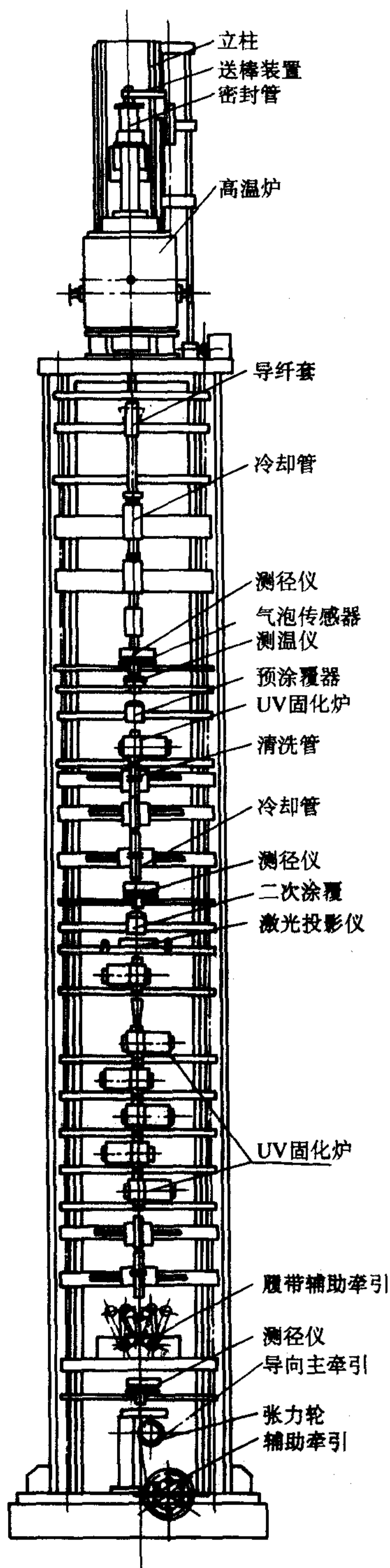


图 10.5-1 拉丝塔结构示意图

- 6) 小型履带辅助牵引装置 主要用于光纤穿过涂覆装置，当光纤进入轮式主牵引即行脱离。
- 7) 压力涂覆装置 带有自动闭环压力控制的高速涂覆装置，以及同心监控器和涂覆树脂容器。
- 8) 多组 UV 固化装置。
- 9) 双轴激光涂覆直径监控器和缺陷探测器。
- 10) 断纤检测。
- 11) 高速牵引装置 由大扭矩交流伺服电动机驱动。
- 12) 集纤装置。
- 13) 高速 PLC 控制的收丝装置（或单盘、或双鼓自动换盘）。

14) PC/PLC 控制装置与控制柜 具有触摸屏操作界面。控制台和工作站集中在一起，来控制塔的主要功能，其中包括个人电脑、可编程逻辑控制器、具有触摸屏的显示器、键盘、鼠标、安立（Anritsu）直径测量与流量检测处理单元、控制板以及炉温/气体控制。

15) 微处理器驱动遥控面板。

16) 100 级空气净化系统。

### 3.2 高温炉

1) 感应高温炉 感应高温炉，结构示意图如图 10.5-2 所示。

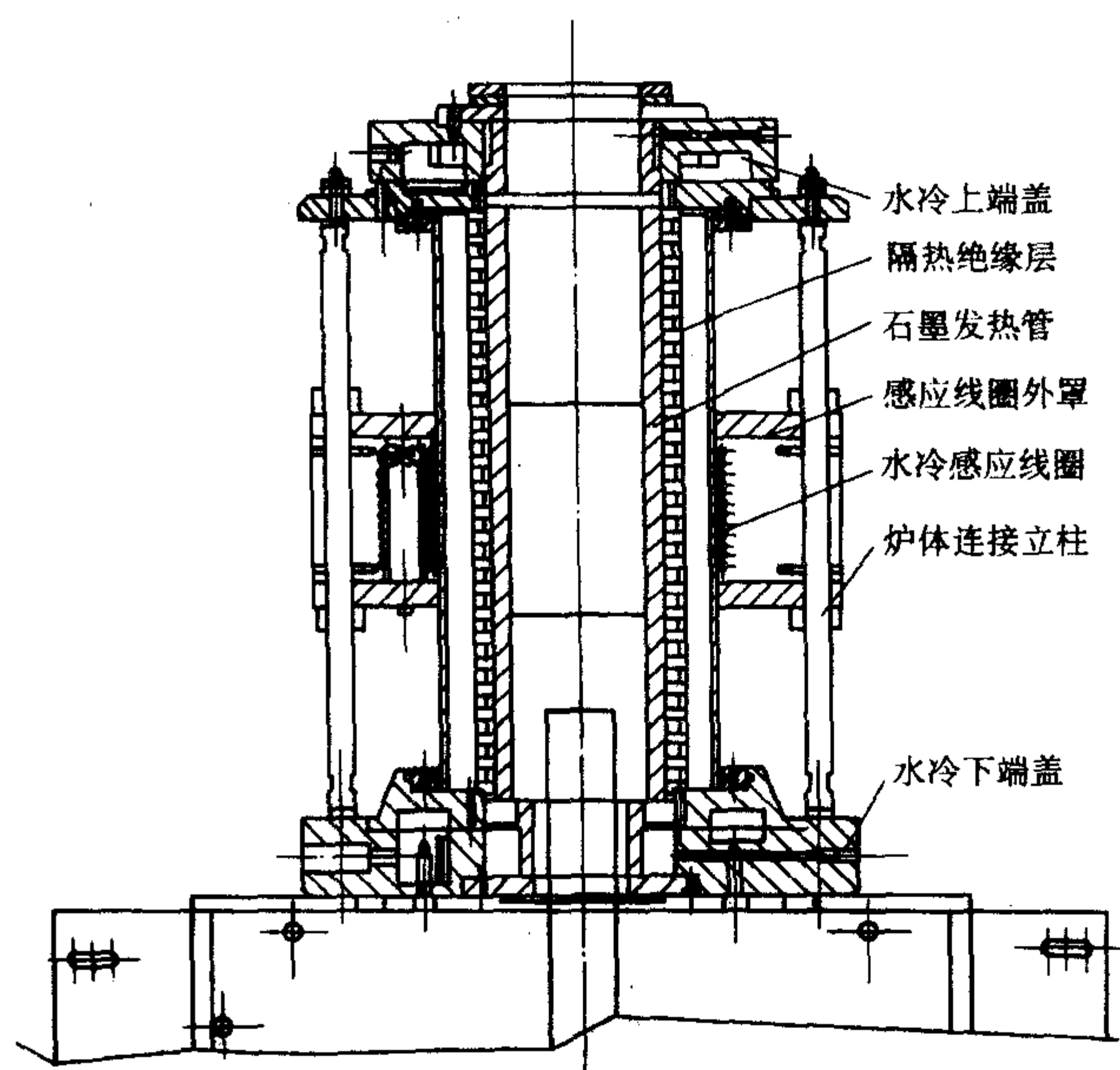


图 10.5-2 感应拉丝炉结构示意图

感应加热的优点和设备配套情况参见 MCVD 光纤预制棒设备内容。炉温可达到  $2\ 300 \sim 2\ 500^{\circ}\text{C}$ ；棒径可通过所需来优选石墨发热元件直径和高纯保护气体导流气路元件结构尺寸而在一定范围内变化。该气体导流元件的设计使保护气体向下流动以达到对炉膛理想的吹扫效果。炉口气体屏蔽用于维持炉膛内的正压以防止炉外气氛进入炉膛。吹扫气体为 Ar/He 或两者混合，气体屏蔽可采用干燥  $\text{N}_2$ 。气体流量的稳定由质量流量计控制保证。

炉顶可设置一压力传感器来测控炉膛内的压力并维持压力的稳定。感应炉的优点在于效率更高，减少冷却功耗而耗能更低，石墨发热元件寿命更长。从而降低生产成本消耗、增加产量并得到更好质量的光纤。

2) 电阻高温炉 结构示意图如图 10.5-3 所示。装置由炉体、气体控制、冷却水控制、功率和炉温控制组成。

① 炉体 呈双层不锈钢带有密封高温计端口的水冷套，保护气体供给在圆周上由径向注入，在防止外部气体进入炉膛的同时也保证预制棒缩颈部位不形成湍流，既延长发热元件寿命，也清洁热区以保证纤径控制。为节省保护气体，炉体可抽真空。

② 气体控制 包括调压器、减压阀、高纯过滤器、压力开关、流量计、真空泵及表。

③ 冷却水控制 炉体和整流二极管用水冷却各有独立的水循环。用于炉子和二极管的冷却水经大管径的多支管并有相应的直径，以求得到极小的压降。每个水道都有自己的铂电阻温度计与电脑/可编程控制器（PC/PLC）控制系统相连，为冷却系统提供监视。控制系统提供两个告警电平，一个用作反常温度时发出预告警，第二个用作当温度上升到引起危险时，自动关闭炉子。



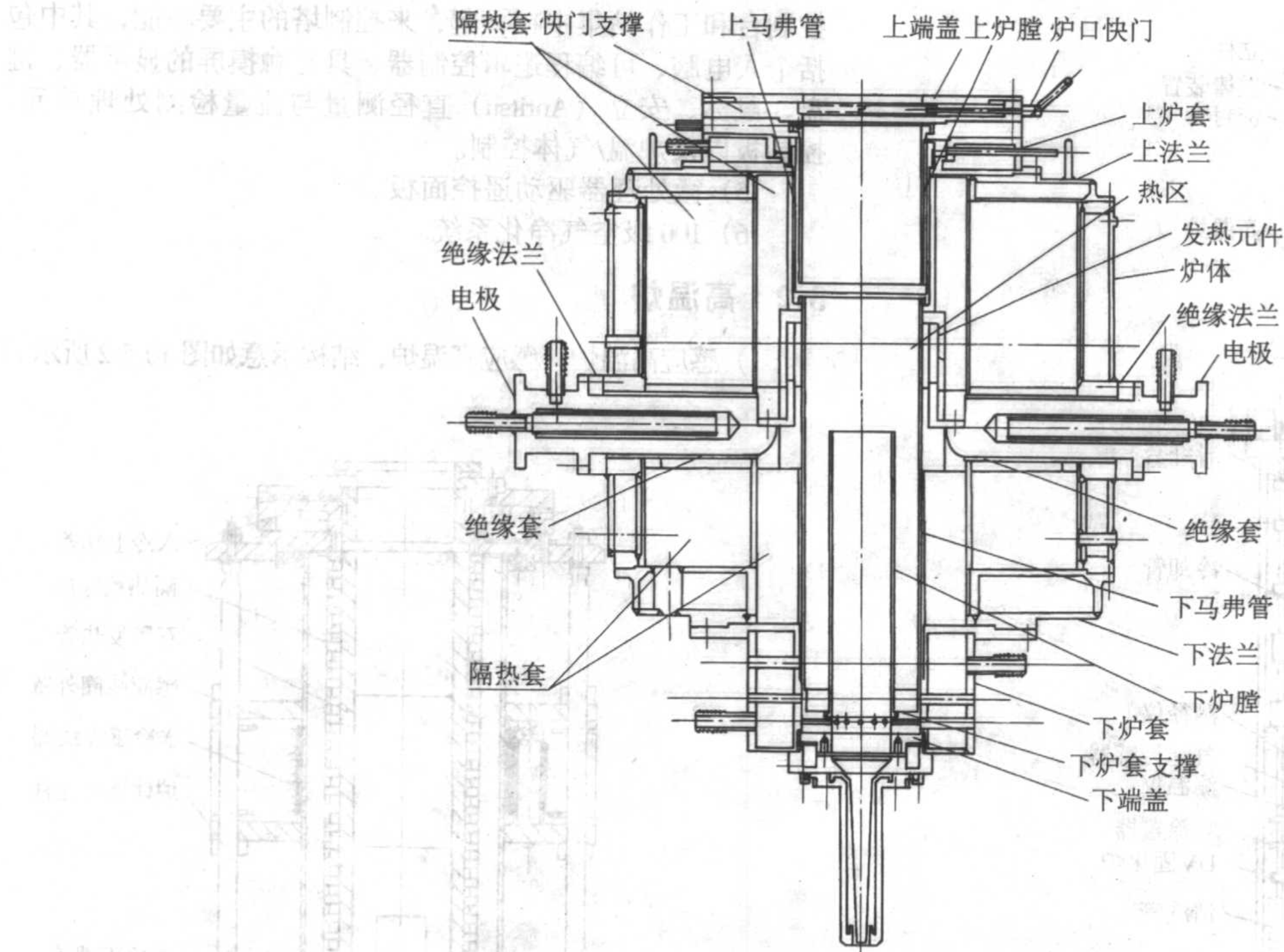


图 10.5-3 电阻拉丝炉结构示意图

④功率与温度控制系统 由三相电源经变压器和水冷二极管整流组，用多根大截面铜汇流排对炉体提供直流供电，由闸流管堆组成的功率控制经可编程控制器与 PC/PLC 系统相连，闸流管堆、电流接触器、断路器、伏安表与开关都装在炉子设备的一个控制柜中。通过光纤高温计的传感来观测石墨加热组件外壁的温度，而石墨加热组件是通过石英窗口把高温计与炉子外界隔开的。温度达到  $2\ 300^{\circ}\text{C}$ ，其变化稳定度应小于  $1^{\circ}\text{C}$ ，设置点的温度由控制台预编程温度控制变

化斜率来设定。实际温度在控制台上的 LED 显示管和触摸屏显示屏上来显示。这些显示装置也可以提供变压器功率，二次电压电流以及预设置温度的显示。温控系统还提供高低温报警功能，并在温度超出最大安全工作温度范围时自动关闭炉子。

### 3.3 涂覆系统

一次涂覆器和二次涂覆器结构示意图如图 10.5-4 所示。

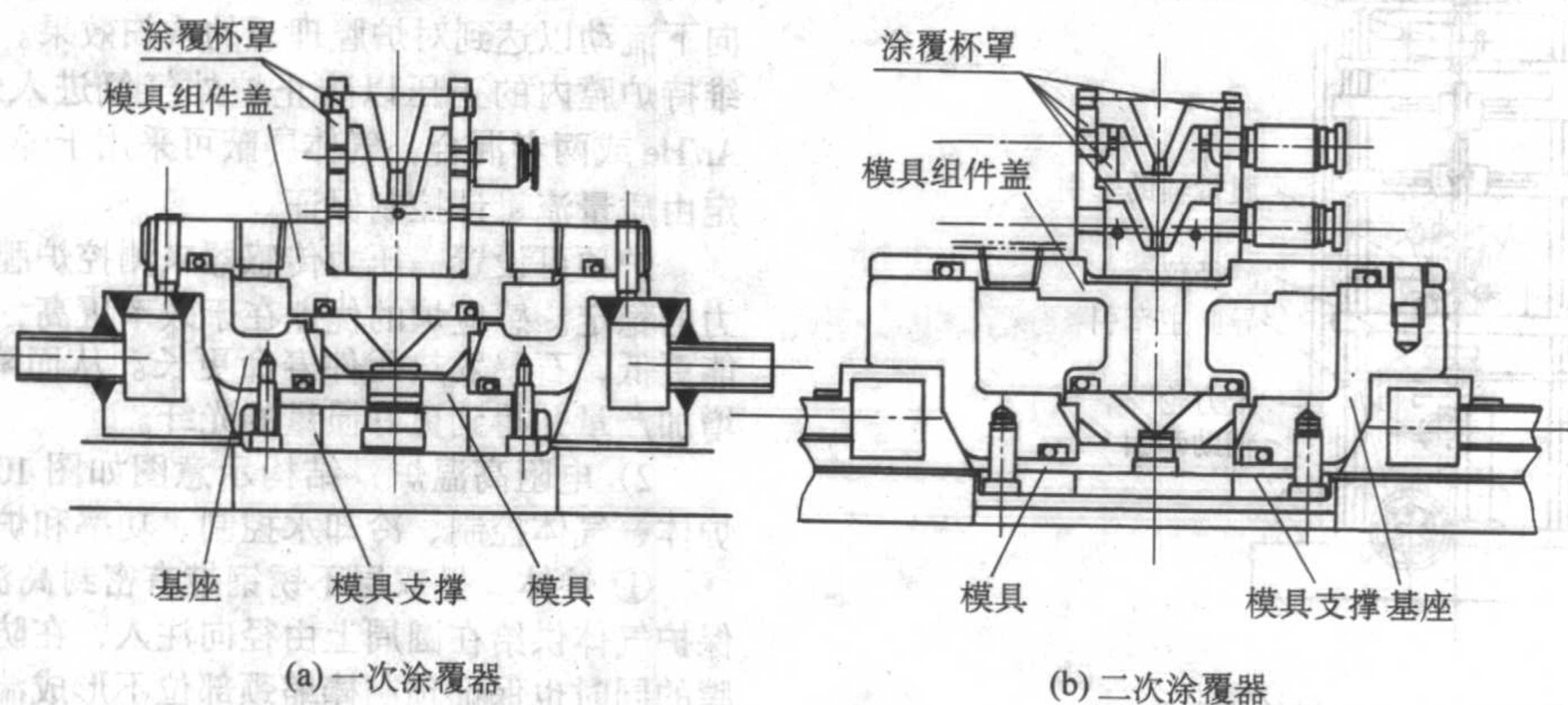


图 10.5-4 涂覆器结构示意图

该涂覆头安装在可调整水平的机架支撑件上，结构设计保证方便入模和纤与涂层良好的同心度。涂料供给的压力容器可测控涂料的压力和温度，包含气动阀和低压降过滤器的涂覆头，供料管路可控加热，最终涂覆头内涂料由独立的温控水套实现。涂覆系统设计还要考虑涂料防污染、涂料溢出的收集、与涂料接触的零件尽量减少以方便清洗、发生断纤等意外事故时应自动关闭涂料流通，以防止涂料树脂溢出的浪费和污染。采用 He-Ne 激光器正交光束综合监控仪通过折射干涉特性图检测涂层与光纤的同

心度。

### 3.4 牵引、卷绕装置

牵引、卷绕装置如图 10.5-5 所示。

1) 轮式主牵引 牵引轮由精确控制的交流伺服电动机驱动，兼有优化光纤直径控制所必须的高速、大扭矩。

光纤长度计米由脉冲计数实现；输入设置所要求的光纤长度连续地与实际卷绕纤长相比较，当完成设置长度时，有声、光报警。



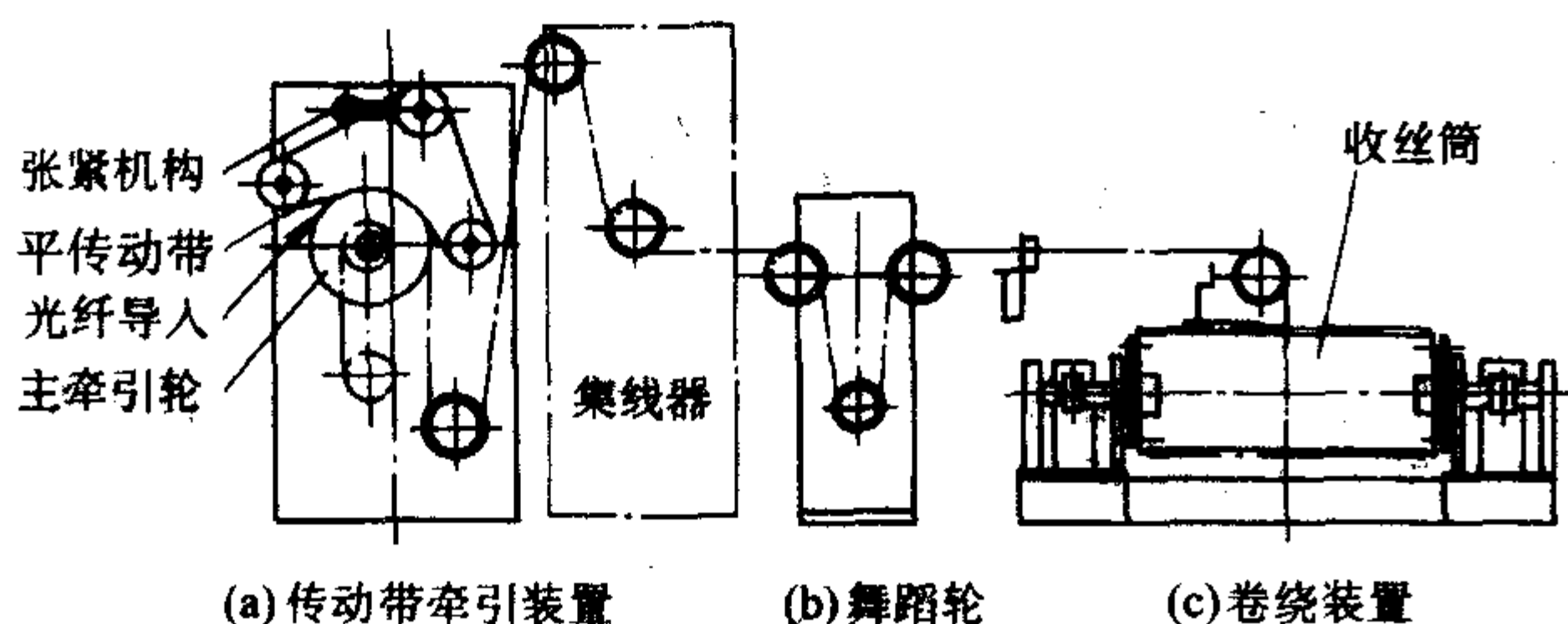


图 10.5-5 牵引、卷绕装置结构简图

2) 卷绕装置 该装置有单盘卷绕和双盘自动换盘两种结构，后者可以在连续变化的正常运行速度下换盘。收丝筒的旋转运动由大扭矩交流伺服电动机驱动，因此即使在高速、满负荷时也易于控制。收丝的平移运动的限位和卷绕节距可编程控制，由来自步进驱动电动机的脉冲计数确定排丝的确切位置。光纤卷绕的外形亦可编程控制，两端可收制呈锥形，其锥角可以为正或为负。光纤卷绕长度由连续运行的长度计数器完成，在更换新筒时在排纤起始点该装置可自动清零，也可以在任意时间手动清零。当断纤（或自动换盘时）长度显示能够定格以备记录该长度数据。卷绕装置设置

有高性能防静电单元，当卷绕开始时自动开起。

### 3.5 强度筛选机

用于光纤的强度试验。光纤的被测长度可根据要求在一定范围内变化，长度变化由两个其间距可调的机架实现，机架上安装的中间导轮组来存储被测光纤。为了设置和控制张力实验负荷，导轮轴上连接压力传感器，将光纤受力信号传给控制系统。张力的加载可由两个牵引之间的速度差来产生，也可通过改变重锤的重量来实现。张力加载可在所需范围内连续无级调节。设备构成如图 10.5-6 所示。

具体设备构成如下：

- ①高速驱动放纤装置。
- ②放纤舞蹈轮，用于控制放纤张力和放纤筒的旋转速度。
- ③放纤端传动带牵引。
- ④张紧舞蹈轮。
- ⑤收纤端传动带牵引。
- ⑥收纤舞蹈轮，用于控制收纤张力和收纤筒的旋转速度。
- ⑦收线装置。

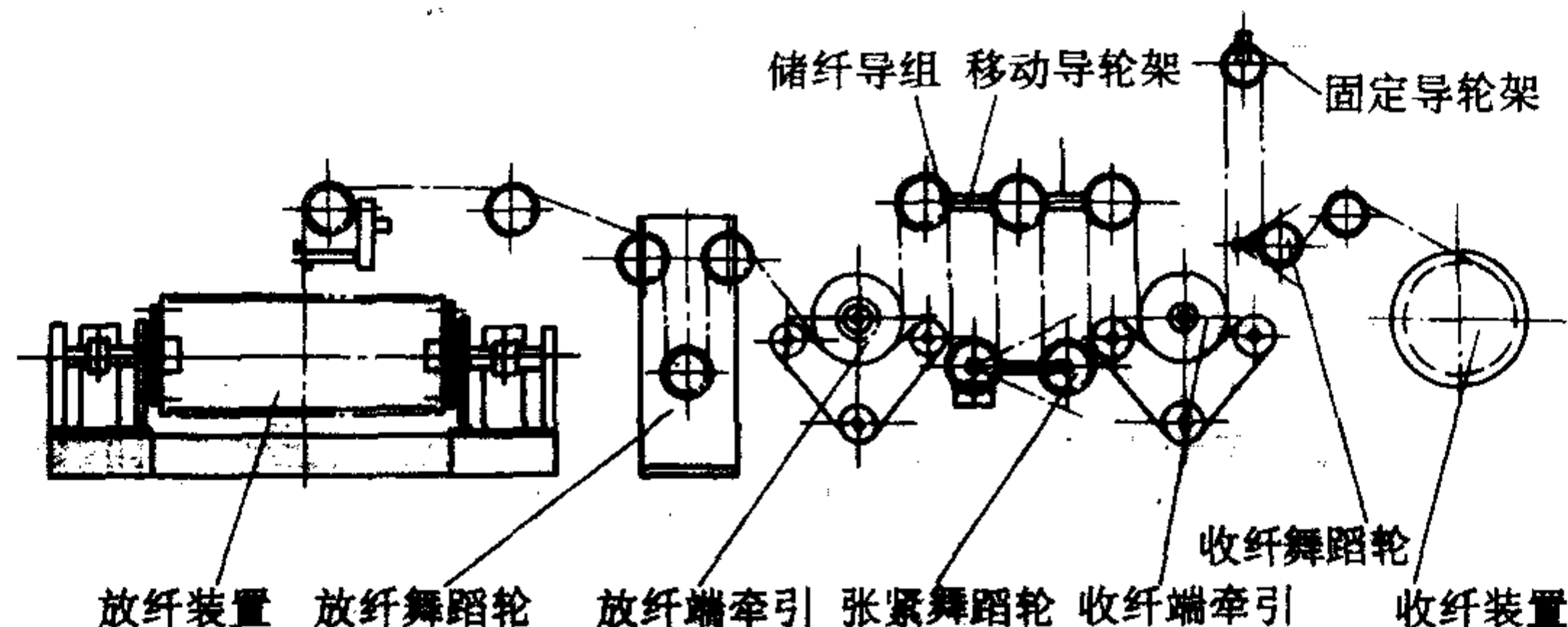


图 10.5-6 光纤筛选机组成示意图

### 3.6 套管拉丝技术

套管拉丝工艺的设备内容布局如图 10.5-7 所示。芯棒与套管进入拉丝塔高温炉中，真空装置（未示出）通过真空接头连接到芯棒与套管之间的空间。在炉中部分的棒与管便熔缩成包层预制件并在炉子的拉丝部位同时呈流动性，光纤的拉力为管与棒提供自集中作用并拉制成光纤。高温炉出口处的测径仪将所测直径值输入到控制系统，该测量值与设置值相比较并产生输出信号以调整拉丝速度，使光纤直径接近设置值。之后对光纤保护预涂覆、对中、再次涂覆、测径等工序卷绕成盘。

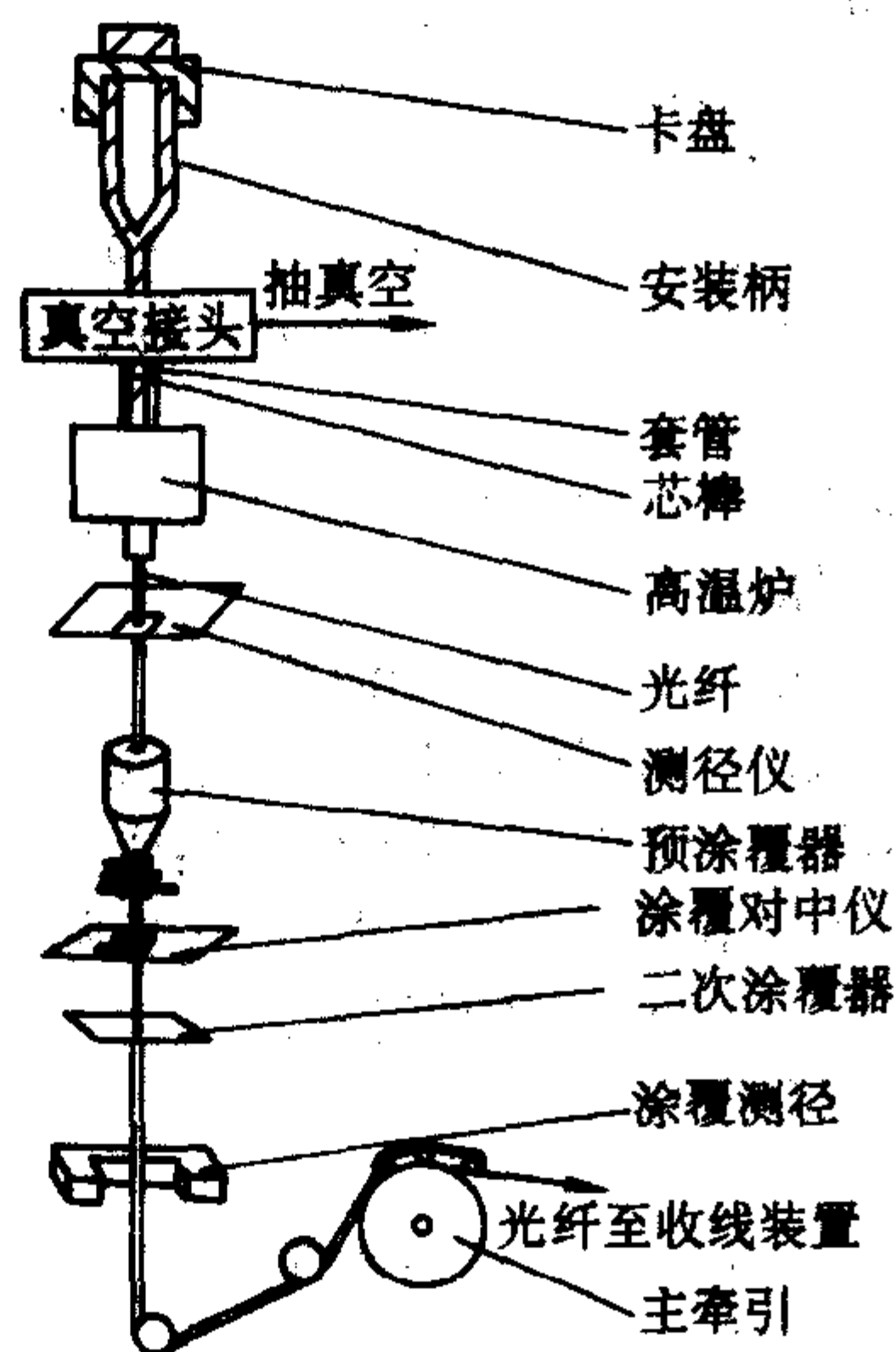


图 10.5-7 套管拉丝设备示意简图

图 10.5-8 示出上述设备中拉制光线时，套管烧缩到芯棒上状态的示意框图，管棒进入高温炉形成管棒密封末端后，柄端开口通过支撑卡盘连接到真空源上，在拉制光纤时为管内提供压力控制。用最优化的加热温度并控制玻璃粘度、控制芯棒与套管之间间隙大小和压力、控制包层套管与芯棒的同心，可以实现较低偏心率，较高工艺速度、优秀的光纤几何尺寸等参数的最佳化。

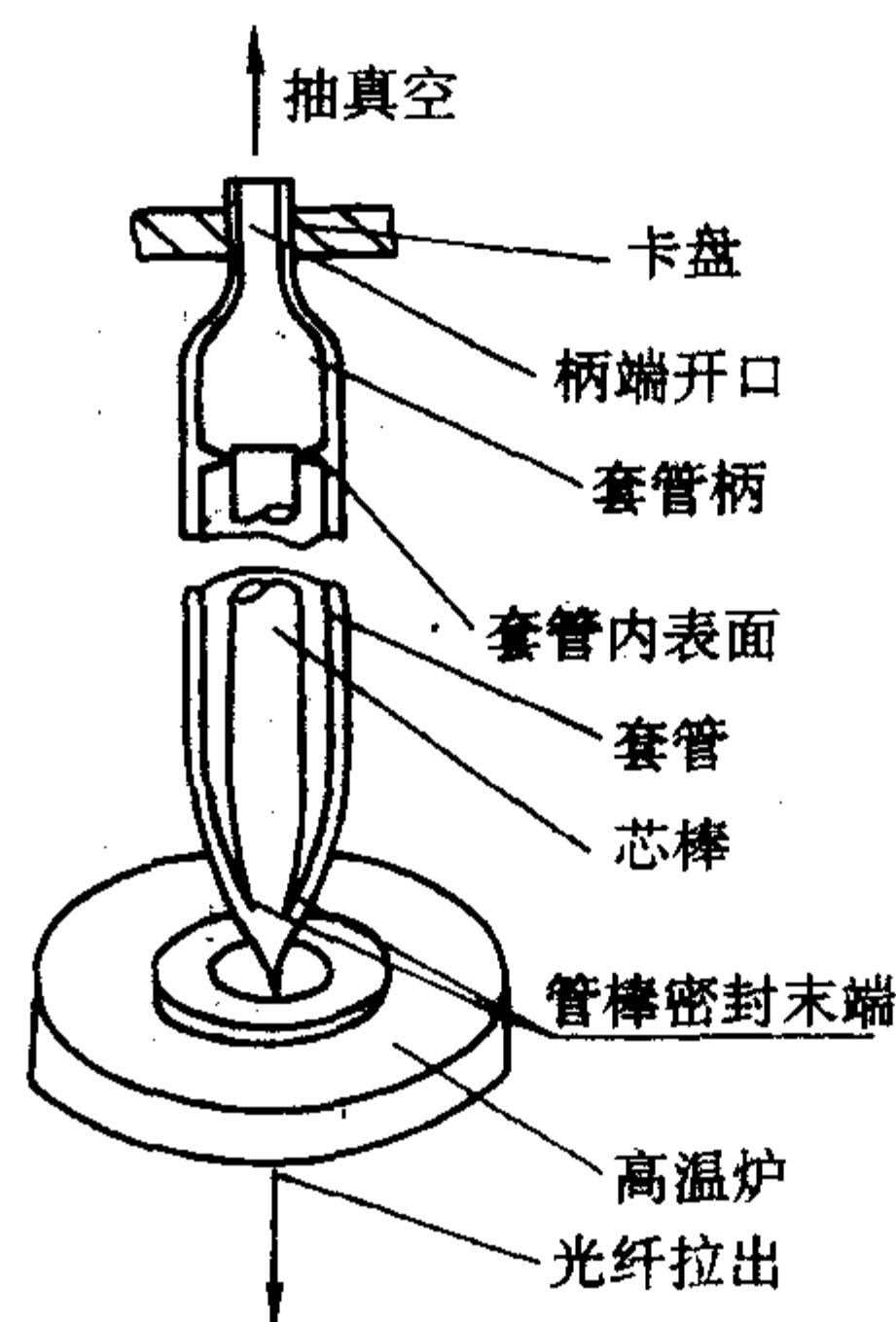


图 10.5-8 熔缩状态示意框图

编写：李昌民（武汉邮电科学研究院）  
胡先志（武汉邮电科学研究院）  
王淑斌（烽火通信科技股份有限公司）



## 第6章 套塑成缆工艺及其设备

### 1 光纤套塑工艺及其设备

光纤套塑是光纤成缆工艺的第一道工序,也是光缆品质保证的第一道门槛,其工艺质量的好坏对光缆的成品质量有直接的影响,因此,套塑工艺在成缆工艺中有着举足轻重的作用。

光纤套塑是250  $\mu\text{m}$ 直径的裸光纤外再被覆一层保护层。这层保护层通常为管状,依据裸光纤与保护层之间的松紧程度通常可分为松套光纤和紧套光纤。

#### 1.1 光纤松套工艺及其设备

##### (1) 光纤套塑产品基本结构

光纤松套后形成的光纤松套管是光缆的基本组成单元。松套管中的空隙要填充油膏,该油膏又称光纤阻水油膏。光纤油膏对松套管中的光纤有两方面的保护作用:一是防止空气中的潮气对光纤的侵蚀;二是对光纤起缓冲作用,使光纤

免受振动、冲击和弯曲等机械力的作用。松套光纤的基本结构如图10.6-1所示。

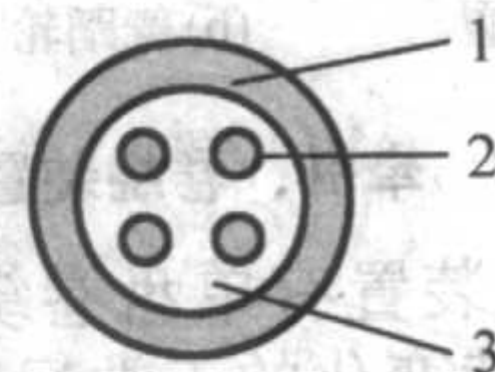


图 10.6-1 松套光纤基本结构

1—套塑管; 2—光纤; 3—光纤阻水油膏

##### (2) 光纤套塑线基本组成

光纤套塑设备是光缆生产厂家必备的专用关键设备之一,它主要由光纤放线架、SZ绞合头、光纤油膏填充装置、挤出主机及机头、恒温水槽、单轮牵引、加热水箱、冷却水槽、吹干装置、线径监测仪、履带牵引装置、储线张力装置和收排线装置组成。套塑设备各主要组成部分的主要功能如下。

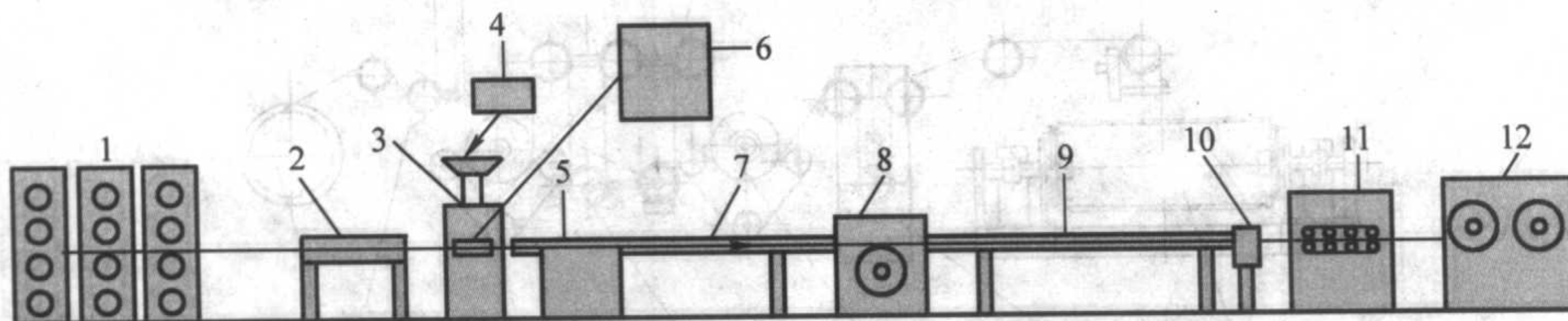


图 10.6-2 光纤套塑线示意图

1—光纤放线架; 2—SZ绞合头; 3—挤塑机; 4—干燥送料器; 5—移动水槽; 6—充油装置

7—水槽1; 8—牵引1; 9—水槽2; 10—测径仪; 11—牵引2; 12—双收线

1) 光纤放线架 光纤放线架一般由三组机柜组成,每组机柜上装有四个光纤放线单元,可同时放12根光纤。通常采用主动放线方式,由直流电动机拖动一同步带轮带动光纤放线轴。放线时的张力应具有控制精度高,张力调节方便的特点,以实现放纤速度的同步。

放线盘规格:边缘直径230~410 mm,盘宽250 mm。

放线盘最大重量:10 kg (100 km的光纤),包括盘重,最小孔径25 mm。

放线器速度:500 m/min。

张力范围30~300 g $\pm$ 5 g。

控制速度输入设定可由编程逻辑控制器(PLC)控制。

光纤放线可单一选择使用12个放线台中的任何一个。可单一地控制12个放线台的故障,12台放线系统配有一个总的故障控制系统,并连接到主PLC。

2) SZ绞合头 SZ绞单元可保证每个光纤在管中的余长保持一致。绞合头由一个固定分线板和三个旋转式分线板组成,每个分线板之间可以相对转动 $\pm 180^\circ$ ,所以绞合头的最大扭转角为 $\pm 540^\circ$ ,连续可调。光纤数目1~12根光纤,标准摇摆角度500~1750 mm $\pm 4\pi$  r/km。

3) 光纤油膏填充装置 特别设计的油膏填充系统可以保证使一种经过计量的、带有恒定压力的光纤油膏通过一个注胶头(温度可调的注入针头)直接注入挤塑机机头。这套系统由下列部分组成。

① 一个容积为240 L的桶,可满足连续生产之用。装备有一套手动装置,可将油膏桶倒置并清空。所用装置为机械装置和流量安全控制装置。

② 一套油膏输送系统。油膏的压力可参照生产线的要

求由齿轮泵驱动运行。该齿轮泵完全由主PLC控制。流量和压力的稳定性能得到保证。一般该系统还配备抽真空装置和过滤系统,抽真空装置用于排除油膏中的空气,过滤系统用于滤除油膏中的杂质。

③ 一套热电偶固态继电器控制的管路,安装在齿轮泵和注胶口之间。

4) 挤出主机 挤出主机主要是用于保证塑料充分熔化,实现聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)的高速挤出。烘干装置装在挤出机料筒上。

① 挤塑机螺杆 挤塑机多采用45/25D,螺杆直径为45 mm,螺杆长径与螺杆直径比(L/D)多为25。挤塑机可保持温度准确率为 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以内。

② 挤塑机机膛 机膛制作材料为特殊合金钢机膛,具有良好的耐冲击性能和完美的耐摩擦性能。主加热区多采用4区间加热。

③ 下料漏斗配有一个电子料位控制系统和一个料位监视窗。漏斗容积最小为50 L。

④ 温度控制单元 加热区的温度由热电偶探头进行测量,控制范围在0~400 $^\circ\text{C}$ 。可读出和控制的精度为1 $^\circ\text{C}$ ,精度误差为 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。加热和冷却是通过固态继电器或晶闸管来调节。

⑤ 热熔料压力和温度检测 压力范围为0~1400 $\times 10^5$  Pa,当最高的使用压力达到时,驱动将停止。

温度范围为0~500 $^\circ\text{C}$ ,温度为数字化显示,并在主操作屏上显示。

5) 固定中心挤塑机头 外模最大直径通常为14 mm,内模最大直径通常为4 mm,加热区2~3个区。

功率最大为1600 W,机头接头区功率为300 W左右。



机头设计分单层挤出机头与双层共挤机头,通常采用单层挤出机头。

当有特殊需要时,可在采用双挤出机的情况下使用双层共挤机头。为保护机头免受损伤,要使用清洁工具清洁机头。

6) 挤出材料干燥器 自动干燥输送系统负责将料送到漏斗。干燥漏斗容量多为 180 L,干燥温度范围多为  $60 \sim 140^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

干燥器具有低料位控制,在低料位有报警。气旋分离灰尘,在机器的接口上装有 DDM 气体分离器,过温控制器和灰尘防护过滤罩。

7) 套管颜色控制配料系统 料斗容积多为 20 L,双料斗。与主机同步自动按比例加料。

#### 8) 水槽

① 自动伸缩式水槽 伸缩水槽的运动是电动的,并由 PLC 控制,水槽装备带有铰链的罩盖。冷水槽长度最小为 4 000 mm,热水槽长度最小为 4 000 mm。伸缩部分最小为 1 000 mm。

② 水箱 (1 区和 2 区) 容量  $300 \text{ dm}^3$  以保证产品具有好的质量,加热 (1 区) 电力供应由 10 kW 电动阀提供。水泵电动机大于 1.1 kW。

③ 冷却装置 必须建立一套冷却装置。水温稳定在  $20^{\circ}\text{C}$ ,可以放出冷却水供使用。

9) 单轮牵引盘 常用的牵引盘直径为 800 mm,牵引盘宽度为 150 mm,有效的生产速度为 500 m/min。冷却水通过冷凝器返回到循环水箱。循环水在循环过程中,有标准的过滤格网过滤,水位可控制,一个可调节的恒温器可保持必要的冷水的输入量。绞盘组合件、循环水箱和驱动器集成一体化。牵引盘由带有减速箱的交流电机驱动。

冷却水槽 (带冷却器) 最短为 12 000 mm。

10) 套管干燥器 完整的干燥系统配有一个噪声防护罩。它包括吹风和吸气的空气干燥辅助单元。

干燥器长度最小为 400 mm,有效的产品速度是 500 m/min。水的输入和连接管与水槽连在一起。

11) 线经测试仪 线经测试仪用于精确测量束管的直径,该装置控制精度要求高,要达到  $\pm 0.001 \text{ mm}$ 。

线经测试仪的参数如下。

测量范围:  $1.0 \sim 48.0 \text{ mm}$

测量孔尺寸: 52 mm

分辨率: 7 位数

重复性:  $\pm 0.025 \mu\text{m}$  (平均读取时间大于 0.25 s)

线性度: 0.000 5%

扫描速度: 120 m/s

采样速率: 1 167 个数/s (每个轴向)

光源: 半导体激光器,波长 675 nm,2 级激光 ( $< 1 \text{ mW}$ )

12) 履带牵引装置 履带牵引装置由一箱体式外壳和传动部分组成。履带牵引装置应传动平稳、噪声很低,是束管正常生产的可靠保证。

13) 双盘收线装置 该装置在全速情况下也能精确地换盘。收线张力可由独立的舞蹈轮控制,允许在低张力的情况下生产细小的产品,收线和线速度同步。盘的尺寸,盘的长度和排线节距在一个集成的控制屏上非常容易设定和调整。在控制屏上可以手动操作收线器。在控制屏上有一个紧急停止按钮。收线器装备有一套气动提升单元和一个防静电装置,收线器有一个稳固的钢焊接结构的基础,全封闭并装有一个监视窗的外罩。这个外罩在换第一个盘的时候可以打开。该装置能承受的最大重量为 200 kg,收线盘边直径为 800 mm、630 mm、500 mm。

收线有效速度为 500 m/min,产品张力为  $300 \sim 3\,000 \text{ g} \pm 20 \text{ g}$ 。

14) 切线单元 该单元使用一种“光纤切断快速切线

器”,装备有精密的刀具,可以将光缆从满盘自动切换到空盘上。切线是由一个预置的计数器的脉冲或由操作工直接启动。同时,空盘的转速按照收线盘的直径来调节,并与线速度保持同步。空盘完成抓取套管不需要减速或打断。一旦开始切线,收线盘的旋转速度由舞蹈轮来控制,已经收满的盘被停止。轮盘的刹车是由盘刹来实现的 (刹车压力可以调节) 当夹紧的尖轴松开的时候,套塑管的尾端将松开。

15) 光纤余长控制系统 目前有的套塑生产线上配备有高精度在线非接触光纤余长比率 (Excess Fiber Long, EFL) 测试系统。EFL 比率由在套塑管中光纤长度和在生产中的套管长度的差值来确定。

$$\text{EFL 比率} = \left\{ \frac{\text{光纤长度}}{\text{套管长度}} - 1 \right\} \times 100 \quad (10.6-1)$$

该系统提供准确的 EFL 比率测试系统及光缆长度和速度测量工艺监控系统。系统可克服由于滑动和颤动造成的误差,而不增加套管和光纤的张力。利用两个特殊设计的 EFL 探头测量 EFL 比率。此探头同时检测光纤的长度和套塑管的长度,用软件计算出 EFL 比率并将在线测量的结果显示出来。

#### (3) 套塑工艺流程和工艺要求

1) 工艺流程 光纤的二次套塑生产线生产工艺流程,如图 10.6-3 所示。

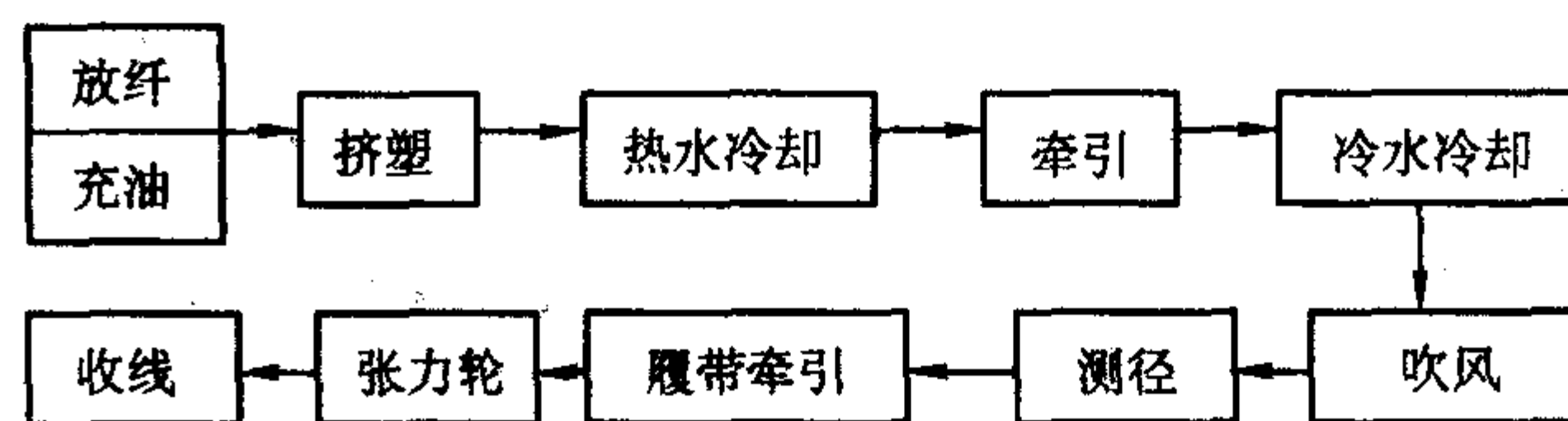


图 10.6-3 套塑生产线工艺流程

套塑是光缆成缆的第一道工序,其工艺质量的好坏对光缆的成品质量有直接的影响,因此在生产中必须:每组套塑纤都应测试余长;套塑管表面要求平滑、圆整,着色套纤颜色均匀一致;套塑管内油膏要填充饱满。

2) 套塑材料的选择 由于光纤的断裂伸长小,而且拉伸、弯曲和扭转等应变会引起光纤损耗增大,为了保护光纤不受外界影响,使光纤在机械强度容许范围内工作,套塑管的材料应坚硬、有韧性、不易老化、温度特性好且保持形状稳定等,目前大多选用聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 为光纤套塑材料,并填充性能较好的阻水油膏。

#### (4) 光纤余长的控制

1) 余长形成原理 二次套塑工艺中一个关键问题是如何做到余长的设计值,不同的光缆有不同的余长要求。余长的定义为

$$\varepsilon = (L_t - L_r) / L_r \times 100\% \quad (10.6-2)$$

式中,  $L_t$  为光纤的长度;  $L_r$  为套塑管的长度。

在二次套塑工艺中,形成余长主要有两种方法:热松弛法 (thermal relaxation) 和弹性拉伸 (controlled stretching),但目前常用的还是热松弛法。

如图 10.6-4 所示,光纤从放线盘放出,通过挤塑机机头,挤上 PBT 塑料束管,并在束管中充以油膏,由余长牵引轮进行牵引,光纤和束管在轮式余长牵引轮上得到锁定。光纤在余长牵引轮上会形成一定的负余长。束管在热水槽和余长牵引轮区域, PBT 束管温度在  $45 \sim 75^{\circ}\text{C}$  之间,高于其玻璃化温度 (PBT 塑料的玻璃化温度在  $40 \sim 45^{\circ}\text{C}$  之间)。进入冷水槽后 (温度通常设置在  $14 \sim 20^{\circ}\text{C}$  之间), PBT 产生冷收缩,不仅补偿了其在余长牵引轮上的负余长,而且得到了所需的正余长。此时,主牵引的牵引张力很低,使束管得到充分的热松弛。主牵引的线速度低于余长牵引的线速度,速度差应按所得到的余长值进行调节。这样得到的具有光纤正余长的



束管在离开主牵引到收线盘时、基本上没有内应力,从而得到一个稳定的光纤束管。



图 10.6-4 热松弛法产生余长

2) 影响余长的主要因素 在二次套塑工艺中,影响余长的因素较多,其中有些因素可用作调节余长的工艺手段,有些因素虽然能影响余长值,但不宜作为余长的调节手段。

① 光纤放线张力对余长的影响 光纤在一定的张力下放出,经挤塑机机头,挤上 PBT 束管,管内充以油膏。经热水槽成型后,由轮式余长牵引轮牵引至所需束管外径,束管在轮上绕若干圈,使光纤与束管锁定,然后进入冷水槽。由于光纤有一定的张力,因此在余长牵引轮上,束管中的光纤会靠向轮的内缘(见图 10.6-5)。因而光纤的缠绕直径  $\varphi_f$  必然小于束管的缠绕直径  $\varphi_T$ 。所以在余长牵引轮上,光纤长度小于束管长度。负余长为

$$\Delta\epsilon = (\varphi_f - \varphi_T) / \varphi_T \times 100\% \quad (10.6-3)$$

式(10.6-3)中,  $\varphi_T$  是由牵引轮轮径和束管外径决定的,显然是常数,而  $\varphi_f$  是变量,它的大小,亦即光纤向束管内侧靠近的程度,取决于光纤的放线张力和管内光纤油膏的黏度。放线张力越大,光纤拉得越紧,则光纤在管内越靠向内侧,负余长越大,反之亦然。因此,光纤放线张力愈大,束管成品的正余长愈小,张力愈小,正余长越大。由此可见,光纤的放线张力是调节余长的有效工艺参数之一。

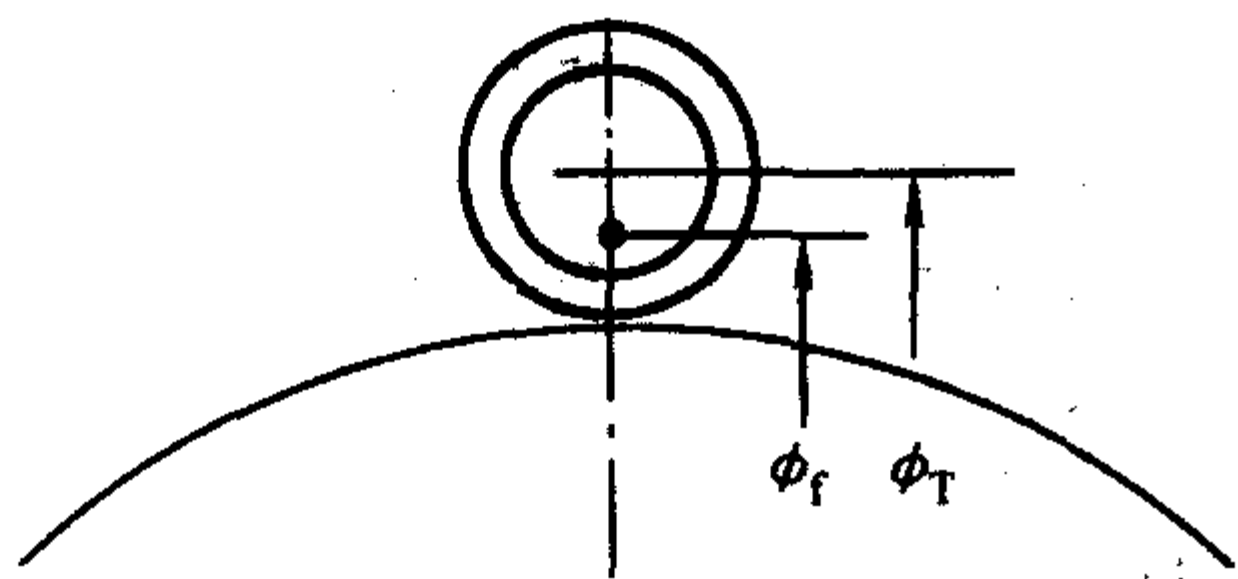


图 10.6-5 余长牵引轮上光纤在束管中位置的示意图

② 牵引轮直径对余长的影响 由式(10.6-3)可知,牵引轮直径越小,光纤负余长越大,正余长越小。反之,牵引轮直径越大,光纤负余长越小,正余长越大。

③ 冷热水温差对余长的影响 光纤束管在热水槽和余长牵引轮区的温度在 45~75℃ 之间,进入冷水槽后,水温在 14~20℃ 之间,光纤束管冷收缩,从而产生正余长,这不仅补偿了在余长牵引轮上的负余长,并得到所需的正余长。可见,这里束管的冷收缩是得到正余长的主要因素。冷收缩得到的正余长值取决于冷热水温差和 PBT 塑料及光纤的线胀系数。其数学表达式如下

$$f = (T_w - T_c)(a_T - a_f) \quad (10.6-4)$$

式中,  $T_w$  为热水槽温度;  $T_c$  为冷水槽温度;  $a_T$  为 PBT 的温度系数;  $a_f$  为光纤的温度系数。

由于光纤的温度系数比 PBT 的温度系数大 3 个数量级,因此前后段冷却水温差产生的光纤余长永远为正,可见,控制水温差是余长调节的主要因素,水温差越大,产生的正余长愈大。

④ 线生产速度对余长的影响 套塑时速度越快,套塑管在前段温水槽中越不容易冷却,导致套塑管在牵引轮后的冷却水中收缩大,余长增加。反之,速度越慢,余长减小。

⑤ 主牵引张力对余长的影响 主牵引张力是施加在从余长牵引到主牵引之间的光纤束管上,这一段正是束管处于冷水槽受冷收缩的区间。因而牵引张力对束管的弹性拉伸作用是对束管的冷收缩起抵制作用,在标准的二次套塑生产线

中,正余长主要是由束管的冷收缩程度来决定的,因而,此时主牵引张力对光纤余长起到局部的调节作用:牵引张力愈大,对冷收缩的牵制愈大,正余长愈小;牵引张力愈小,冷收缩愈自由,正余长就愈大。

⑥ 油膏的温度和压力对余长的影响 一般来说,油膏温度高,黏度就低,有利于在前段温水槽中套塑管收缩时光纤抽直,减少余长。油膏压力减少也有利于余长减小。不过一般不用调油膏压力的办法来控制余长。

#### (5) 套塑线中的收线和放线

1) 二次套塑生产线的收线 通常采用转盘式收线,其中可选用单盘收线或可自动切换的双盘收线。在某些光缆制造厂家也有采用托盘式收线,即是将成型束管自由地盘绕在托盘上。这种收线方式有利于生产流水线的调度和管理,也是线缆行业中传统的收线方式之一。但是对于束管式光缆,这种收线方式似乎并不可取,光纤束管有挤塑后收缩的形状,当采用转盘收线时,光纤束管以一定张力绕在中转盘上,束管的卷绕直径受到限制,从而对后收缩起了制约作用。成缆工艺进程受后收缩的影响较小。而在托盘式收线时,由于束管自由盘绕在托盘上,对挤塑后收缩没有限制作用,后收缩导致光纤或光纤带在束管中的余长变化较大。再者由于生产流程的安排,同一光缆中的若干根束管从二次套塑制成到下道工序 SZ 绞合成缆,历经的时间有所不同,造成不同束管的余长参差不等,从而影响光缆的性能。

2) 二次套塑生产线的放线 早期的二次套塑设备中,大都采用主动放线,即光纤盘由伺服电动机驱动放出,并以张力调节轮进行放线张力控制。由于光纤在光纤盘上的排列不可能完全整齐。因而光纤从光纤盘上放出时不可避免地有不同程度的张力波动,从而造成光纤在束管中余长的不均匀性(因为光纤的余长与放线张力有关)。为了解决这一问题,应当采用光纤盘放出光纤(不管是主动或被动放线)后,再通过一对微型牵引轮放线,牵引轮的速度由张力调节轮通过设定的张力来调节,由于微型牵引轮的转速完全不受光纤在光纤盘上排列状态的影响,因此对光纤的放线起到张力波动的隔离作用。经微型牵引轮放出的光纤张力极为稳定,从而可以确保光纤余长的均匀性。

#### (6) 光纤带套塑工艺

1) 光纤带结构 光纤带是通过紫外光固化黏结材料将若干根光纤黏结成一个扁平带状体,故常称为光纤带。光纤带的结构可按使用黏结材料的多少来分为两类:包覆型与黏边型,其结构如图 10.6-6 所示。



图 10.6-6 多芯光纤带结构

根据光纤带中所容纳的光纤数将光纤带分为:4 芯、6 芯、8 芯、12 芯、16 芯、24 芯或更多芯的光纤带。由两种光纤带结构特点分析可知,尽管包覆型光纤带的抗微弯性、对光纤的保护性等优于黏边型光纤带,但其黏结材料的使用量约为同芯数黏边型光纤带的 2~3 倍,致使制造成本上升;再加之,包覆型光纤带的几何尺寸大于黏边型光纤带,从而在一定程度上削弱了光纤带光缆在单位截面上高密度化的优点。

在保证光纤带光缆的各项性能优良的前提下,以尽量降低光缆成本为原则,其光纤技术参数满足 ITU-T G652 标准要求,光纤带几何参数应符合 IEC 60794-3 (1998) 的规定。

2) 光纤带的套塑工艺要求 对于光纤带套塑工艺,光纤带有两种放线方式。一是叠带平行进入束管,二是叠带螺旋绞合进束管(S 或 SZ)。前者适用于小芯数带纤和少带叠合的情况,后者适用于大芯数带纤和多带叠合的场合,此时



可保证束管中每一截面上光纤带相对位置的稳定。

光纤带进入束管与光纤进入束管有一个很大的不同点。光纤进入束管时,由于光纤之间有足够的空隙并充以油膏,所以,各单根光纤是完全独立的,它不会受相邻光纤对它施加的任何机械力。当余长控制合适时,光纤既不受周围光纤的影响,也不受束管内壁对它的影响,因而单根光纤是完全“独立”的。光纤在束管中以至成缆后,不会产生附加损耗。但对于光纤带而言,单根光纤带很难在束管中保持这种“独立”性。不管是平行或螺旋进入束管的光纤带,彼此是叠合进入束管的,而光纤带放线的张力控制,尤其是螺旋进入束管的光纤带,在放带绞笼旋转的情况下,要保证完全一致是相当困难的。因此,在每一点各光纤带的瞬时速度是不完全一致的,从而造成相邻光纤带之间的切向阻力。带状光纤在切向应力的作用下产生微弯。从而造成不可控的附加损耗,在 1550 nm 波长上的损耗增加尤为严重。为此,在光纤带相互叠合前,每根光纤带上应用适当黏度的油膏充分浸润,以减小叠合光纤带之间的摩擦阻力。这样,再加上适当控制带纤在束管中的余长,在束管中的光纤带能形成一定程度的“独立”状态,从而保证光纤带束管直至成缆后,使光纤的附加损耗降到最小。

### 3) 套塑管内光纤带曲率半径及余长估算

① 套塑管内外径的确定 设光纤带带宽为  $W$ 、光纤带高为  $H$ 、光纤带等效圆直径为  $d$ 、松管内径为  $D$  (见图 10.6-7)、经验系数为  $t=1.25-1.5$ 。

$q$  为光纤外径、 $n$  为光纤带内纤数、 $h$  为光纤带厚度、 $N$  为松管内光纤带层数,则

$$D = d + (1.6 \sim 2.0) \quad (10.6-5)$$

$$W = qn + 0.10 \quad (10.6-6)$$

$$d = t \sqrt{W^2 + H^2} \quad (10.6-7)$$

$$H = hN \quad (10.6-8)$$

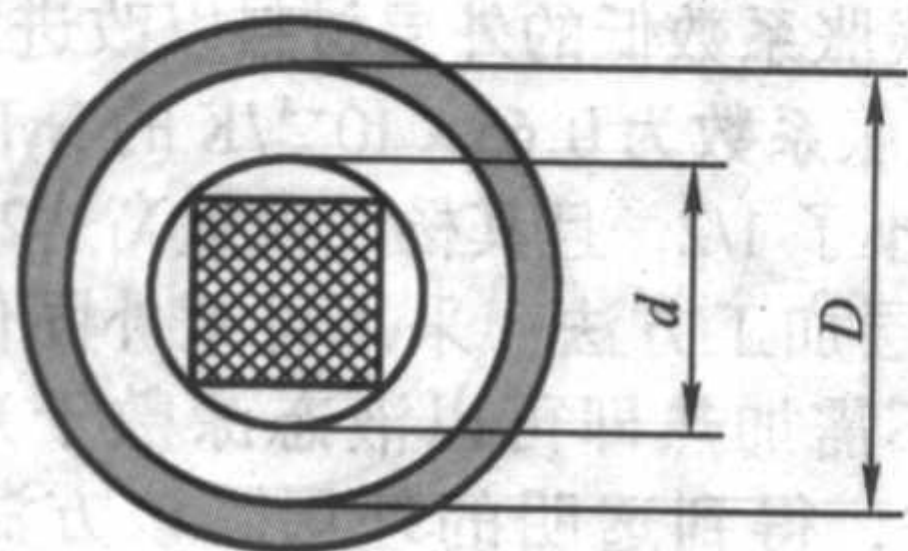


图 10.6-7 光纤带套塑结构

② 光纤带的弯曲应变 由图 10.6-8 所示,当光纤带随同套塑管发生弯曲变形时,相距为  $dx$  的两相邻截面  $nm$  和  $qg$  延长交于  $O$ ,  $O$  为中性层的曲率中心。曲率半径以  $p$  表示,两平面间的夹角以  $dQ$  表示。距中性层为  $y$  处  $ab$  段的线应变,该段变形后的长度为  $(p+y)dQ$ ,原长为  $dx$ ,即  $pdQ$ ,故  $ab$  段的线变  $\epsilon$  为

$$\epsilon = \frac{(p+y)dQ - pdQ}{pdQ} = \frac{y}{p} \quad (10.6-9)$$

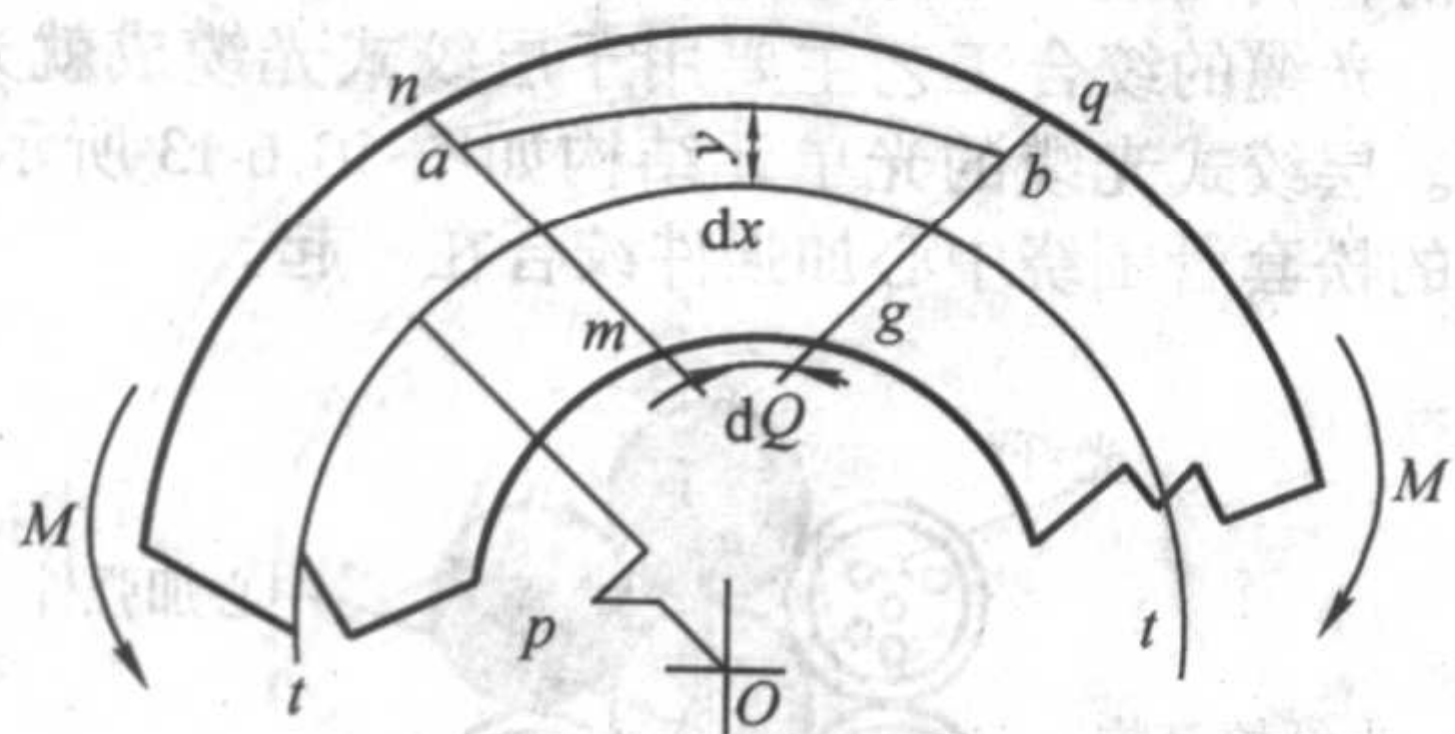


图 10.6-8 光纤带弯曲应变

### ③ 光纤带的弯曲应力为

$$\sigma = E\epsilon = E \frac{y}{p} \quad (10.6-10)$$

由式 (10.6-9) 可知松套管内光纤带的弯曲应变与曲率半径  $p$  成反比,与光纤带偏离中性轴的距离  $y$  成正比。因此,对于结构尺寸一定的松套管,管内光纤带所对应的  $y$  值是一定的。要减小光纤带的弯曲应变值,唯有增大光纤带的曲率半径  $p$ 。

同时由式 (10.6-10) 可知,减小光纤带弯曲应力,最好的办法是减小光纤带弯曲应变值  $\epsilon$ ,即增大光纤带的曲率半径  $p$ 。

④ 光纤带的曲率半径  $p$  的计算 光纤带在套塑管内一般按螺旋线分布,其曲率半径  $p$  可按式 (10.6-11) 计算。

设  $R$  为套塑管中光纤带的螺旋半径,  $S$  为套塑管中光纤带的螺旋节距,则

$$p = R \left[ 1 + \left( \frac{S}{2\pi R} \right)^2 \right] \quad (10.6-11)$$

试验证明:当光纤带正、负弯曲应力达到一定时,光纤带中光纤将产生光学损耗。

⑤ 光纤带的螺旋节距  $S$  计算 如果光纤带的曲率半径  $p$  和套塑管中光纤带的螺旋半径  $R$  均确定,则套塑管中光纤带的螺旋节距  $S$  为

$$S = 2\pi R \sqrt{\frac{p}{R} - 1} \quad (10.6-12)$$

式中,  $R$  为套塑管中光纤带的螺旋半径;  $S$  为光纤带螺旋节距。

### ⑥ 套塑管内光纤带余长计算如下

$$Z = \frac{L - S}{S} \times 100\% = \left( \sqrt{1 + \left( \frac{2\pi R}{S} \right)^2} - 1 \right) \times 100\% \quad (10.6-13)$$

由以上分析可知层绞式光纤带光缆中,光纤带在套塑管中的余长必须控制在极小的范围以内,以便增大光纤带在套塑管内的曲率半径、减小弯曲应变及应力,试验证明这是稳定套塑管中光纤带的光学特性极为有效的方法。

## 1.2 紧套工艺

紧套光纤目前主要用于室内光缆的构成。与套塑光纤不同,紧套光纤是被覆层材料紧密地包覆在光纤的涂覆层外,中间没有空隙。紧套光纤的结构一般有两种:一种是在 250  $\mu\text{m}$  光纤外直接紧套至 900  $\mu\text{m}$ ;另一种是先在 250  $\mu\text{m}$  光纤外涂覆一层缓冲层,缓冲层的直径一般为 350 ~ 400  $\mu\text{m}$ ,再紧套至 900  $\mu\text{m}$ 。

常用的缓冲层材料有聚氯乙烯 (PVC)、尼龙 (Nylon11, Nylon 12 或 Nylon 612),也可以采用聚乙烯、聚酯 (如 PETP, PBTP)、聚丙烯 (或乙丙共聚物)、热塑性聚酯弹性体、硅酮、聚醚类热塑性聚氨酯弹性体以及多种氟塑料等。选取何种材料主要取决于光缆具体的应用环境。

### (1) 紧套光纤产品结构

目前紧套光纤产品存在三种结构形式:直接紧套 (见图 10.6-9),带缓冲层紧套 (见图 10.6-10) 和半紧套 (见图 10.6-11)。

国内大多用户采用直接紧套结构,部分特殊需要时采用带缓冲层紧套结构,此结构先在 250  $\mu\text{m}$  光纤外涂覆一层缓冲层,缓冲层的直径一般为 350 ~ 400  $\mu\text{m}$ ,再紧套至 900  $\mu\text{m}$ 。欧美国家则多采用半紧套结构。

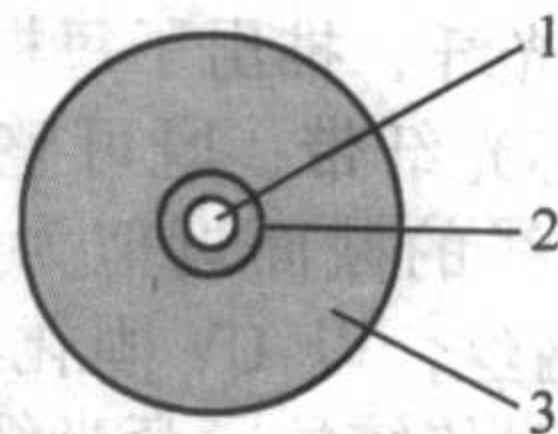


图 10.6-9 直接紧套结构

1—光纤; 2—次涂层; 3—紧套材料



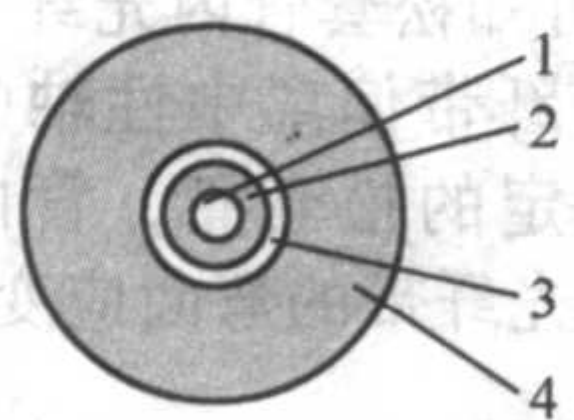


图 10.6-10 带缓冲层紧套结构

1—光纤；2—次涂层；3—缓冲层；4—紧套材料

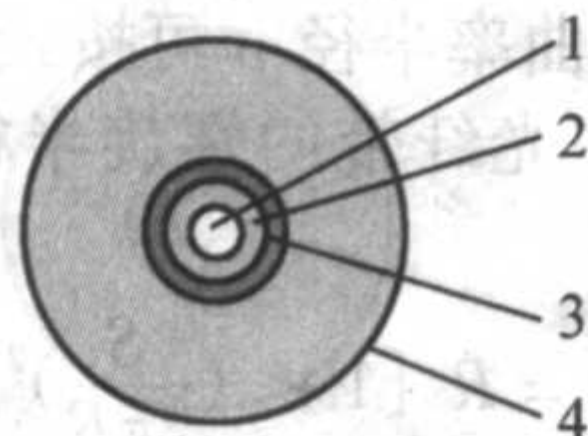


图 10.6-11 半紧套结构

1—光纤；2—次涂层；3—间隙；4—紧套材料

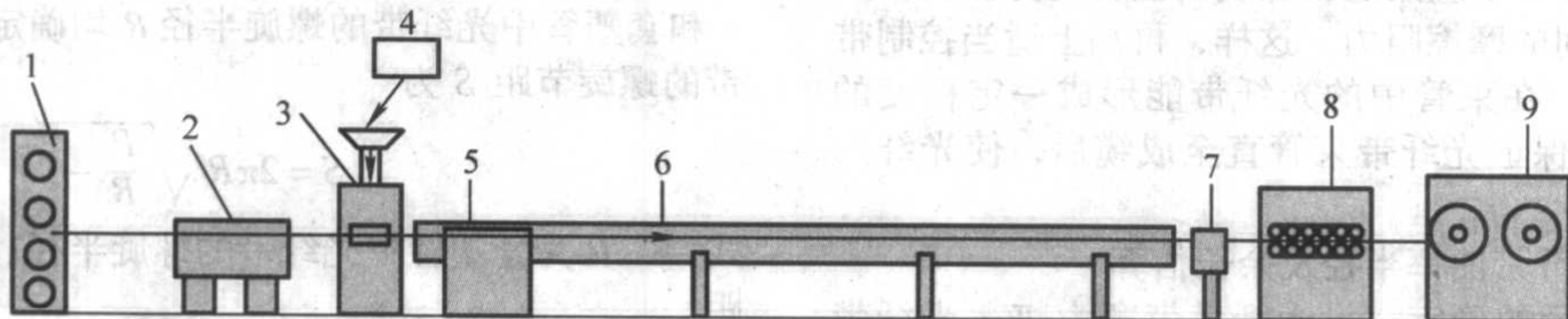


图 10.6-12 紧套工艺设备示意图

1—光纤放线；2—光纤预热器；3—挤塑机；4—干燥送料器；5—移动水槽；  
6—水槽；7—测径仪；8—牵引；9—双收线

2) 光纤预热器 光纤预热器主要用于去除光纤一次涂层上的水分。光纤被导入一干燥箱，用 IR 射线加热。IR 射线的加热功率与线速度关联。

3) 挤塑机头 紧套光纤的挤出机螺杆应设计为低挤出量。在机头的入口用软管连接一个真空泵，通过控制真空泵可以控制和调节紧套缓冲层和光纤涂覆层之间的包覆紧密度。

4) 着色装置 该装置与套塑的颜色配料控制系统的工作原理一样，用于紧套层的颜色控制。现在的设备上带电子控制调整器，用于控制直流电动机和螺杆速度。

5) 水槽 与松套光纤生产线不同，紧套光纤生产线的水槽是连续布放的，通常配备带加热槽的 2 m 移动水槽，固定水槽 12 m，干燥器有两个单独的接口。

### (3) 紧套光纤新技术

近年来有关紧套光纤制造的新技术主要表现为以下三方面。

1) 减小紧套光纤外径 当实现光纤到户后，电信总局内光纤根数将达到上万根以上，一个光纤配线架可容纳的光纤跳线从 72 根增加到 720 根，甚至更多，因此减小紧套光纤外径将具有重要的意义。这里介绍几种有代表性的产品。

① 紧套光纤标称外径减为 0.5 mm，其外加上非金属加强纱和护套后得到的单芯光缆的直径不大于 1.6 mm。而日本 NTT 生产的单芯光缆标准外径为 1.0 mm，这种单芯光缆可与插头直径为 125 mm 的 LC 型和 MU 型连接器相配，适宜于用作电信局内的设备光缆。

② 两根光纤外挤包缓冲层，外径仍为 900 μm。生产时应防止两根光纤因静电作用而黏连。日本 NTT 和藤仓公司采用 0.25 mm 外径的光纤，推出了每根光纤单独有细钢丝作抗拉元件的 4 芯、8 芯光纤带，既可整体使用，又可分成单芯软线使用。单芯软线的截面近似为矩形，光纤上下两边（矩形短边）各有细钢丝，以 UV 固化树脂将光纤和钢丝包覆起来。这种结构是对传统的紧套光纤的变革，有利于减小大芯数室内配线光缆的外径。

### 2) 选用新型外层材料

① 紧套光纤外层采用 FRPE（阻燃聚乙烯）替代 PVC，

### (2) 工艺流程和要求

紧套光纤生产线的基本配置与松套光纤基本相同，但紧套光纤的结构特点使得紧套工艺与松套光纤的工艺也有不同之处，其工艺设备如图 10.6-12 所示。

首先 250 μm 的光纤在进入机头前先要经过加热、抽真空、除尘和去静电处理，清洁光纤涂覆层表面，以保证外层材料与光纤预涂覆层紧密结合。光纤经过挤出机后紧套至 900 μm，进入水槽冷却。与松套光纤不同，紧套光纤工艺的水槽是连续的，中间没有牵引。冷却后的紧套光纤经水槽尾部的吹风机烘干，用测径仪对紧套光纤外径进行监测，最后用收线机将紧套光纤整齐排列在收线盘上。紧套生产线与套塑光纤生产线的不同之处有：

1) 光纤放线架及自动连纤装置 由于紧套光纤套塑的光纤数量很少，一般为 1 根光纤，有的有 2 根光纤，最多不过 4 根光纤，因此紧套生产线一般只配置 4 个光纤放线架。

可以解决 PVC 在 -20℃ 以下的环境中低温脆化导致光纤受力的问题，同时可改进光缆燃烧特性。

现在已注意到芯数较多的光缆的紧套光纤外层材料对光缆整体燃烧性能的贡献不容忽视，外层材料已出现低烟、无卤、阻燃化的趋势。对于 PVC 缓冲层，则要求不含金属铅和镉。

② 开发出线胀系数低的外层材料以改进紧套光纤高低温衰减特性。如线胀系数为  $0.65 \times 10^{-4}/K$  的 Nylon 12，较普通的 Nylon 12 材料减小了 1/2，且其杨氏模量高达 2 000 N/mm。

3) 新的外层加工方法 采用可紫外固化的丙烯酸酯作为外层材料，不需加热即可以液态涂敷于光纤表面，紧接着以 UV 灯照射，得到透明的外层。该方法克服了常规挤塑外层的不利之处：加工速度受熔体发生不稳定流动的临界剪切速率的限制；熔体冷却后存在残余应力等。这种加工方法易于控制外层偏心，且不需冷却水槽，生产线长度大为缩短。

## 2 光缆成缆工艺

### 2.1 光缆的绞合工艺

#### (1) 层绞式光缆的绞合工艺要求

目前，我国最常见的光缆结构有中心束管式结构和层绞式结构。光缆的绞合工艺主要用于层绞式光缆成就光单元，即缆芯。层绞式光缆的光单元结构如图 10.6-13 所示。套塑好光纤的松套管围绕中心加强件绞合在一起。

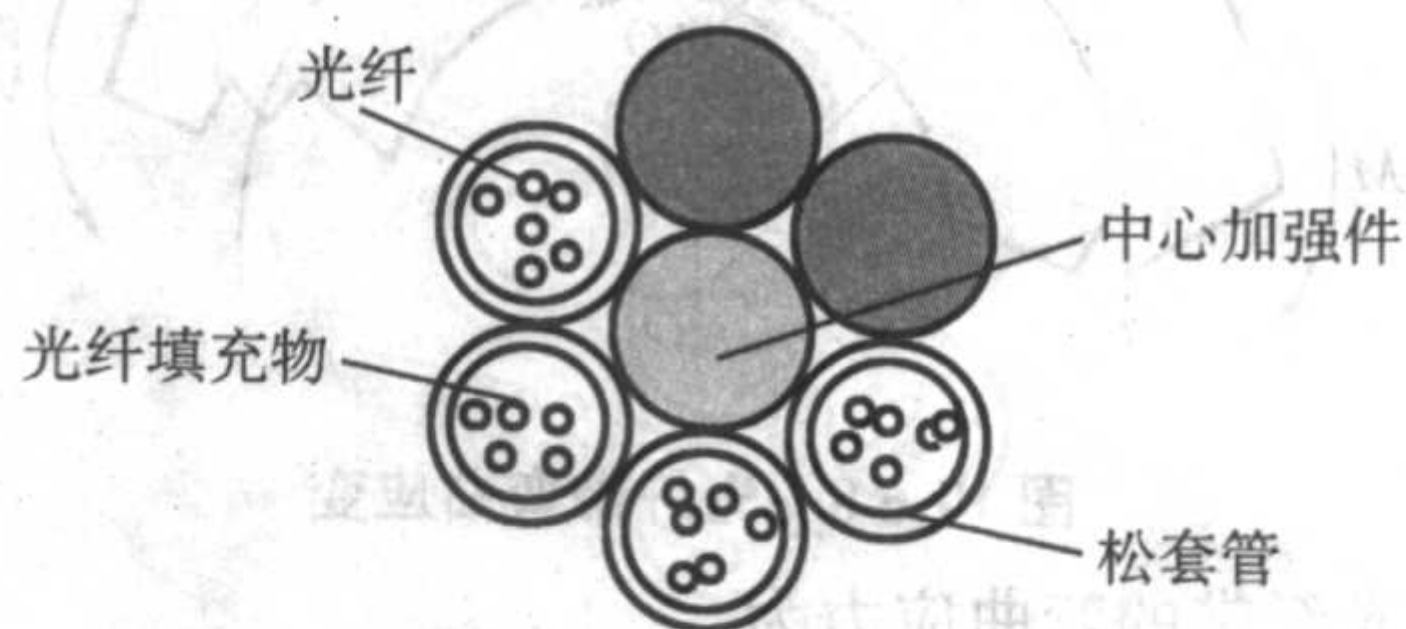


图 10.6-13 层绞的光单元结构示意图

为了使光纤在光缆使用、运输、敷设等场合和光纤弯曲



的情况下不受外拉力或不超过允许的拉应力，光纤长度和光缆长度相比，一定要有余长（对单芯光缆可以例外，因为光纤处在中心位置），获得这种余长的有效途径是采用光纤的螺旋形绞合法。绞合的螺旋方向，可以是单一不变的，也可以是正反方向周期变化的，即“SZ”型绞合。

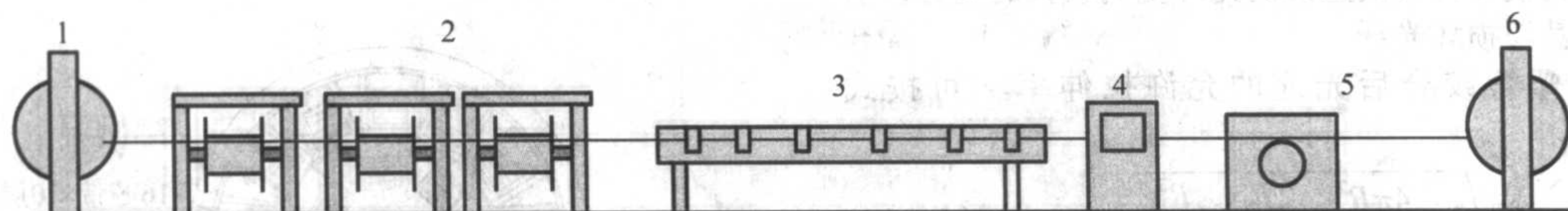


图 10.6-14 SZ 绞合生产线示意图  
1—加强件放线；2—十二头套塑光纤放线；3—SZ 绞合装置；  
4—高速扎纱装置；5—牵引；6—光缆收线

### 1) 生产线配置和技术要求

① 加强芯放线架 通常采用地轨龙门式加强芯放线架，盘具的旋转通过压在盘具边缘上的轮子带动。该装置可以调节压紧力，这样可避免频繁的齿轮箱换挡和拨销的使用。当更换盘具时可以通过控制面板对顶锥的高度进行设定，以适应不同的盘具直径。盘具的旋转可通过力矩控制，也可通过线速度控制。

根据所使用的标准盘具尺寸，随机应配有一套  $\Phi 80\text{ mm}$  标准顶锥。

盘具旋转，排丝，顶锥移动等功能都通过放线架的悬挂控制面板来操作。

为了保证加强芯在放线的过程中完全展开，应对展开角进行控制，以保证加强芯始终在中心线上。

可以设定几个位置来对应不同尺寸的盘具，快速更换盘具并自动搬夹。

② 张力调节轮 张力调节轮用来控制收线和放线的速度以保持线芯距地面的高度，维持稳定的张力。张力可通过移动张力调节轮长臂上的配重块来调节。该类型的张力调节轮装有放线排丝驱动装置，当线芯偏离中心线时，偏移角度传感器会将一个排丝纠正信号发送给放线架以保证加强芯始终在中心线上。

一个固定的导轮可以在设定的高度对缆芯进行导向。

③ 阻水纱的放纱架 需采用 1 根阻水纱绞合，2~3 根阻水纱平放。

④ 12 个套管放线架 套管放线适用于松套管光纤和紧套光纤，结构紧凑，并配有张力调节轮装置，根据不同的要求可以灵活地安装。对于使用的不同盘具，放纤架应能够自动搬夹到正确位置。套塑管紧套光纤的放纤张力通过轻便的、可调节的张力调节轮来控制。

生产线还有些附件便于套塑管和加强芯的穿线，能节约盘具装卸和生产时间。

⑤ 真空洁净系统 该系统用于吸收阻水纱和包带所产生的灰尘，包括真空洁净器、过滤器、遥控盒、废物收集容器，从真空洁净器到吸入口节头的管子。

⑥ SZ 绞生产线的绞头 绞头基于摇头节距盘原理，摇头同时起步，因减速比不同产生相位偏差，在中间为加强芯留路径。

对于不同标准绞合单元的直径和数量，设备应配带所需的模具。

⑦ 十字扎纱 十字扎纱可用作单点或两点扎纱，实际的纱筒直径，换纱报警的限位和其他参数都可通过面板显示和线控来读取、调节。

在扎纱工作时，其安全罩会自动锁死，万一发生紧停，扎纱头会自动停止并切断纱。

⑧ 阻扭装置 阻扭装置是为了防止绞合单元绞合后松

SZ 绞合生产线示意图如图 10.6-14 所示。绞合时要求套塑管和填充绳应放线平稳。一般缆芯中要添加阻水纱，阻水纱的作用是阻止水分或潮气纵向进入光缆，阻水纱应紧贴中心加强件保证阻水效果。绞合节距是形成光纤余长的关键因素，因此应保证节距的均匀一致。

开，可导向并调节压紧力。

⑨ 阻水带放带架和带成形装置 放带架适用于放一盘带子和一筒带子两种。当使用一筒带子时能够不停歇地进行生产，降低频繁停车的次数。

放带速度与整条生产线的线速度同步。放带架有断带报警，无带报警。带成形装置处于放带架后的扎纱装置中，可以快速锁紧。

⑩ 同心扎纱 实际的纱筒直径，换纱报警的限位和其他参数都可通过面板显示和线控来读取调节。

在扎纱工作时，其安全罩会自动锁死，万一发生紧停，扎纱头会自动停止并切断纱。

纱筒储存器通常可储存 2 个纱筒，主轴承的温度和振动情况处于在线测量状态，一旦超温或超出振动的设定值，可以进行在线控制。

⑪ 牵引轮 缆芯在主驱动轮和传动带之间导向，传动带压在缆芯上，速度显示在主控面板上。

⑫ 张力调节轮 张力调节轮用来控制收线和放线的速度以保持线芯距地面的高度，维持稳定的张力。张力可通过移动张力调节轮长臂上的配重块来调节。一个固定的导轮可以在设定的高度对缆芯进行导向。

⑬ 缆芯收线架 通常采用地轨龙门式缆芯收线架，盘具的旋转通过压在盘具边缘上的轮子带动，该装置可以调节压紧力。这样避免了齿轮箱换挡和拨销的使用，当更换盘具时可以通过控制面板对顶锥的高度进行设定，以对应不同的盘具直径。盘具的旋转可通过力矩控制，也可通过线速度控制，能够准确的对缆芯进行自动排丝。

根据所使用的标准盘具尺寸，随机应配有一套  $\Phi 80\text{ mm}$  标准顶锥。

盘具旋转，排丝，顶锥移动等功能都通过放线架的悬挂控制面板来操作。

⑭ 控制系统 控制系统应稳定，并有友好的人机界面。

2) SZ 绞合生产线生产的一般产品规格 SZ 绞合生产线的一般产品规格如表 10.6-1 所示。

表 10.6-1 SZ 绞合生产线的一般产品规格

| 缆芯数    | 每管纤数  | 管外径 | 加强芯直径 | 绞管数 | 缆芯径  |
|--------|-------|-----|-------|-----|------|
| 4~36   | 4~6   | 2.2 | 2.2   | 6   | 6.6  |
| 4~36   | 6     | 2.2 | 3.6   | 8   | 8.0  |
| 38~48  | 6~8   | 2.5 | 2.5   | 6   | 7.5  |
| 50~64  | 6~8   | 2.5 | 4.3   | 8   | 9.3  |
| 66~96  | 10~12 | 2.8 | 4.9   | 8   | 10.5 |
| 72     | 8~12  | 2.8 | 6.3   | 10  | 11.9 |
| 98~144 | 10~12 | 2.8 | 8.5   | 12  | 14.1 |



## (2) 光纤带光缆的绞合工艺要求

目前常用的带状光纤结构可分为中心管式、松套绞合式(包括S绞和SZ绞)和骨架式(S绞和SZ绞)三种。绞合式带状光纤的绞合工艺流程与层绞式光缆相同,但值得注意的是,绞合节距不能过小。这是因为带状光纤有一定宽度,节距过小会使光纤带两边沿的光纤受到较大的应力,引起衰减增加,甚至损坏光纤。

光纤带套塑管绞合后光缆的允许拉伸率 $\epsilon$ 可按式(10.6-14)计算

$$\epsilon = \sqrt{1 + \frac{4\pi R^2}{S^2} \left( \frac{2R_1}{R} - \frac{R_1^2}{R^2} \right)} - 1 \quad (6.6-14)$$

式中, $R_1$ 为松管内径与松管内光纤带等效圆间的间隙; $R$ 为套塑管中光纤带的螺旋半径; $S$ 为光纤带螺旋节距。

## (3) 骨架式光缆的绞合工艺要求

骨架式光缆是一种光缆结构形式,其中的光纤可以是散纤也可以是带状光纤。光纤或光纤带放入高密度聚乙烯挤制成的SZ(或S)型骨架槽中,骨架外包一层阻水带,双面涂塑铝带纵包后,再挤制聚乙烯护套。骨架中心有单股钢丝或多股绞合钢丝作为中心加强件。骨架式光缆的节距在挤制骨架槽时已经设定好,成缆时将光纤或光纤带放入槽中即可,但需要专门的成缆设备。光纤或光纤带在槽道内的余长通过光纤或光纤带入槽时拉伸骨架获得。骨架式光缆中的光纤带

宽度有一定限制,SZ骨架式光缆中的光纤带多采用四芯光纤带。S骨架式光缆中的光纤带多采用八芯以内光纤带。

骨架式光缆外径小,重量轻,光纤密集度高,光纤芯数目前已经可以达到1000芯,3000芯甚至4000芯。

图10.6-15为3000芯骨架式光缆的结构示意图。

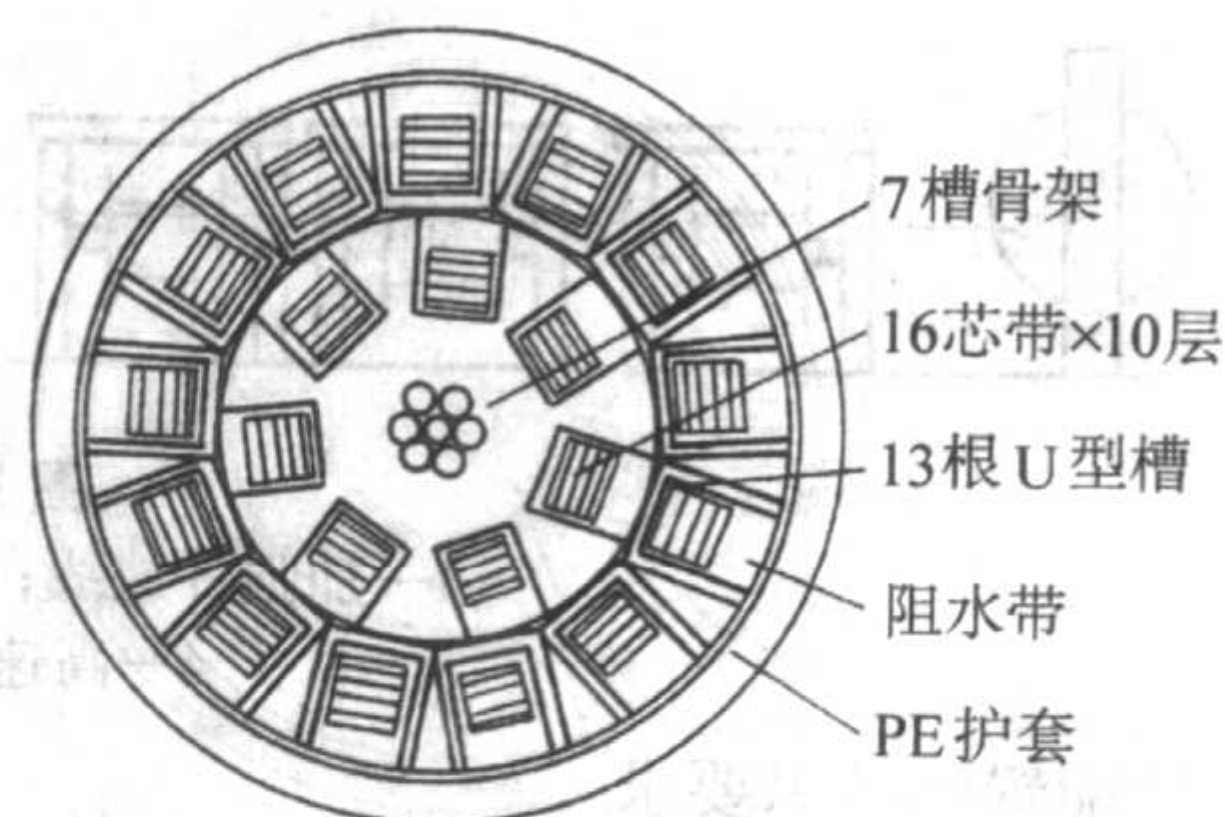


图10.6-15 3000芯骨架式光缆结构示意图

## 2.2 光缆的护套工艺

光缆护套是光缆中最重要的结构部件之一。它位于光缆的最外层,关系到光缆在各种敷设条件下对环境的适应性及其在使用寿命期内光缆传输性能的长期稳定性。如图10.6-16所示。

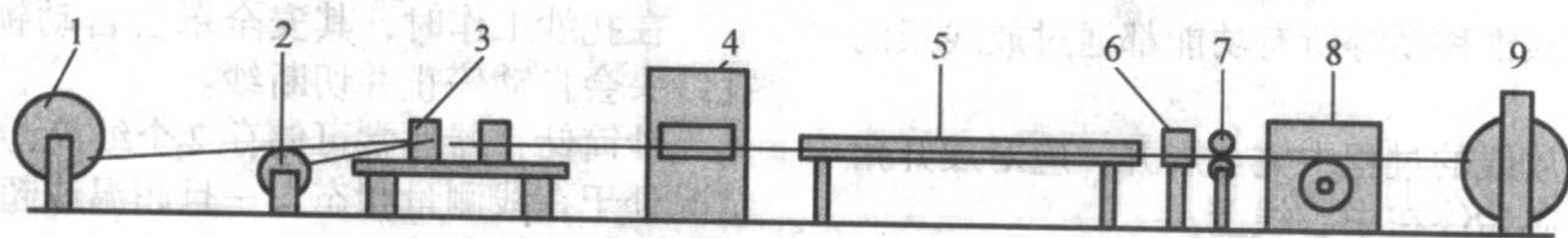


图10.6-16 光缆护套挤出工艺设备

1—缆芯放线; 2—钢/铝带放线; 3—钢/铝带纵包; 4—挤塑机; 5—冷却水槽;  
6—测径仪; 7—印字机; 8—牵引; 9—收线装置

## (1) 护套的挤出工艺

光缆应用领域的不断扩展及光缆应用场合的多样性,使得用于光缆护套的材料也是多种多样,不同的护套材料将在此章节的后面做进一步的介绍。不同的护套材料其挤出工艺要求略有不同,但大致的工艺流程是相似的,本节以最常见的中密度或高密度聚乙烯护套料的为例,介绍光缆护套的挤出工艺。

护套的制造一般采用塑料挤出机,挤出机的螺杆的长径比至少为25:1,以保证塑料的充分塑化,压缩比可根据材料选定。螺杆分三个区段:进料区、塑化区和混炼计量区。在进料区的塑料基本上应是固体粒状塑料,但为了进入压缩塑化区时及时塑化,需要受热而处于熔化初期的状态,所以第I区的温度控制是相当重要的工艺条件。通常为了除去塑料粒子中的水分或潮气,在加热干燥料斗中加温鼓风而使这些水分或潮气和料粒周围的空气一起通过加热漏斗排出。料粒干燥加热的温度必须严格控制,温度太低,干燥效果差;温度太高,塑料软化,影响料粒在进料区的推进。

在塑化压缩段,料粒从固体向熔融区过渡,螺杆的螺纹深度减少,增加对塑料的挤压剪切力,加热温度也相应提高。在混炼计量区,螺纹深度进一步减少,塑料在此段中处于完全的熔融状态,受到进一步的混炼和压缩以足够的压力通过滤孔进入机头,出模成形。在这一区段的加热温度需达到正常的挤出温度。

塑料挤出中的关键工艺因素之一是挤出模具的设计。挤出模具分三种形式:挤压式、半挤压式或挤管式。通常护套的挤出采用半挤压式或挤压式。在高密度聚乙烯护套挤出时,因高密度聚乙烯的比热熔较大(为低密度聚乙烯的1.3倍),因而需要的挤出机的热功率较大,挤出模的压力不宜太大,挤出压力太大时,挤出压力可能产生波动而造成成形

护套外径的竹节形波动,因此宜采用半挤压式方式减小挤出压力。用平行钢丝加强的中心束管式光缆需要采用挤压式成形。

根据光缆护套材料的拉伸比(DDR),按式(10.6-15)计算模套内径尺寸,模芯孔径选用比缆芯略大0.5mm左右。

$$D_D = [(D_0^2 - D_i^2)(DDR) + D_T^2]^{1/2} \quad (10.6-15)$$

式中, $D_D$ 为模套内径; $D_T$ 为模芯外径; $D_0$ 为光缆护套外径; $D_i$ 为光缆护套内径。

拉伸平衡度可按式(10.6-16)计算

$$DRB = \frac{(D_D : D_0)}{(D_T : D_i)} \quad (10.6-16)$$

其范围定在0.95~1.05之间。

## (2) 光缆护套中的铠装工艺

在光缆结构中,增加铠装层可增强光缆的抗拉和抗压性能,同时还能阻隔外界水分或潮气的径向渗入,起到进一步保护光纤的作用。光缆中常用的铠装材料有覆膜铝带和覆膜钢带。覆膜铝带和覆膜钢带的纵包成形与护套的挤出在同一条生产线上完成。铝带纵包工艺的关键是务必使成形模、定径模和挤出机模芯的轴线准直,以免荷叶边的出现,纵包搭盖面积约为总面积的20%左右。铝带厚度常用的是0.15mm和0.20mm,铝带两面各涂覆0.05mm的塑料层。铝带若需要接续时,应先除去涂覆层,叠合点焊或对接激光缝焊。整根光缆的铝带必须保证在电气上连续。

钢带轧纹纵包装置由轧纹机和纵包机两部分组成,轧纹机由滚筒、润滑装置、定位装置、轧纹装置、张力控制装置和机架构成。一对滚轮轧轮的间距(即轧纹深度)可以调节。通常是一个主动轮,一个被动轮。但若采用两个主动轧轮的结构可使钢带的齿轮形状更为均匀和精确。



皱纹钢带的纵包成形方法通常有两类：一种是滚轮成形，它是由一组垂直和水平的成形滚轮使皱纹钢带从平直开始逐步纵包成形。整个钢带的成形过程在滚轮上滚动摩擦，因此钢带的齿纹不会被压平（齿纹的深度变化小于5%），从而保证工艺质量。另一种是与铝带成形类似的用锥形模成形，由于皱纹钢带在锥形模内拉伸成形，钢带的齿纹会被拉的平坦。但由于前者的滚轮尺寸适应性差且价格昂贵，因此可以采用一个折中的方法：先用滚轮将平直的皱纹钢带两边翻边，然后用锥形模成形，最后再用滚轮定径。钢带的尺寸，钢带的接续及全长度上电气连续的要求均与铝带相同。钢带纵包成形的操作要点是保持整个成形轴线的准直，以免荷叶边的出现。

(3) 护套的完整性检验

光缆护套是光缆的第一道屏障，护套应均匀、光滑、平整，无裂纹、气泡或空洞等缺陷，因此在护套的制作过程中应采取措施进行检测。通常采用高压火花检验器来检验护套的完整性。高压火花检验器安装在冷却水槽之后，牵引轮之前。在光缆护套挤出时，全长度上在线检验护套的完整性，即在护套外表面和护套内的钢带或铝带的金属部件之间加上直流10~15 kV的高压。护套如有裂缝、杂质孔隙等缺陷时，高压击穿报警，这时可对护套进行检查修复。因而对于任何光缆的护套生产线，这是必不可少的在线检验装置。

(4) 光缆护套材料

1) 聚乙烯护套料 高密度聚乙烯和中密度聚乙烯具有较好的力学性能，并有良好的化学稳定性，在常温下几乎不溶于任何有机溶剂，耐多种酸、碱及盐类溶液的腐蚀，水密性好，水蒸气渗透性很低，加工性能良好，因此是光缆护套的首选材料。当聚乙烯护套料用作缆芯的防潮保护时，称为内护套，内护套又分为聚乙烯护套、铝—聚乙烯黏连护套、钢—聚乙烯黏结护套、夹带平行钢丝的钢—聚乙烯黏结护套等。

各类聚乙烯固有的缺点是其耐老化性能较差，特别是热氧化作用常使其性能变差，因而作为护套料用的聚乙烯必须加入抗氧化剂和紫外线吸收剂等。护套用聚乙烯材料应具有下列功能。

① 护套料是通过加入碳黑作为紫外线吸收剂，以防止紫外光对聚乙烯分子链的破坏而造成聚合物的降解老化。碳黑在护套料中必须均匀分散，分散度越好，对紫外光的屏蔽作用越好。可用碳黑含量和碳黑分散度两个指标来进行评判。

② 护套料的氧化诱导期应不小于20 min。护套料的抗氧化性能是通过掺加抗氧化剂来改善的。

由于掺入量很小，因此在生产工艺中也要解决分散均匀性问题。

③ 护套料还应有良好的耐环境应力开裂性能，耐环境应力开裂的试验方法可按有关标准的要求进行。

2) 无卤阻燃聚烯烃护套料 无卤阻燃聚烯烃护套料主要使用在有低烟、无卤阻燃要求的光缆上。无卤阻燃聚烯烃护套料是无卤低烟的洁净阻燃材料。其阻燃原理是光缆遇火燃烧时，护套料中添加的无机阻燃剂Al(OH)<sub>3</sub>或Mg(OH)<sub>2</sub>会遇热分解，释放出结晶水，吸收大量热量，稀释氧气，抑止燃烧护层的温度上升，而Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或MgO<sub>2</sub>形成阻燃壳层，从而达到阻燃的目的。

3) 耐电痕护套料 当全介质光缆（ADSS光缆）安装在架空电力线路上时，为抵抗电场对光缆护套产生的电腐蚀作用，需采用耐电痕护套料做成光缆外护套。

耐电痕护套料具有耐电痕腐蚀能力的基本原理是适当减少碳黑的含量，增大分散在聚合物中碳黑分子之间的平均距离，从而减少其导电能力，从而可以减小在高电场下的电痕腐蚀。为了补偿碳黑含量减少而导致抗紫外老化能力下降的问题，必须同时添加其他类型的抗紫外线添加剂。这种采用混合型添加剂的方法，既能保持护套的抗紫外老化的能力，又具有抗电痕能力，特别适用于ADSS光缆。一种耐电痕护套料的物理和电气性能如表10.6-2所示。

表 10.6-2 一种耐电痕护套料的物理和电气性能

| 序号 | 项目                     | 单位                | 典型值     |
|----|------------------------|-------------------|---------|
| 1  | 密度                     | g/cm <sup>3</sup> | 0.95    |
| 2  | 熔融指数                   | g/10 min          | 0.50    |
| 3  | 低温脆化温度，F <sub>60</sub> | ℃                 | -76     |
| 4  | 抗张强度（断裂）               | MPa               | 15.2    |
| 5  | 抗张强度（屈服）               | MPa               | 22.1    |
| 6  | 断裂伸长率                  | %                 | 700     |
| 7  | 硬度（SHORE），D            |                   | 61      |
| 8  | 耐环境应力开裂，10%TX-10活化剂    | h                 | >48     |
| 9  | 介电常数，1 kHz（1 MHz）      |                   | 2.30    |
| 10 | 介电常数，1 kHz（1 MHz）      |                   | 0.000 2 |

4) 聚氯乙烯护套料 聚氯乙烯护套料主要用于室内光缆或软线缆的护层。聚氯乙烯护套料具有一定的阻燃性能，为整个室内光缆的阻燃性能的提高有一定的贡献。室内光缆用的聚氯乙烯护套料的力学性能如表10.6-3所示。

表 10.6-3 聚氯乙烯护套料的力学性能

| 序号 | 项 目               | 单位  | 指标    |
|----|-------------------|-----|-------|
| 1  | 抗拉强度 热老化处理前（最小值）  | MPa | 12.5  |
|    | 热老化前后变化率 TS （最大值） | %   | 20    |
|    | 热老化处理温度           | ℃   | 100±2 |
|    | 热老化处理时间           | h   | 24×10 |
| 2  | 断裂伸率 热老化处理前（最小值）  | %   | 150   |
|    | 热老化处理后（最小值）       | %   | 125   |
|    | 热老化前后变化率 EB （最大值） | %   | 20    |
|    | 热老化处理温度           | ℃   | 100±2 |
| 3  | 热老化处理时间           | h   | 24×10 |
|    | 热收缩率（最大值）         | %   | 5     |
|    | 热处理温度             | ℃   | 110±3 |
|    | 热处理时间             | h   | 2     |
| 4  | 耐热冲击              |     | 表面无裂纹 |
|    | 热处理温度             | ℃   | 150±2 |
|    | 热处理时间             | h   | 1     |
| 5  | 高温下抗压性能（最小值）      | %   | 50    |
|    | 热处理温度             | ℃   | 80±2  |
|    | 热处理时间             | h   | 16    |



(5) 常用光缆的型号规格  
目前常用的光缆规格列于表 10.6-4 中。

| 表 10.6-4 常用室外光缆型号说明 |                     |                       |
|---------------------|---------------------|-----------------------|
| 序号                  | 型 号                 | 说 明                   |
| 1                   | GYTA (GYTA03 - C)   | 层绞式铝包光缆               |
| 2                   | GYTS (GYTG03 - C)   | 层绞式钢包光缆               |
| 3                   | GYTA53 (GYTA53 - C) | 层绞式铝包 + 钢包光缆          |
| 4                   | GYTY53 (GYTY53 - C) | 层绞式内护 + 钢包光缆          |
| 5                   | GYTS53 (GYTG03 - C) | 层绞式钢包 + 钢包光缆          |
| 6                   | GYTA33              | 层绞式铝包 + 钢丝铠装光缆        |
| 7                   | GYTS33              | 层绞式钢包 + 钢丝铠装光缆        |
| 8                   | GYTY53 + 33         | 层绞式内护 + 钢包 + 单层钢丝铠装光缆 |
| 9                   | GYTY53 + 333        | 层绞式内护 + 钢包 + 双层钢丝铠装光缆 |
| 10                  | GYFTY (GYFT03 - C)  | 层绞式非金属单护光缆            |
| 11                  | GYFTY05             | 层绞式非金属双护光缆            |
| 12                  | GYFTA               | 层绞式非金属加强件铝包光缆         |
| 13                  | GYFTS               | 层绞式非金属加强件钢包光缆         |

| 续表 10.6-4 |                        |                     |
|-----------|------------------------|---------------------|
| 序号        | 型 号                    | 说 明                 |
| 14        | GYFTA53                | 层绞式非金属加强件铝包 + 钢包光缆  |
| 15        | GYFTY53                | 层绞式非金属加强件内护 + 钢包光缆  |
| 16        | GYFTZ                  | 层绞式非金属阻燃光缆          |
| 17        | GYTZA                  | 层绞式铝包阻燃光缆           |
| 18        | GYTZS                  | 层绞式铝包阻燃光缆           |
| 19        | GYDTS                  | 层绞式钢包带缆             |
| 20        | GYDTA                  | 层绞式铝包带缆             |
| 21        | GYDTY53                | 层绞式内护 + 钢包带缆        |
| 22        | ADSS                   | 全介质承式层绞光缆           |
| 23        | GYXTW (GYTG03 - Z (S)) | 中心管钢包、束管式钢包光缆       |
| 24        | GYXTW53 (GYTG53 - Z)   | 中心管式双包光缆            |
| 25        | GYXTY (GYT03 - S)      | 束管式光缆               |
| 26        | GYDXTW                 | 中心管式带缆              |
| 27        | GYTY54                 | 层绞式内护 + 钢包 + 防蚁护层光缆 |
| 28        | GYTA54                 | 层绞式铝包 + 钢包 + 防蚁护层光缆 |

编写：王英明（烽火通信科技股份有限公司）  
史惠萍（烽火通信科技股份有限公司）



# 第7章 光纤的特性、标准及其测试方法

## 1 光纤的特性

如前所述, 光纤具有众多的特性, 如传输特性、光学特性和几何特性等。本节将分多模光纤和单模光纤, 就描述这些特性的术语给予定义, 以便准确描述和应用。

### 1.1 多模光纤的特性

光纤的几何特性和光学特性几乎不受成缆方法的影响, 而传输特性却极大地依赖传送信号所用的波长, 在一定程度上还受光纤成缆过程的影响, 环境和试验状态都是重要的条件。因此在测试方法中都要给予规定。

#### (1) 几何特性

它是与光纤的尺寸结构相关的特性, 描述其特性的有芯直径、包层直径、芯/包层同心误差、不圆度等参数。

光纤的几何特性是根据光纤的折射率剖面来确定的, 对于一个实际光纤, 从芯到包层其折射率并非突变, 而是连续过渡的, 纤芯和包层并没有明显的边界, 如何定义纤芯界限就是一个难题。

根据 ITU-T 有关建议, 考察折射率剖面分布, 通过一个给定的折射率值  $n_3$  来确定纤芯的边界。即折射率为  $n_3$  的点所构成的界限

$$n_3 = n_2 + k(n_1 - n_2) \quad (10.7-1)$$

式中,  $n_2$  是最内均匀包层的折射率;  $n_1$  是最大折射率;  $k$  是常数, 通常称之为“ $k$  因子”, 它与测试方法稍有关系, 通常都取 0.025。

1) 芯或包层中心 对于一个光纤横截面, 其芯或包层中心就是芯或包层区外限边界的最佳拟合圆的圆心。

2) 芯直径 纤芯和包层之间边界的最佳拟合圆的直径。

3) 包层直径 包层外界限的最佳拟合圆的直径。

4) 芯直径容差 芯直径的真实值与标称值之间的差。

5) 包层直径容差 包层直径的真实值与标称值之间的差。

6) 芯/包层同心误差 纤芯中心和包层中心之间的距离除以芯直径。

7) 芯容差区域 对于一个光纤的横截面, 芯的容差区域就是芯的实际外界限的外切圆和芯实际外界限所包围的内切圆之间的范围, 而且这两个圆都与纤芯同心。

例如: 对于一个椭圆纤芯, 其外切圆就是以椭圆长轴为半径的圆, 其内接圆就是以短轴为半径的圆。此纤芯的芯容差区域就是这两个同心圆之间的区域。

8) 纤芯不圆度 由上述芯容差区域所定义的两个圆的直径之差除以芯直径。

9) 包层容差区域 对于一个光纤的横截面, 包层容差区域就是包层的实际外界限的外切圆和包层实际外界限的内切圆之间的范围, 而且这两个圆都与包层同心。

10) 包层不圆度 由上述包层容差区域所定义的两个圆的直径之差除以包层直径。

#### (2) 光纤的光学特性

1) 折射率剖面 (折射率分布) 光纤通信用得最多的多模光纤是多模梯度指数光纤, 其标称折射率剖面可表示为

$$d(x) = 1 - x^g \quad (10.7-2)$$

这里

$$d(x) = \frac{n(x) - n(1)}{n(0) - n(1)}$$

且  $n(x)$  = 在  $x$  处的折射率

$$x = r/a \quad (0 \leq r \leq a)$$

$a$  = 芯半径

$1 \leq g \leq 3$  它与所用波长有关。

2) 数值孔径 对一光纤端面, 如果能进入光纤芯或出射光纤芯的射线的最大锥顶角为  $2\phi$ , 则  $NA = \sin\phi$  称该锥顶处的数值孔径, 其大小同锥顶所在地的折射率有关, 还同测试所用波长有关。

3) 最大理论数值孔径 最大理论数值孔径

$$NA_{\max} = (n_1^2 - n_2^2)^{1/2} \quad (10.7-3)$$

式中,  $n_1$  是纤芯的最大折射率;  $n_2$  是最内均匀包层的折射率。

它实际上就是光纤端面折射率最大处的数值孔径。

4) 相对折率差  $\Delta$   $\Delta = (n_1 - n_2) / n_1$  (10.7-4)

#### (3) 光纤的力学特性

光纤的筛选水平: 它是人为规定的一个张应力或应变值, 全长光纤都要在这个应力值下经受一个规定的短时间周期的考验。

#### (4) 光纤的传输特性

如前所述光纤的传输特性极大地依赖于所用波长, 且与环境和外界条件相关, 因此它具有一个统计概率分布, 这个分布与光纤的设计和制造过程有关, 因此对传输特性的规范值必须考虑到这个分布。例如: 对一个确定的应用, 对一个规定的指标可以不要求 100% 的产品都满足。而实际上仅有极少数的产品不满足指标。

1) 衰减系数 见 1.2 节有关衰减的内容。

2) 一根光纤的带宽 一根光纤基带响应函数的幅值下降到相对于频率为 0 的光功率幅值 -3 dB (-6 dB 电功率) 时所对应的频率值即是此光纤的带宽。

对多模光纤, 带宽主要受限于模畸变和色度色散。

3) 色度色散 在一根光纤中由于光源中的不同波长的光有不同的群速度, 从而引起每单位光源谱宽光脉冲的展宽, 称其为色度色散, 通常表示为 ps/nm。它可以是由下列一个或多个因素所产生: 材料色散, 波导色散, 折射率剖面色散 (简称剖面色散)。

注意: 光纤的偏振模色散并不是色度色散, 它也是一种模畸变, 即不同偏振模的光有不同的群速度所至, 只不过对多模光纤其影响可忽略。参见 1.2 (5) 和 (4) 有关 PMD 的内容。

4) 色度色散系数 它是每单位长度光纤的色度色散。通常表示为 ps/(nm·km)。

## 1.2 单模光纤的特性

由于单模光纤的特殊性, 已不能像多模光纤那样将特性划分为几何特性、光学特性和传输特性, 例如: 单模光纤不要求芯直径参数, 而引入了模场直径且在一定程度上代替了芯直径的功能。又如单模光纤的截止波长, 它是由波导结构决定的物理量, 但它的实际值严重地受到传输状态的影响, 故既不能归入光学特性, 也不能归入传输特性。因此, 这里对单模光纤不再按光学特性和传输特性来划分特性种类, 而是采用各个参数逐一开列的方式。下面对各特性的要点和定义, 介绍如下。



## (1) 机械特性

为了保证光纤的机械特性,对光纤进行涂复和二次套塑,这在第5章和第6章有详细描述。

1) 光纤的筛选水平 参阅1.1(3)节。

2) 应力腐蚀参数(抗疲劳参数) 它是评定在一定条件下(应力、环境等),光纤表面微裂纹生长快慢的参数,此参数值越大,裂纹生长越慢,光纤寿命越长。应力腐蚀参数通常用 $n$ 表示。它是一个无量纲的参数,它在经验上同施加应力后光纤裂纹的生长相关。其值与周围温度、湿度以及其他的环境状态有关。通常,按施加应力的方式不同,可将此参数分为动态值和静态值。

通过特定的测试方法可得到此参数的动态值和静态值。

## (2) 模场特性

模场特性是单模光纤所特有的一个性质,所谓模场就是光纤中 $LP_{01}$ 模的单模电磁场分布,它决定着光纤中空间光强的分布。

1) 模场直径 它是表征模场特性的参数。模场直径(MFD)  $2\omega$ 是在光纤横截面上, $LP_{01}$ 模的电磁场强度横向范围的度量。它代表模场光斑的大小。由远场强度分布 $F^2(\theta)$ 来定义, $F(\theta)$ 是远场分布, $\theta$ 是远场角,其定义式如下

$$2\omega = \frac{\lambda}{\pi} \left[ \frac{2 \int_0^{\pi/2} F^2(\theta) \sin\theta \cos\theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} F^2(\theta) \sin^3\theta \cos\theta d\theta} \right]^{1/2} \quad (10.7-5)$$

2) 模场中心 模场中心就是光纤横截面中光强度分布的中心位置。设模场中心位于矢量 $\vec{r}_c$ ,则它就是位置矢量 $\vec{r}$ 的归一化光强度加权积分

$$\vec{r}_c = \frac{\iint_A \vec{r} I(\vec{r}) dA}{\iint_A I(\vec{r}) dA}$$

必须提出,实际光纤中模场中心并非总是与光强度最大值一致。 $A$ 表示光强分布区域。

3) 模场同心误差 模场中心与包层中心之间的距离。

4) 模场不圆度 由于产品验收时通常不需要测量模场不圆度,因此在此也不需定义。实际上从模场直径的定义式(10.7-5)可看出, $2\omega$ 是个平均概念的量,它与 $\theta$ 无关,要想对模场不圆度下定义极为困难,即使给出一个定义,测量起来也极不易。

## (3) 几何特性

其概念和定义同于多模光纤,见1.1几何特性。惟一有所差别的是关于纤芯几何参数的定义,其原因有二:其一,单模光纤芯区极小,直径仅有几微米,用测多模光纤的方法来确定纤芯的几何参数,精度很差;其二单模光纤中,传输光能量相当大的部分在纤芯以外的包层中,模场特性更为重要。因此,对单模光纤是采用近场强度分布图来定义纤芯中心,其定义如下。

1) 纤芯中心 由光纤中心区域射出的近场强度图中,在某一恒定光强度下所有点的最佳拟合圆的圆心。测量所用波长大于光纤截止波长或小于截止波长,也可同时用多个波长的光照射光纤不同区域。

必须指出,上述恒定强度值可选区间为近场强度最大值的5%和50%之间。此外,单模光纤纤芯中心与模场中心通常具有良好的一致性。

2) 芯同心误差 纤芯中心和包层中心之间的距离。

## (4) 色度色散的定义

1) 色度色散 由于组成光源的光谱中不同波长的光在光纤中群速度不同,会产生光脉冲展宽,此种现象称之为光

纤的色度色散。表征它的参数有色度色散系数、零色散波长和零色散斜率。

光纤的色度色散由材料色散、波导色散和光纤剖面色散所构成。

2) 这里特别在“色散”前面加了“色度”二字,是要强调它是直接与波长相关的参数,而所谓“模间色散”、“偏振模色散”均与波长无关。

3) 色度色散系数 对于一个单位长度光纤,由于一个单位波长的变化所引起的光脉冲时延变化,它通常用 $ps/(nm \cdot km)$ 来表示。

4) 零色散波长 色度色散系数为零的波长。

5) 零色散斜率 色度色散系数相对于波长的曲线在零色散波长处的斜率。

## (5) 其他特性

1) 截止波长 理论截止波长就是在单模光纤中能保证单模传输的最短波长。此参数可由光纤的折射率剖面计算出来。如果在小于截止波长下,会有多个模同时传输,光纤不再是单模光纤而是多模光纤了(可参阅第2章)。

在光纤中,从多模向单模特性的过渡并不是在某一波长下突变发生,而是发生在一个较为平滑的波长范围(参见本章3.1节)。因此,为了确定光纤在通信网中的特性,较少用到理论截止波长,而经常采用的是单模光纤特性的实际阈值波长,从而引入了一个更为有效的截止波长参数,其定义如下:

当总功率(包括注入的高次模)与基模功率之比降到0.1 dB以下时,所对应的波长中较大的波长。按照这个定义,当各个模受到均衡激励时,二阶模( $LP_{11}$ )会遭到比基模( $LP_{01}$ )大19.3 dB的衰减。

由于截止波长与光纤的长度和弯曲有关,例如,光纤的应变状态。所以截止波长的最终值依赖于被测光纤是否处在光缆散开的状态或者光纤是未成缆的短段。因此存在着三种类型的截止波长定义:光缆截止波长,光纤截止波长和跳线截止波长。

① 光缆截止波长 $\lambda_c$  在22 m平直放置的光缆中,剥开被测光缆两端护套等保护层,各端露出1 m长的预涂覆光纤,并在两端裸露光纤上各松绕一个半径为40 mm的圆圈,以此测得的截止波长称为光缆截止波长。

作为一种替代,此参数 $\lambda_c$ 可以通过测量22 mm未成缆预涂覆光纤来得到,此时光纤中间要松绕半径大于140 mm的几个圈,光纤两端各弯一个半径为40 mm的圈。只要这种替代被证明与前述定义方法所得值相差在10 mm以内即认为可用。

② 光纤截止波长 $\lambda_c$  光纤截止波长是对包含一个半径为140 mm的松绕圈(或等效圈),而其余部分保持松弛平直的2 m长预涂覆光纤测得的截止波长。

③ 跳线光缆截止波长 $\lambda_c$  跳线光缆截止波长是在长为2 m,带有一半半径为 $X$ 的圈(有些部门规定 $X=76$  mm)或等效圈,余下部分保持平直的跳线光缆下测得的截止波长。

④ 关于截止波长的一些实际考虑 为了避免模噪声和色散代价,光缆系统中最短长度光缆(包括修复用长度)的截止波长 $\lambda_c$ 应小于最低预期系统波长 $\lambda_s$ ;即 $\lambda_c < \lambda_s$ 。

这样就保证了每个光缆段都满足单模工作。任何不完美的接续点都会产生一些高次模( $LP_{11}$ )的光功率,并且单模光纤在短距离内(几米长,它依赖于敷设状态)通常都支持这些高次模。因此,为了给光纤一个足够距离,使 $LP_{11}$ 模在到达下一个接续点之前就衰减掉,就必须规定两个接续点之间的最小距离。如果在最短光缆段能满足 $\lambda_c < \lambda_s$ ,则所有更长的光缆段都自动满足此条件,再不必担心系统的基本段长,它都能保证系统呈单模工作。



光纤的截止波长和模场直径联合在一起可用来评估光纤的弯曲敏感性。高的截止波长和小的模场直径会导致更大的抗弯曲能力。这就是为什么有厂家总希望规定一个更高些的截止波长  $\lambda_c$  值, 甚至此参数的上限值已超过系统工作波长也在所不惜。所有的实际敷设技术和光缆设计都要确保光缆截止波长在工作波长以下。

2) 衰减 一根长度为  $L$  的光纤在波长  $\lambda$  下的衰减  $A(\lambda)$  定义如下

$$A(\lambda) = 10 \lg \frac{P_1(\lambda)}{P_2(\lambda)} \quad (\text{dB}) \quad (10.7-6)$$

式中,  $P_1(\lambda)$  和  $P_2(\lambda)$  分别是在  $\lambda$  波长下光纤起始端和末端的光功率。

对于一根均匀的光纤, 在线性光学范围内, 可以定义一个衰减系数 (dB/km) 的参数, 它与光纤的长度无关, 其定义是

$$\alpha(\lambda) = \frac{A(\lambda)}{L} \quad (10.7-7)$$

这里单位长度通常取公里 (km)。函数  $\alpha(\lambda)$  被称为光纤的衰减谱。

### 3) 偏振模色散 (PMD)

① PMD 的概念 PMD 是两个正交偏振模之间的差分群时延 (Differential Group Delay, DGD), 对于数字系统其结果能引起脉冲展宽, 对模拟系统能引起信号畸变。

在一个理想的圆对称的光纤中, 两个偏振模呈简并状态, 传输速度相同。然而, 实际光纤并不是理想的圆对称, 而且总会受到局部应力, 从而产生双折射, 破坏了圆对称。因此, 传输光会劈裂成两个本地偏振模, 它们各以不同的速度传输着。光纤的这种非圆对称性沿着光纤和时间都是非常随机的, 这就导致了 PMD 的统计特性。DGD 的“最大值”可从统计学导出。显然, 偏振模色散, 其实与“色”毫无关系, 只是一个习惯称呼而已。

对于一给定的任意放置的光纤在一给定的波长和时间上, 总存在两个偏振态, 称之为主偏振态 (Principal States of Polarization, PSP)。如果仅仅只有一个 PSP 被激励, 则由于 PMD 引起的脉冲展宽就不存在了。相反, 当两个 PSP 等量地激励时, 由 PMD 引起的脉冲展宽会达最大值, 而且与两个 PSP 的群时延差相关。

② 主偏振态 (PSP) 当一根光纤工作在大于截止波长的某一准单色光波长时, 输出的主偏振态是两个正交偏振态, 如果光波长 (或光频率) 稍微发生变化, 输出的两个正交偏振态的偏振特性不发生变化。则相应的两个正交输入偏振态即称为输入 PSP。调整输入端的偏振方向即可找到两个 PSP。

必须指出: 本地双折射是沿光纤而变的, PSP 与光纤长度有关 (这与高双折射光纤相反)。此外, PSP 是依时间和光频而变的随机复矢量。然而, 据定义, 存在着一个小的光频范围, 即 PSP 带宽, 在这个范围内 PSP 可被认为实际上是恒定的。再者, 如果一个信号所具有的光频带宽大于 PSP 带宽, 那么, 就会产生二阶 PMD。这就意味着输出光退偏了, 而且伴随着增加了一个色度色散的影响。

③ 差分群时延 ( $[\delta\tau(\nu)] = \text{ps}$ ) 差分群时延 (DGD) 就是两个 PSP 的群时延的时间差。其单位为 ps。

必须指出: 两个模之间的差分群时延 DGD 依波长而异, 由于环境的变化它可能随时间而变。典型的变化幅度是一个数量级。对于长度为  $L$  的标准光缆, 如果  $L \gg h$  ( $h$  耦合长度) (这是实际中发生最多的情况), 则在两偏振模之间就发

生了强的模耦合。在此情况下, DGD 的概率分布是麦克斯威尔分布 (Maxwellian distribution)。

④ PMD 时延的三个定义 下列三个 PMD 时延定义, 对实际情况在测量允许的重复性范围之内被确认是等效的。

二次矩 PMD 时延  $P_s$ ●:

$P_s$  是在光纤输出端与光强的分布  $I(t)$  相关的时间的均方差的二倍 ( $2\sigma$ ), 这里激励进光纤的是短脉冲信号, 且忽略了色度色散的贡献。数学表达式为

$$P_s = 2(\langle t^2 \rangle - \langle t \rangle^2)^{1/2} = 2 \left[ \frac{\int I(t) t^2 dt}{\int I(t) dt} - \left( \frac{\int I(t) t dt}{\int I(t) dt} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (10.7-8)$$

这里  $t$  表示光到达光纤输出端的时间。

在实际情况中, 激励脉冲的宽度和由于色度色散引起的脉冲展宽都必须从得到的  $P_s$  中扣除。详情可看本章 3.1 节。

平均差分群时延  $P_m$ :

$P_m$  是两个主偏振态之间的差分群时延  $\delta\tau(\nu)$  在光频范围 ( $\nu_1, \nu_2$ ) 内的平均值

$$P_m = \frac{\int_{\nu_1}^{\nu_2} \delta\tau(\nu) d\nu}{\nu_2 - \nu_1} \quad (10.7-9)$$

这里  $\nu_1, \nu_2$  分别为光频的上下限。

必须指出: 对温度、时间和机械的扰动取平均通常是一种可接受的代替对光频取平均的方法, 但由于实际操作起来极为困难, 故很少采用。在上述对  $\nu_2 \sim \nu_1$  取平均实际也隐含了前述扰动因素的影响。

均方根差分群时延  $P_r$ :

其定义为

$$P_r = \left[ \frac{\int_{\nu_1}^{\nu_2} \delta\tau(\nu)^2 d\nu}{\nu_2 - \nu_1} \right]^{1/2} \quad (10.7-10)$$

### 4) PMD 系数

PMD 系数用  $\text{PMD}_c$  表示, 需区别两种情况:

弱偏振模间的耦合 (短光纤)

$$\text{PMD}_c [\text{ps/km}] = P_s/L, P_m/L, \text{或 } P_r/L \quad (10.7-11)$$

强偏振模间耦合

$$\text{PMD}_c [\text{ps}/\sqrt{\text{km}}] = P_s/\sqrt{L}, P_m/\sqrt{L}, \text{或 } P_r/\sqrt{L} \quad (10.7-12)$$

这里  $L$  为光纤长度。

应该注意: 在已敷设的典型长度 2 km 光缆中多半都会呈现强偏振模间耦合。通常情况下, 差分群时延是光波长、时间的随机函数, 而且不同光纤也是随机变化的。因此, 在多数情况下, PMD 系数必须采用平方根公式 (10.7-12) 计算。

高双折射光纤 (例如保偏光纤) 不表现出差分群时延的统计分布, 因为它们几乎不存在模耦合或仅存非常弱的模耦合。典型的是: 差分群时延是常数。

然而, 许多情况下, 在已敷设光缆中可观察到居中的模耦合。严格的分类尚待 ITU-T 相关研究组研究。

为了评估对系统性能的影响, 必须考虑差分群时延是常数还是呈统计分布。

差分群时延的瞬时值限制着数字系统的传输能力。差分群时延相对于波长的微商值 (即二阶 PMD) 限制着模拟系统

● 这是按 ITU-TG.650 有关定义翻译过来的。但它与 3.1 (6) 节干涉法有矛盾。首先这里是短脉冲光信号, 干涉法中光源为宽谱连续光信号, 其次数据处理公式也不尽相同。笔者认为此定义仅有理论意义, 与测量方法相对应的定义尚待研究。如果采用二个主偏振态光的时间相关函数定义, 就不存在矛盾, 定义的实用性也无问题。



的信噪比。因此,群时延的统计分布(相对于时间和波长,或者相对于波长)在保证实际系统性能中起着重要作用。

#### (6) 光纤的非线性特性

在高比特率系统中,为了增加无中继距离,会千方百计地提高信号的光功率,从而产生了光信号与石英光纤传输介质的非线性相互作用,由于工作物质是光纤,模场直径小,功率密度大,作用距离很长,非线性现象在较低光功率下就会非常明显。光纤非线性可分两类,一类与散射有关(如受激布里渊散射SBS和受激喇曼散射SRS),另一类与物质的Kerr效应有关(即光纤的折射率会随光强而变)。这些非线性现象有时是有害的要避免,但有些地方也可加以利用,要充分增强(例如拉曼光纤放大器和宽谱光源)。它们通常会影晌光纤传输系统,特别是长途光放大系统的传输质量。因为SBS的阈值最小,故首先关注的是SBS。

描述单模光纤非线性特性的主要参数有:有效面积 $A_{\text{eff}}$ 和修正因子 $K$ ,非线性系数 $n_2/A_{\text{eff}}$ 以及受激布里渊散射阈值 $P_{\text{th}}$ 等。

1) 有效面积 $A_{\text{eff}}$ 和修正因子 $K$  它同光纤的非线性密切相关,其定义如下

$$A_{\text{eff}} = 2\pi \left[ \int_0^\infty I(r) r dr \right]^2 / \int_0^\infty I(r)^2 r dr \quad (10.7-13)$$

这里 $I(r)$ 为光纤基模场强度随半径 $r$ 的分布。此定义实际上借用了非线性光学中光斑的定义,当 $I(r)$ 呈高斯分布时, $I(r) = \exp(-2r^2/w^2)$ ,这里 $2w$ 就是单模光纤的模场直径,则可得出

$$A_{\text{eff}} = \pi w^2 \quad (10.7-14)$$

它仅对阶跃光纤在某些波长范围是足够精确的,但对大多数类型的光纤则不然,因此引入下面常用的关系式

$$A_{\text{eff}} = K\pi w^2 \quad (10.7-15)$$

这里 $K$ 称为修正因子,它们可从实测 $A_{\text{eff}}$ 和 $w$ 导出。对G.652光纤, $K = 0.970 \sim 0.980$  (1310 nm);  $0.960 \sim 0.970$  (1550 nm); 对G.653光纤, $K = 0.940 \sim 0.950$  (1310 nm);  $0.950 \sim 0.960$  (1550 nm); 对G.654光纤, $K = 0.975 \sim 0.985$  (1550 nm); 对G.655光纤, $K = 1.020 \sim 1.160$  (1550 nm)。

$A_{\text{eff}}$ 的实际测量可用3.1中的模场直径测量方法来进行。只要得出近场分布 $I(r)$ ,即可按定义算出 $A_{\text{eff}}$ 。几种色散补偿光纤的非线性参数值参见表10.9-1。

2) 非线性系数( $n_2/A_{\text{eff}}$ ) 在特殊情况下,光纤折射率与光纤内的光强有关,即 $n = n_0 + n_2 I$ 。这里 $n_0$ 是折射率的线性部分(即与强度 $I$ 无关的部分), $n_2$ 是非线性折射率,对普通通信单模光纤其值为 $2.2$ 到 $2.3 \times 10^{-16}$  ( $\text{cm}^2/\text{W}$ ),对色散补偿光纤为 $3 \times 10^{-16}$  ( $\text{cm}^2/\text{W}$ )。测量方法尚待ITU-T进一步研究。

3) SBS阈值 $P_{\text{th}}$  在使用窄带光源的强度调制系统中,当注入光纤的功率超过某一定值时,将有一部分功率明显地从前向传输的信号光转向背向传输,此定值即为 $P_{\text{th}}$ 。光纤中的SBS是由于光纤中声子(声波)散射所致,虽然前后向都有散射,但主要的是后向散射,对于常用单模光纤SBS的光频比注入光低约11 GHz(在约为1550 nm波长下),SBS的光谱宽约为44 MHz。在约为1300 nm波长下,SBS光的频率约低13 GHz(在约为1300 nm)。

① SBS的 $P_{\text{th}}$ 估算 从理论可导出 $P_{\text{th}}$ 的近似表达式

$$P_{\text{th}} = 21 \frac{kA_{\text{eff}}}{gL_{\text{eff}}}; L_{\text{eff}} = \frac{1 - \exp(-\alpha L)}{\alpha} \quad (10.7-16)$$

式中, $k$ 是由偏振态的自由度决定的常数( $1 \leq k \leq 2$ ,对非保偏光纤 $k = 2$ ,对保偏光纤 $k = 1$ ); $g$ 是布里渊增益系数(单位是:长度/功率,大约等于 $4 \cdot 10^{-9}$   $\text{cm}/\text{W}$ ); $A_{\text{eff}}$ 是有效面积。 $\alpha$ 为光纤衰减系数, $L$ 为光纤长度(km)。

由此可得出 $P_{\text{th}}$ 的实用近似表达式:

$$P_{\text{th}} = 0.11 \left[ K\pi \left( \frac{2w}{2} \right)^2 \frac{\alpha}{1 - \exp(-\alpha L)} \right] \quad (10.7-17)$$

式中, $K$ 为前面第1)节中的修正因子, $2w$ 、 $\alpha$ 和 $L$ 分别为光纤的模场直径、衰减系数和长度(km)。对G.652光纤典型值为:约为6.4 mW (1310 nm),约为4.2 mW (1550 nm)。

②  $P_{\text{th}}$ 的测量方法  $P_{\text{th}}$ 的准确定义:在窄带高功率连续光源下,当背向散射光功率等于经过待测光纤后输出的光功率时,对应的入射功率即为 $P_{\text{th}}$ 值。

根据定义利用 $2 \times 2$ 光纤耦合器不难进行实际测量,具体方法可参看ITU-T G.650相关建议。

#### (7) 色度色散的纵向均匀性

在3.1(5)中谈到的色度色散测量。得出的基本上都是在整个待测长度上的平均值,纵向的均匀性仍不得而知。光纤的非线性与色度色散的纵向均匀性密切相关。但目前尚无可靠的测量方法。ITU-T G.650 (10/2000)中以附录的形式提出了一种“基于背向散射法测量色度色散均匀性的方法”。其原理是从光纤两端分别测量背向散射曲线,由于光纤各地的背向散射与本地模场直径相关。对一系列波长测出背向散射曲线。从而近似地导出模场直径的关系曲线 $w(x, \lambda)$ ,这里 $x$ 为光纤轴向位置, $\lambda$ 为波长。由此导出光纤波导色散 $D_w(x, \lambda)$ , (其中还利用到与待测光纤相接的参考光纤的已知数据如 $w(\lambda)$ ,  $\lambda_c$ 等参数)由光纤材料色散特性直接算出材料色散 $D_m(x, \lambda)$ 。由此即可得出色度色散系数的分布函数: $D(x, \lambda) = D_m(x, \lambda) + D_w(x, \lambda)$  [ $\text{ps}/(\text{nm} \cdot \text{km})$ ]。笔者认为这仅是一种“估算方法”,算不上真正的测量,有待研究的问题不少。有兴趣的读者请阅“IEC Document 61746 Ed.1.0 86/118/CDV”和ITU-T G.650 (10/2000,或2003)附录IV。

## 2 有关光纤和光缆的国际、国内标准

这里所说的标准仅是有关通信光纤和光缆的常用标准,有国际标准、国内标准之分。国际标准主要有国际电信联盟电信标准化组(ITU-T)的有关建议和国际电工技术委员会(IEC)第86技术委员会(TC86)第86A分技术委员会制定的有关国际标准。国内标准有由中华人民共和国国家技术监督局发布的国家标准和各行业部委发布的行业标准。另外国际上经常碰到的还有Bellcore (Bell Communications Research, Inc.)标准、(美国)电气和电子工程师学会IEEE (Institute for Electrical and Electronics Engineers)的有关标准、(美国)电子/电信工业联盟EIA/TIA<sup>①</sup>的标准以及其他一些地域性组织的有关标准。它们服务的主要对象通常是局部技术领域或地域,其内容与ITU-T和IEC大同小异,只是有的项目更详细或更具体。由于篇幅所限这里不再一一介绍。

### 2.1 ITU-T的建议

主要常用标准见表10.7-1。

表10.7-1 ITU-T有关光纤和光缆的建议

| 标准号                | 标准名称                               |
|--------------------|------------------------------------|
| ITU-T G.650 (2003) | 单模光纤和光缆相关参数的定义和测试方法                |
| ITU-T G.651 (1998) | 50/125 $\mu\text{m}$ 多模梯度指数光纤光缆的特性 |

① 电信工业协会TIA (Telecommunications Industry Association) 是美国电子工业联盟EIA (Electronic Industries Alliance) 的电信分会,它受美国国家标准协会(American National Standards Institute)委托制定电信业内美国国家标准。



续表 10.7-1

| 标准号                | 标准名称                |
|--------------------|---------------------|
| ITU-T G.652 (2003) | 单模光纤和光缆的特性          |
| ITU-T G.653 (2000) | 色散位移单模光缆的特性         |
| ITU-T G.654 (2002) | 截止波长位移单模光纤和光缆的特性    |
| ITU-T G.655 (2003) | 非零色散位移单模光纤和光缆的特性    |
| ITU-T L.14 (1992)  | 确定光缆在负载情况下拉伸性能的测量方法 |
| ITU-T L.25 (1996)  | 架空使用的光缆             |

## 2.2 IEC 有关光纤和光缆的国际标准

有关常用标准见表 10.7-2。

表 10.7-2 IEC 有关光纤和光缆的国际标准

| 标准号                             | 标准名称  |
|---------------------------------|---|
| IEC 60793-1-1 (2002-12)         | 光纤——1-1: 测量方法和试验程序——导则  |
| IEC 60793-1-20 (2001-09)        | 光纤——1-20: 光纤几何参数测量方法和试验程序   |
| IEC 60793-1-21 (2001-09)        | 光纤——1-21: 涂覆层几何参数测量方法和试验程序  |
| IEC 60793-1-22 (2001-08)        | 光纤——1-22: 光纤长度的测量方法和试验程序  |
| IEC 60793-1-30~1-39 (2001~2003) | 光纤——1-30~1-39: 力学性能测量方法和试验程序 (筛选、抗拉强度、涂覆层剥离、应力腐蚀敏感性、光纤翘曲度)                              |
| IEC 60793-1-40~1-49 (2001~2003) | 光纤——1-40~1-49: 传输特性和光学特性测量方法和试验程序 (衰减、带宽、色度色散、数值孔径、截止波长、模场直径、透光度变化的监测、大弯损耗、偏振模色散、差分模时延) |
| IEC 60793-1-50~1-59 (2001~2003) | 光纤——1-50~1-59: 环境性能测量方法和试验程序 (在稳态下的阻热性、干热、温度变化、浸水、Gamma 射线)                             |
| IEC 60793-2 (2003)              | 光纤——2: 产品规范——总则   |
| IEC 60793-2-10 (2002)           | 光纤——2-10: 产品规范——A1 类多模光纤的规范   |
| IEC 60793-2-20 (2001)           | 光纤——2-20: 产品规范——A2 类多模光纤的规范   |
| IEC 60793-2-30 (2001)           | 光纤——2-30: 产品规范——A3 类多模光纤的规范   |
| IEC 60793-2-40 (2002)           | 光纤——2-40: 产品规范——A4 类多模光纤的规范   |
| IEC 60793-2-50 (2004)           | 光纤——2-50: 产品规范——B 类单模光纤的规范  |
| IEC 60794-1-1 (2001)            | 光缆——1-1: 总规范——总则  |
| IEC 60794-1-2 (2003)            | 光缆——1-2: 总规范——基本的光缆试验程序   |
| IEC 60794-2 (2002)              | 光缆——2: 室内光缆——分规范  |
| IEC 60794-2-10 (2002)           | 光缆——2-10: 室内光缆——单芯和双芯光缆的系列规范  |
| IEC 60794-2-11 (2004)           | 光缆——2-11: 室内光缆——房屋布线用单芯和双芯光缆的产品规范   |
| IEC 60794-2-20 (2003)           | 光缆——2-20: 室内光缆——多芯配线光缆的系列规范   |
| IEC 60794-2-21 (2004)           | 光缆——2-21: 室内光缆——房屋布线用多芯配线光缆的产品规范  |
| IEC 60794-2-30 (2003)           | 光缆——2-30: 室内光缆——光纤带光缆的系列规范  |
| IEC 60794-2-31 (2004)           | 光缆——2-31: 室内光缆——房屋布线光纤带光缆的产品规范  |

续表 10.7-2

| 标准号                   | 标准名称  |
|-----------------------|---|
| IEC 60794-2-40 (2003) | 光缆——2-40: 室内光缆——带缓冲层的 A4 类光纤的单芯和双芯光缆的系列规范       |
| IEC 60794-3 (2001)    | 光缆——3: 分规范——室外光缆                                |
| IEC 60794-3-10 (2002) | 光缆——3-10: 室外光缆——管道和直埋通信光缆系列规范                   |
| IEC 60794-3-12 (2004) | 光缆——3-12: 室外光缆——房屋布线用管道和直埋通信光缆的产品规范             |
| IEC 60794-3-20 (2002) | 光缆——3-20: 室外光缆——自承式架空光缆的系列规范                    |
| IEC 60794-3-21 (2004) | 光缆——3-21: 室外光缆——房屋布线用自承式架空光缆的产品规范               |
| IEC 60794-3-30 (2002) | 光缆——3-30: 室外光缆——跨越湖、河水下用通信光缆系列规范                |
| IEC 60794-4 (2003)    | 光缆——4: 分规范——沿电力线的架空光缆                           |
| IEC 60794-4-1 (1999)  | 光缆——4-1: 高压线用架空光缆                               |
| IEC 60794-4-10        | 光缆——4-10: OPGW (Optical Power Ground Wire)      |
| IEC 60794-4-20        | 光缆——4-20: ADSS (All Dielectric Self Support) 光缆 |
| IEC 60794-4-30        | 光缆——4-30: 电力线附着光缆                               |
| IEC 60794-4-40        | 光缆——4-40: OPPC (Optical phase conductor)        |
| IEC 62048: 2001       | 光纤可靠性的幂函数式理论                                    |

另外还有一些尚未形成正式标准,但是可作为参考的技术报告 TR (Technical Report),例如:

- IEC/TR 62283 (2003) 核辐射—纤维光学导则
- IEC/TR 62284 (2003) 单模光纤有效面积的测量—导则
- IEC/TR 62316 (2003) OTDR 后向散射扫描解读导则
- IEC/TR 62324 (2003) 采用连续波法测量单模光纤喇曼增益效应—导则

在 ITU-T 的建议中也有类似的情况,不过它是作为附录放在正文后面。

## 2.3 中华人民共和国国家标准

国家标准见表 10.7-3。

表 10.7-3 光纤和光缆国家标准

| 标准号                 | 标准名称                                 |
|---------------------|--------------------------------------|
| GB/T 1597.1 (1998)  | 光纤总规范 第1部分 总则                        |
| GB/T 1597.2 (1998)  | 光纤总规范 第2部分 尺寸参数试验方法                  |
| GB/T 1597.3 (1998)  | 光纤总规范 第3部分 力学性能试验方法                  |
| GB/T 1597.4 (1998)  | 光纤总规范 第4部分 传输特性和光学特性试验方法             |
| GB/T 1597.5 (1998)  | 光纤总规范 第5部分 环境性能试验方法                  |
| GB/T 7242.1 (1998)  | 光缆 第1部分 总规范 (包括总则、力学性能试验方法和环境性能试验方法) |
| GB/T 9771 (2000)    | 通信用单模光纤系列                            |
| GB/T 9771.1 (2000)  | 非色散位移单模光纤特性                          |
| GB/T 9771.2 (2000)  | 截止波长位移单模光纤特性                         |
| GB/T 9771.3 (2000)  | 波长段扩展的非色散位移单模光纤特性                    |
| GB/T 9771.4 (2000)  | 色散位移单模光纤特性                           |
| GB/T 9771.5 (2000)  | 非零色散位移单模光纤特性                         |
| GB/T 13993.1 (1992) | 通信光缆系列, 第1部分: 总则                     |



续表 10.7-3

| 标准号                              | 标准名称                      |
|----------------------------------|---------------------------|
| GB/T 13993.2 (200x) <sup>①</sup> | 通信光缆系列, 第 2 部分: 核心网用室外光缆  |
| GB/T 13993.3 (2000)              | 通信光缆系列, 第 3 部分: 综合布线用室内光缆 |
| GB/T 13993.4 (200x) <sup>①</sup> | 通信光缆系列, 第 4 部分: 接入网用室外光缆  |

① 表示尚未正式出版。

2.4 国内通信行业标准

有关光纤和光缆的国内通信行业标准见表 10.7-4。

表 10.7-4 通信用光纤和光缆的行业标准 (已发布)

| 标准号              | 标准名称                       |
|------------------|----------------------------|
| YD/T 769 (1995)  | 中心束管式全填充型通信用室外单模光缆         |
| YD/T 898 (1997)  | 单芯光缆                       |
| YD/T901 (2001)   | 核心网用光缆——层绞式通信用光缆           |
| YD/T979 (1998)   | 光纤带技术要求和试验方法               |
| YD/T 980 (1998)  | 全介质自承式光缆                   |
| YD/T 981 (1998)  | 接入网用光纤带光缆                  |
| YD/T 982 (1998)  | 应急光缆                       |
| YD/T 100 (1998)  | 非零色散位移单模光纤特性               |
| YD/T 908 (2000)  | 光缆型号命名方法                   |
| YD/T 1065 (2000) | 单模光纤偏振模色散试验方法              |
| YD/T 1069 (2000) | 扁平型光纤带室内光缆, 第 1 部分: 单光纤带光缆 |
| YD/T 1114 (2001) | 无卤阻燃光缆                     |

2.5 国际、国内标准中光纤类别对照

(1) 单模光纤的类别对照 (见表 10.7-5)

表 10.7-5 单模光纤的类别对照

| 光纤名称           | IEC 分类编号 | ITU-T 建议编号 | 国标编号 |
|----------------|----------|------------|------|
| 非色散位移单模光纤      | B1.1     | G.652 A、B  | B1.1 |
| 截止波长位移单模光纤     | B1.2     | G.654      | B1.2 |
| 波长扩展的非色散位移单模光纤 | B1.3     | G.652C、D   | B1.3 |

表 10.7-7 G.652 光纤和光缆的参数建议值

| 光纤参数值  |                      |         |         |         |         |
|--------|----------------------|---------|---------|---------|---------|
| 参数名称   | 说明                   | 数 值     |         |         |         |
|        |                      | G.652.A | G652.B  | G652.C  | G.652.D |
| 模场直径   | 波长/nm                | 1 310   | 1 310   | 1 310   | 1 310   |
|        | 标称值范围/ $\mu\text{m}$ | 8.6~9.5 | 8.6~9.5 | 8.6~9.5 | 8.6~9.5 |
|        | 容差/ $\mu\text{m}$    | 0.7     | 0.7     | 0.7     | 0.7     |
| 包层直径   | 标称值/ $\mu\text{m}$   | 125.0   | 125.0   | 125.0   | 125.0   |
|        | 容差/ $\mu\text{m}$    | 1       | 1       | 1       | 1       |
| 芯同心误差  | 最大值/ $\mu\text{m}$   | 0.8     | 0.8     | 0.8     | 0.8     |
| 包层不圆度  | 最大值                  | 2.0%    | 2.0%    | 2.0%    | 2.0%    |
| 光缆截止波长 | 最大值/nm               | 1 260   | 1 260   | 1 260   | 1 260   |

续表 10.7-5

| 光纤名称       | IEC 分类编号 | ITU-T 建议编号 | 国标编号 |
|------------|----------|------------|------|
| 色散位移单模光纤   | B2       | G.653      | B2   |
| 色散平坦单模光纤   | B3       |            |      |
| 非零色散位移单模光纤 | B4       | G655A、B、C  | B4   |

注: 空档表示无此光纤标准和分类, 且在相应的范围内基本不用此光纤。

注意一: IEC 正在 (2004) 讨论提出一个新光纤类别, B5, 它是“用于 G.652 光纤的色散斜率补偿光纤”其色散和色散斜率均为负值。它既是色散补偿光纤同时也是路线传输光纤。

注意二: ITU-T G.656 宽带光传输用非零色散光纤和光缆 (2004 年 3 月通过, 尚未正式公布)。

(2) 多模光纤的类别对照

IUT-T 仅对 50/125  $\mu\text{m}$  多模梯度指数光纤光缆有 G.651 建议 (1998 年)。其后停止了研究。

IEC 则对各种多模光纤有较详细的研究, 且直到近年都有不少研究成果。其分类见表 10.7-6。

表 10.7-6 IEC 多模光纤分类

| 类别 | 材料       | 类型      | 按芯径/包径 ( $\mu\text{m}$ ) 分子类 |
|----|----------|---------|------------------------------|
| A1 | 玻璃芯/玻璃包层 | 梯度折射率光纤 | 50/125、62.5/125、100/140 三种   |
| A2 | 玻璃芯/玻璃包层 | 阶跃折射率光纤 | 100/140、200/240、200/280 三种   |
| A3 | 玻璃芯/塑料包层 | 阶跃折射率光纤 | 200/300、200/380、200/230 三种   |
| A4 | 塑料       | 塑料光纤    | 980/1 000、730/750、480/500 三种 |

国标及行标的多模光纤分类基本上等同于 IEC 相关标准, 只是类别少得多。

2.6 单模光纤参数的标准值 (或建议值)

由于 IEC 标准与 ITU-T 标准基本一致, 且使用较多的是 IUT-T 的标准。故这里仅介绍 ITU-T 标准。

(1) ITU-T G..652 单模光纤和光缆的参数值

ITU-T G..652 光纤分四个子类分别列表 10.7-7。其中筛选张力 0.69 GPa 对应于  $\phi 125 \mu\text{m}$  石英光纤为 1% 应变或 8.8 N 力。本文中其他地方不再另注明。



续表 10.7-7

| 光纤参数值        |   |                      |        |        |         |
|--------------|---|----------------------|--------|--------|---------|
| 参数名称         | 说明  | 数 值                  |        |        |         |
|              |   | G.652.A              | G652.B | G652.C | G.652.D |
| 弯曲损耗         | 半径/mm   | 30                   | 30     | 30     | 30      |
|              | 圈数  | 100                  | 100    | 100    | 100     |
|              | 在 1 550 nm 最大值/dB                                 | 0.50                 |        |        | 0.50    |
|              | 在 1 625 nm 最大值/dB                                 |                      | 0.50   | 0.50   | 0.50    |
| 筛选张力         | 最小值/GPa   | 0.69 (1%应变或 8.8 N 力) | 0.69   | 0.69   | 0.69    |
| 色度色散系数       | $\lambda_{0min}/nm$                               | 1 300                | 1 300  | 1 300  | 1 300   |
|              | $\lambda_{0max}/nm$                               | 1 324                | 1 324  | 1 324  | 1 324   |
|              | $S_{0max}/ps \cdot nm^{-2} \cdot km^{-1}$         | 0.093                | 0.093  | 0.093  | 0.093   |
| 未成缆光纤 PMD 系数 | 最大值/ $ps \cdot km^{-1/2}$                         | ①                    | ①      | ①      | ①       |
| 光缆参数值        |   |                      |        |        |         |
| 衰减系数         | 在 1 310 nm 最大值<br>/dB·k <sup>-1</sup>             | 0.5                  | 0.4    |        |         |
|              | 在 1 310 nm ~ 1 625 nm<br>最大值②/dB·km <sup>-1</sup> |                      |        | 0.4    | 0.4     |
|              | 在 1 383 ± 3 nm 最大值<br>/dB·km <sup>-1</sup>        |                      |        | ③      | ③       |
|              | 在 1 550 nm 最大值<br>/dB·km <sup>-1</sup>            | 0.4                  | 0.35   | 0.3    | 0.3     |
|              | 在 1 625 nm 最大值<br>/dB·km <sup>-1</sup>            |                      | 0.4    |        |         |
| PMD 系数       | M 样本数   | 20                   | 20     | 20     | 20      |
|              | Q 超过规定值概率   | 0.01%                | 0.01%  | 0.01%  | 0.01%   |
|              | 最大 PMD <sub>Q</sub> / $ps \cdot km^{-1/2}$        | 0.5                  | 0.20   | 0.5    | 0.20    |

① 它是一非强制性的值，可由厂家根据 PMD<sub>Q</sub> 值来规定，当然，对一特定的光缆结构要能证明这个值能满足 PMD<sub>Q</sub> 的要求。  
② 波长范围可扩大到 1 260 nm，但由于 Rayleigh 散射损耗其相应波长的衰减值要比 1 310 nm 处的大 0.07 dB/km。此时，光缆截止波长不大于 1 250 nm。  
③ 在该波长下的衰减值应小于或等于经过氢老化试验（按 IEC 60793-2-50）后在 1 310 nm 处的规定值。

(2) ITU-T G.653 和 G.654 单模光纤和光缆的参数建议值  
各参数值列于表 10.7-8 和表 10.7-9。表中色度色散系数  
栏内  $D_{max}$  为在窗口  $1\,550\,nm \pm \Delta\lambda_w$  内的最大值。

| 表 10.7-8 G.653 光纤和光缆参数建议值 |                |           |
|---------------------------|----------------|-----------|
| 光纤参数值                     |                |           |
| 参数名称                      | 说 明            | 数 值       |
| 模场直径                      | 波长/nm          | 1 550     |
|                           | 标称值范围/ $\mu m$ | 7.8 ~ 8.5 |
|                           | 容差/ $\mu m$    | ± 0.8     |
| 包层直径                      | 标称值范围/ $\mu m$ | 125       |
|                           | 容差/ $\mu m$    | ± 1       |
| 芯同心误差                     | 最大值/ $\mu m$   | 0.8       |
| 包层不圆度                     | 最大值            | 2.0%      |
| 光缆截止波长                    | 最大值/nm         | 1 270     |

| 续表 10.7-8    |   |       |
|--------------|---|-------|
| 光纤参数值        |   |       |
| 参数名称         | 说 明                                       | 数 值   |
| 弯曲损耗         | 半径/mm                                     | 37.5  |
|              | 圈数  | 100   |
|              | 在 1 550 nm 最大值/dB                         | 0.5   |
| 筛选张力         | 最小值/GPa                                   | 0.69  |
| 色度色散系数       | $\lambda_{0min}/nm$                       | 1 500 |
|              | $\lambda_{0max}/nm$                       | 1 600 |
|              | $S_{0max}/ps \cdot nm^{-2} \cdot km^{-1}$ | 0.085 |
|              | $D_{max}/ps \cdot nm^{-1} \cdot km^{-1}$  | 3.5   |
|              | $\Delta\lambda_{0max}/nm$                 | 50    |
|              | $\Delta\lambda_w/nm$                      | 25    |
| 未成缆光纤 PMD 系数 | 最大值/ $ps \cdot km^{-1/2}$                 | ①     |



续表 10.7-8

| 光缆参数值  |   |       |
|--------|---|-------|
| 参数名称   | 说 明   | 数 值   |
| 衰减系数   | 在 1 550 nm 的最大值/dB·km <sup>-1</sup>             | 0.35  |
| PMD 系数 | M 样本数   | 20    |
|        | Q 超过规定值概率                                       | 0.01% |
|        | PMD 最大值 PMD <sub>Q</sub> /ps·km <sup>-1/2</sup> | 0.5   |

① 见表 10.7-7。

表 10.7-9 G.654 光纤和光缆参数建议值

| 光纤参数值        |   |             |             |
|--------------|---|-------------|-------------|
| 参数名称         | 说 明   | 数 值         |             |
|              |   | G.654.A     | G.654.B     |
| 模场直径         | 波长/nm   | 1 550       | 1 550       |
|              | 标称值范围/μm  | 9.5~10.5    | 9.5~13.0    |
|              | 偏差/μm   | ±0.7        | ±1.0        |
| 包层直径/μm      | 标称值范围/μm<br>偏差/μm   | 125<br>±1.0 | 125<br>±1.0 |
| 芯同心误差/μm     | 最大值   | 0.8         | 0.8         |
| 包层不圆度        | 最大值   | 2.0%        | 2.0%        |
| 光缆截止波长/nm    | 最大值   | 1 530       | 1 530       |
| 弯曲损耗         | 半径/nm   | 37.5        | 37.5        |
|              | 圈数  | 100         | 100         |
|              | 在 1 550 nm 最大值/dB   | 0.50        | 0.50        |
| 筛选张力         | 最小值/GPa   | 0.69        | 0.69        |
| 色度色散系数       | $D_{1\,550\text{ nm}}$ /ps·nm <sup>-1</sup> ·km <sup>-1</sup> | 20          | 22          |
|              | $S_{1\,550\text{ nm}}$ /ps·nm <sup>-2</sup> ·km <sup>-1</sup> | 0.070       | 0.070       |
| 未成缆光纤 PMD 系数 | 最大值/ps·km <sup>-1</sup>                                       | ①           | ①           |
| 光缆参数值        |   |             |             |
| 衰减系数         | 在 1 550 nm 的最大值/dB·km <sup>-1</sup>                           | 0.22        | 0.22        |
| PMD 系数       | M 样本数   | 20          | 20          |
|              | Q 超过规定值概率   | 0.01%       | 0.01%       |
|              | 最大 PMD <sub>Q</sub> /ps·km <sup>-1/2</sup>                    | 0.5         | 0.5         |

① 见表 10.7-7。

G.653 是零色散位移单模光缆，零色散波长在 1 550 nm 附近，适宜于在 1 550 nm 波段具有非均等通道间隔的 ITU-T G.691 和 G.692 系统。许多海底系统用到这种光缆，其光缆截止波长有高达 1 500 nm 的实例。

G.654 光纤是截止波长位移单模光纤， $\lambda_c$  可高达 1 530 nm，其零色散波长  $\lambda_0$  仍在 1 310 nm 附近，其衰减系数特别低。此类光纤常常采用掺 F 凹陷包层及纯硅芯或低掺 Ge 芯，因此衰减系数可低至 0.15 dB/km（在 1 550 nm）。其中，G.654.A 子类光纤适宜于在 1 550 nm 波段的 ITU-T G.691、G.692、G.957 和 G.977 系统；G.654.B 子类光纤更适宜于长距离、大容量 WDM 传输系统，例如 G.975 所描述

的带遥控泵浦的光放大器的无中继海底系统，以及 G.977 所描述的带光放大器海底系统。

G.653 和 G.654 光纤基本上是日本生产，主要为日本公司所用。

(3) ITU-T G.655 单模光纤和光缆的参数值  
各参数值见表 10.7-10。

表 10.7-10 G.655 光纤和光缆的参数建议值

| 光纤参数值                                       |  |                  |                  |                  |
|---|--|------------------|------------------|------------------|
| 参数名称  | 说 明  | 数 值              |                  |                  |
|   |  | G.655.A          | G.655.B          | G.655.C          |
| 模场直径  | 波长/μm  | 1 550            | 1 550            | 1 550            |
|   | 标称值范围/μm   | 8~11             | 8~11             | 8~11             |
|   | 容差/μm  | ±0.7             | ±0.7             | ±0.7             |
| 包层直径  | 标称值/μm   | 125              | 125              | 125              |
|   | 容差/μm  | ±1               | ±1               | ±1               |
| 芯同心误差                                       | 最大值/μm   | 0.8              | 0.8              | 0.8              |
| 包层不圆度                                       | 最大值/%  | 2.0              | 2.0              | 2.0              |
| 光缆截止波长                                      | 最大值/nm   | 1 450            | 1 450            | 1 450            |
| 弯曲损耗  | 半径/nm  | 30               | 30               | 30               |
|   | 圈数   | 100              | 100              | 100              |
|   | 在 1 550 nm 最大值/dB  | 0.50             | 0.50             | 0.50             |
| 筛选张力  | 最小值/GPa  | 0.69             | 0.69             | 0.69             |
| 色度色散系数<br>波长范围：<br>1 530~1 565 nm<br>(C 波段) | $\lambda_{\min}$ 和 $\lambda_{\max}$ /nm                            | 1 530 和<br>1 565 | 1 530 和<br>1 565 | 1 530 和<br>1 565 |
|   | $D_{\min}$ 的最小值<br>/ps·nm <sup>-1</sup> ·km <sup>-1</sup>          | 0.1              | 1.0              | 1.0              |
|   | $D_{\max}$ 的最大值<br>/ps·nm <sup>-1</sup> ·km <sup>-1</sup>          | 6.0              | 10.0             | 10.0             |
|   | 符号   | 正或负              | 正或负              | 正或负              |
|   | $D_{\max} \sim D_{\min}$<br>/ps·nm <sup>-1</sup> ·km <sup>-1</sup> |                  | ≤5.0             | ≤5.0             |
| 色度色散系数<br>波长范围：<br>1 565~1 625 nm<br>(L 波段) | $\lambda_{\min}$ 和 $\lambda_{\max}$ /nm                            |                  | 待定               | 待定               |
|   | $D_{\min}$ 的最小值<br>/ps·nm <sup>-1</sup> ·km <sup>-1</sup>          |                  | 待定               | 待定               |
|   | $D_{\max}$ 的最小值<br>/ps·nm <sup>-1</sup> ·km <sup>-1</sup>          |                  | 正或负              | 正或负              |
| 未成缆光纤 PMD 系数                                | 最大值/ps·km <sup>-1/2</sup>  |                  | ①                | ①                |

光缆参数值

|        |  |       |       |       |
|--------|--|-------|-------|-------|
| 衰减系数   | 在 1 550 nm 的最大值/dB·km <sup>-1</sup>        | 0.35  | 0.35  | 0.35  |
|        | 在 1 625 nm 的最大值/dB·km <sup>-1</sup>        |       | 0.4   | 0.4   |
| PMD 系数 | 样本数 M                                      | 20    | 20    | 20    |
|        | 超规定值的概率 Q                                  | 0.01% | 0.01% | 0.01% |
|        | PMD <sub>Q</sub> 最大值/ps·km <sup>-1/2</sup> | 0.5   | 0.5   | 0.2   |

① 见表 10.7-7。

必须指出，表 10.7-10 中， $\lambda_{\min}$  和  $\lambda_{\max}$  之间 D 值可正可负，



但无零色散点。

G.655.A子类光纤因在波长范围内(1 530~1 565 nm,即C波段)色散系数较低,DWDM中易出现非线性效应,故总输入功率受限,最小通道间隔也限制在200 GHz。

G.655.B子类光纤在DWDM中总输入功率较高,通道间隔典型值为100 GHz或更低,其PMD要求可满足10 Gb/s系统至少400 km。其波段C+L波段。

G.655.C子类光纤更严格的PMD要求可满足10 Gb/s系统400 km以上的传输,以及40 Gb/s的DWDM系统。其波段范围为C+L。G.655.B和G.655.C在许多海底系统中被采用。

(4) ITU-T G.656单模光纤和光缆参数的建议值

G.656光纤是“宽带光传输用非零色散单模光纤”,它较之G.655光纤具有更宽的应用。波长带宽从1 460 nm~1 625 nm。常称为S+C+L波段。

它可保证通道间隔100 GHz、40 Gb/s系统至少传400 km。

各参数值见表10.7-11。

表 10.7-11 G.656 光纤光缆参数的建议值

| 光纤参数           |   |                                |
|----------------|---|--------------------------------|
| 参数名称           | 说明  | 数值                             |
| 模场直径           | 波长/nm<br>标称值范围/ $\mu\text{m}$<br>容差/ $\mu\text{m}$  | 1 550<br>7.0~11.0<br>$\pm 0.7$ |
| 包层直径           | 标称值/ $\mu\text{m}$<br>容差/ $\mu\text{m}$   | 125<br>$\pm 1$                 |
| 芯同心误差          | 最大值/ $\mu\text{m}$  | 0.8                            |
| 包层不圆度          | 最大值   | 2.0%                           |
| 光缆截止波长         | 最大值/nm  | 1 450                          |
| 弯曲损耗           | 半径/nm<br>圈数<br>在1 625 nm最大值/dB  | 30<br>100<br>0.50              |
| 筛选张力           | 最小值/GPa   | 0.69                           |
| 色度色散系数         | $\lambda_{\min}$ 和 $\lambda_{\max}$ /nm<br>$D_{\min}$ 的最小值/ $\text{ps}\cdot\text{nm}^{-1}\cdot\text{km}^{-1}$<br>$D_{\max}$ 的最大值/ $\text{ps}\cdot\text{nm}^{-1}\cdot\text{km}^{-1}$<br>符号 | 1 460~1 625<br>2<br>14<br>正    |
| 未成缆光纤<br>PMD系数 | 最大值/ $\text{ps}\cdot\text{km}^{-1/2}$   | ①                              |
| 光缆参数           |   |                                |
| 衰减系数           | 在1 460 nm的最大值<br>/dB·km <sup>-1</sup>   | 0.4                            |
|                | 在1 550 nm的最大值<br>/dB·km <sup>-1</sup>   | 0.35                           |
|                | 在1 620 nm的最大值<br>/dB·km <sup>-1</sup>   | 0.4                            |
| PMD系数          | M样本数  | 20                             |
|                | Q超过定值的概率  | 0.01%                          |
|                | 最大PMD <sub>0</sub> / $\text{ps}\cdot\text{km}^{-1}$   | 0.20                           |

① 见表10.7-7。

## 2.7 多模光纤参数的标准值(或建议值)

参见第2.5(2)节,IEC对多模光纤研究较多,而且ITU-

T G.651光纤的建议内容完全包含在IEC的A1a类光纤中,大家经常参照的也是IEC标准。因此这里仅简略介绍IEC 60793-2-10(2002)A1类多模光纤的规范,见表10.7-12。其中A1c类光纤(85/125)在2002年修定本中已去掉。A1a和A1b是目前通信应用最多的多模光纤。其他详情可参照表10.7-2追索更全、更详细的资料。其中塑料光纤将在第10章介绍。

表 10.7-12 IEC A1 类多模光纤参数标准值

| 参数名称  |     | 标准值                                     |                                      |                                      |
|---|-----|---|--------------------------------------|--------------------------------------|
|   |     | A1a                                     | A1b                                  | A1d                                  |
| 芯直径/ $\mu\text{m}$                                    |     | 50 $\pm 3$                              | 62.5 $\pm 3$                         | 100 $\pm 5$                          |
| 包层直径/ $\mu\text{m}$                                   |     | 125 $\pm 2$                             | 125 $\pm 2$                          | 140 $\pm 4$                          |
| 芯/包同心误差/%   |     | $\leq 3$                                | $\leq 3$                             | $\leq 6$                             |
| 芯不圆度/%  |     | $\leq 6$                                | $\leq 6$                             | $\leq 6$                             |
| 包层不圆度/%   |     | $\leq 2$                                | $\leq 2$                             | $\leq 4$                             |
| 涂覆直径/ $\mu\text{m}$                                   | 未着色 | 245 $\pm 10$                            | 245 $\pm 10$                         | 245 $\pm 10$                         |
|   | 已着色 | 250 $\pm 15$                            | 250 $\pm 15$                         | 250 $\pm 15$                         |
| 包层/涂覆层同心误差/ $\mu\text{m}$                             |     | $\leq 12.5$                             | $\leq 12.5$                          | $\leq 12.5$                          |
| 筛选张力/GPa  |     | $\geq 0.69$                             | $\geq 0.69$                          | $\geq 0.69$                          |
| 850 nm最大衰减系数<br>/dB·km <sup>-1</sup>                  |     | 2.4~3.5                                 | 2.8~3.5                              | 3.5~7.0                              |
| 1 300 nm最大衰减系数<br>/dB·km <sup>-1</sup>                |     | 0.7~1.5                                 | 0.7~1.5                              | 1.5~4.5                              |
| 850 nm最小模畸变带宽<br>/MHz·km                              |     | 200~800                                 | 100~800                              | 10~200                               |
| 1 300 nm最小模畸变带宽<br>/MHz·km                            |     | 200~1 000                               | 200~1 000                            | 100~300                              |
| 数值孔径 NA   |     | 0.20 $\pm 0.02$ 或<br>0.23 $\pm 0.02$    | 0.275 $\pm 0.015$                    | 0.26 $\pm 0.03$ 或<br>0.29 $\pm 0.03$ |
| 零色散波长 $\lambda_0$ /nm                                 |     | 1 295 $\leq \lambda_0 \leq$<br>1 365    | 1 295 $\leq \lambda_0 \leq$<br>1 365 | 1 295 $\leq \lambda_0 \leq$<br>1 365 |
| 零色散斜率 $S_0$<br>/ps·nm <sup>-2</sup> ·km <sup>-1</sup> |     |   |                                      |                                      |
| 1 295 nm $\leq \lambda_0 \leq$ 1 300 nm               |     | $\leq 0.105 + 0.001(\lambda_0 - 1 295)$ |                                      |                                      |
| 1 300 nm $\leq \lambda_0 \leq$ 1 348 nm               |     | $\leq 0.11$                             |                                      |                                      |
| 1 348 nm $\leq \lambda_0 \leq$ 1 365 nm               |     | $\leq 0.001(1 458 - \lambda_0)$         |                                      |                                      |

## 3 特性参数的测量方法

按光纤特性参数的定义及应用场合和难易情况,可将测量方法分为基准测量方法RTM(Reference Text Method)和替代法ATM(Alternative Test Method)。如果用ATM有任何问题,建议采用RTM以保证准确结果。

RTM:对于某特定类型光纤或光缆的一个参数,其方法是严格按参数定义进行测量,其结果准确、可重复,而且实用,则这种测量方法称之为该参数的基准测量方法。

ATM:对于某特定类型光纤或光缆的一个参数,用一种与该参数定义相符合的方法进行测量,其结果可重复并与RTM结果一致。且实际好用,则该方法称之为ATM。

下面将以ITU-T G.650(2003)有关建议为主,参考有关IEC标准及其他资料以及笔者的观点对光纤测量方法给予介绍。



### 3.1 单模光纤的测量方法

#### (1) 模场直径的测量方法

##### 1) 基准测量方法 远场扫描法。

模场直径定义是以远场图为基础,由远场强度的分布  $F^2(\theta)$  来确定  $2\omega$ , 见式 (10.7-5)。所谓远场图,就是离开光纤出射端面较远处的场分布,此时相对光强的大小仅与  $\theta$  角相关。其积分上下限为 0 到  $\pi/2$ ,但是在远末到达  $\pi/2$  前,被积函数就急剧地趋于零。实际上,上下限的取舍会影响测量误差。测量装置如图 10.7-1 所示。

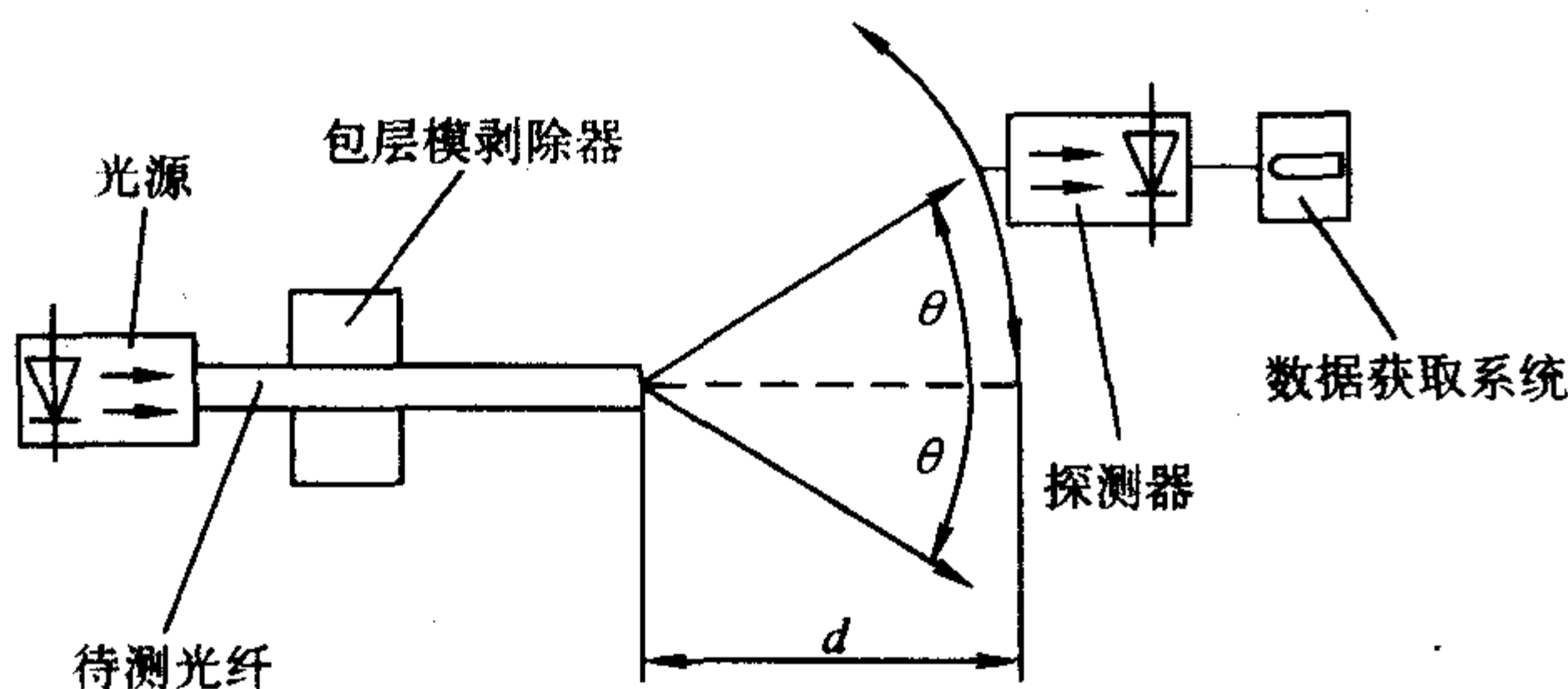


图 10.7-1 远场扫描装置

① 光源 在完成整个测量过程中,光源的位置、光强和波长应保持稳定。光源谱线宽度 FWHM 应不大于 10 nm。

② 调制 为了改善探测器的信噪比,通常采用调制光源,即同步检测。检测系统应具有良好的线性灵敏度。

③ 注入条件 所用注入条件应足以保证激励起基模 ( $LP_{01}$ )。其方法是将光源尾纤同待测光纤连接或者用适宜的透镜系统来耦合。要小心不让高次模传导,为此要将光纤绕一个合适半径的圈或加其他的滤模器。

④ 包层模剥除器 要采取措施防止包层模传导和被探测到。

⑤ 试样 试样是一段短光纤。插入滤模器的那段光纤应去掉涂覆层。光纤端面应清洁、平整且与光纤轴垂直。建议光纤端面与光纤轴垂直误差在  $1^\circ$  以内。

⑥ 扫描装置 要用一个扫描远场强度分布的机构,例如,一个带针孔的光电探测器或者一个带扫描尾纤的光电探测器。探测器离开光纤输出端面至少 10 mm,其光敏面所对张角在远场中不能太大。为此探测器离开光纤端面的距离应大于  $10\omega b/\lambda$ , 这里  $2\omega$  是待测光纤的预计模场直径,  $b$  是探测器光敏面的直径。

测量动态范围最小为 50 dB。对于 G.652 和 G.653 光纤,对应的最大扫描半角分别为  $20^\circ$  和  $25^\circ$ ,或者更大。如果减小动态范围,就会带来误差。例如,对 G.652 光纤,将这两个值限制在 30 dB 和  $12.5^\circ$ ,对 G.653 光纤限制在 40 dB 和  $20^\circ$ ,其结果会导致 MFD 的测量误差大于 1%。

⑦ 测量程序 将注入光对准待测光纤的注入端。待测光纤的输出端要对中到恰当的元件上,使光纤端面处在探测器的扫描弧线的圆心上(见图 10.7-1)。接下来就是用不大于  $0.5^\circ$  的步长进行扫描,测出远场光强分布  $F^2(\theta)$ ,按式 (10.7-5) 计算出模场直径。

此法的特点是精度高,操作简单,但设备较复杂、精度要求也高,价格很贵,通常较少采用,它主要是为其他测量方法校准用。

##### 2) 第一替代法 可变孔径法。

其装置如图 10.7-2 所示。由于其装置较简单,装置易于达到满意的精度,它是实际使用最多的测量方法。

如果通过一孔径传输的功率是  $p(x)$ ,则其互补传输函数  $a(x)$  为

$$a(x) = 1 - \frac{p(x)}{P_{\max}} \quad (10.7-18)$$

这里  $p_{\max}$  是通过最大孔径的传输功率;  $x$  是孔径的半径

并且  $x = D \cdot \tan \theta$ , ( $D$  是孔径与光纤出射端的距离,  $\theta$  是远场的半锥角。)  $2\omega$  可由下式计算出

$$2\omega = (\lambda/\pi D) \left[ \int_0^\infty a(x) \frac{x}{(x^2 + D^2)^2} dx \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (10.7-19)$$

式 (10.7-18) 和式 (10.7-19) 的数学等效性在小  $\theta$  角近似下是有效的。在此近似下等式 (10.7-19) 可从等式 (10.7-5) 借助积分导出。显然可变孔径法的本质就是远场扫描法。

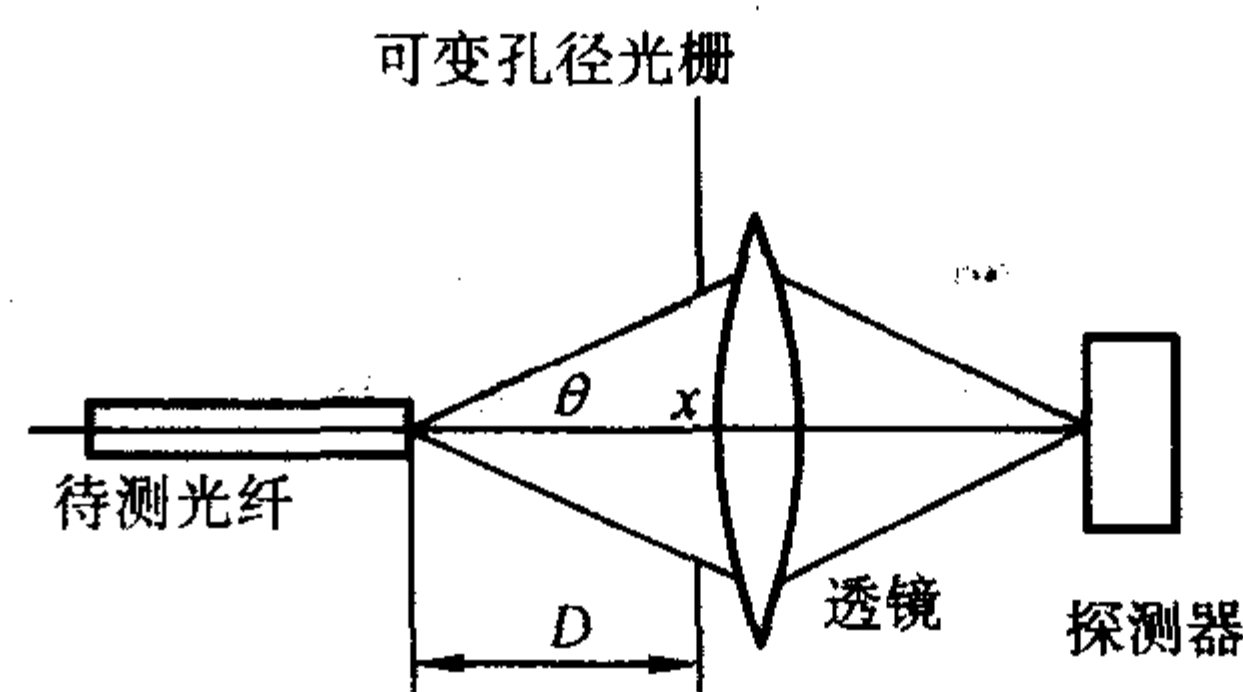


图 10.7-2 可变孔径法装置

测量中对各单元器件的要求同于远场扫描法。但提供孔径的机械装置至少要有 12 个孔径,要能扫过数值孔径从 0.02~0.25 (对 G.653 光纤为 0.4) 的对应半角范围。聚光透镜的数值孔径 NA 必须足够大,以避免影响测量结果。

##### 3) 第二替代法 近场扫描法。

测量装置如图 10.7-3 所示。所谓近场图就是在光纤出射端面上或端面附近处的场分布。

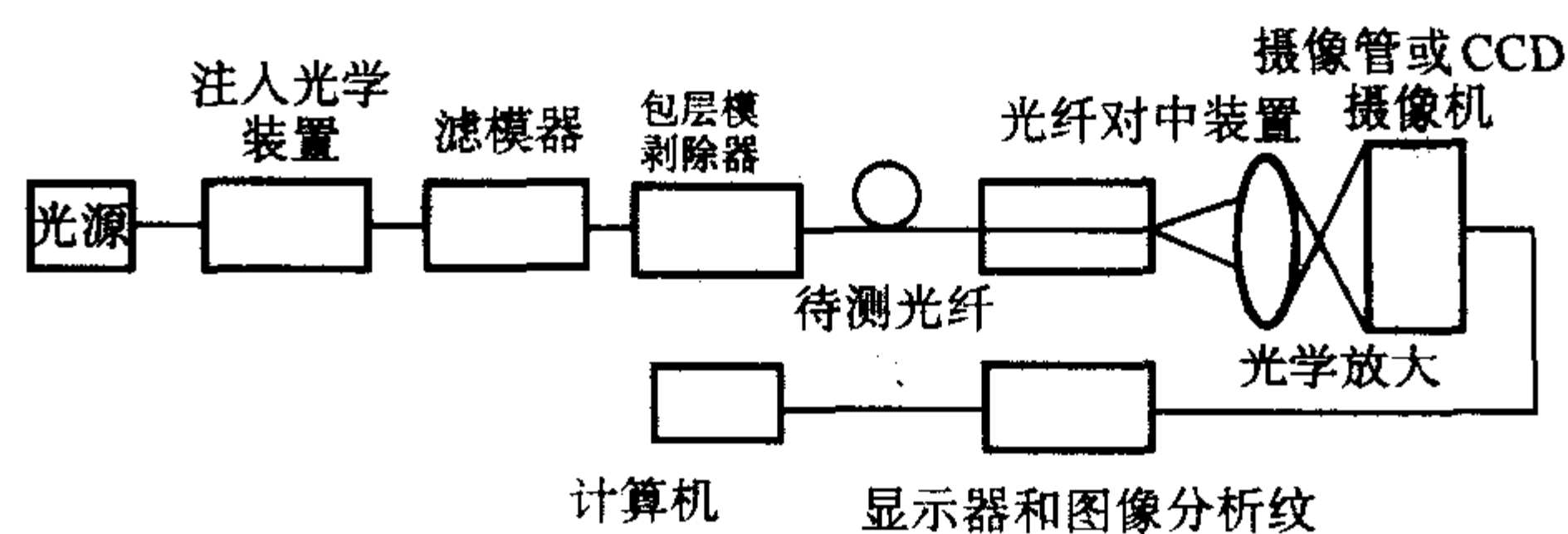


图 10.7-3 近场扫描法装置

从近场强度分布  $f^2(r)$  即可由下式确定模场直径 ( $r$  为光纤的径向坐标)

$$2\omega = 2 \left[ \frac{\int_0^\infty r f^2(r) dr}{2 \int_0^\infty \left[ \frac{df(r)}{dr} \right]^2 dr} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (10.7-20)$$

式 (10.7-5) 和式 (10.7-20) 的数学等效性在小  $\theta$  角近似下是有效的。在此近似下,近场  $f(r)$  和远场  $F(\theta)$  是一组 Hankel 对。借助 Hankel 变换可以从式 (10.7-5) 变为等式 (10.7-20),反之亦然。

测量中对各单元器件的要求同于远场扫描法。不同的是此法是采用光学放大系统对光纤端面的近场进行放大,对光学系统有很高的要求,要尽量避免图像放大失真。

##### 4) 第三替代法 双向背向散射差法。

其原理是用 OTDR 测量两根光纤接在一起的光纤衰减时,在接头处会出现“台阶”,且改变测量方向时此“台阶”值也不同,此“台阶”与模场直径密切相关。如果接头某一边的光纤模场直径为已知,则可由两个方向的“台阶”值之差推算出另一边待测光纤的模场直径。计算公式中有两个与波长及光纤结构相关的因子要事先通过其他测试方法确定。

笔者认为此法虽然测量装置简单,仅需一台 OTDR,但由于不确定因素太多,仅针对一个厂家一种稳定结构的光纤进行测量或许是有有效的,一旦有所变化就要另外确定一组修正因子,实用性受到挑战。目前国内已有个别厂家在用于实际测量。这里不作详细介绍,有兴趣读者,可参见 ITU-T G.650 相关内容。



## (2) 几何参数的测量方法

单模光纤玻璃部分的几何参数是包层直径、芯同心误差和包层不圆度。

## 1) 基准测量方法：近场图像法。

测出近场强度分布，由第1.2(3)节几何特性中相关定义，即可确定上述各几何参数。测量装置如图10.7-4所示。

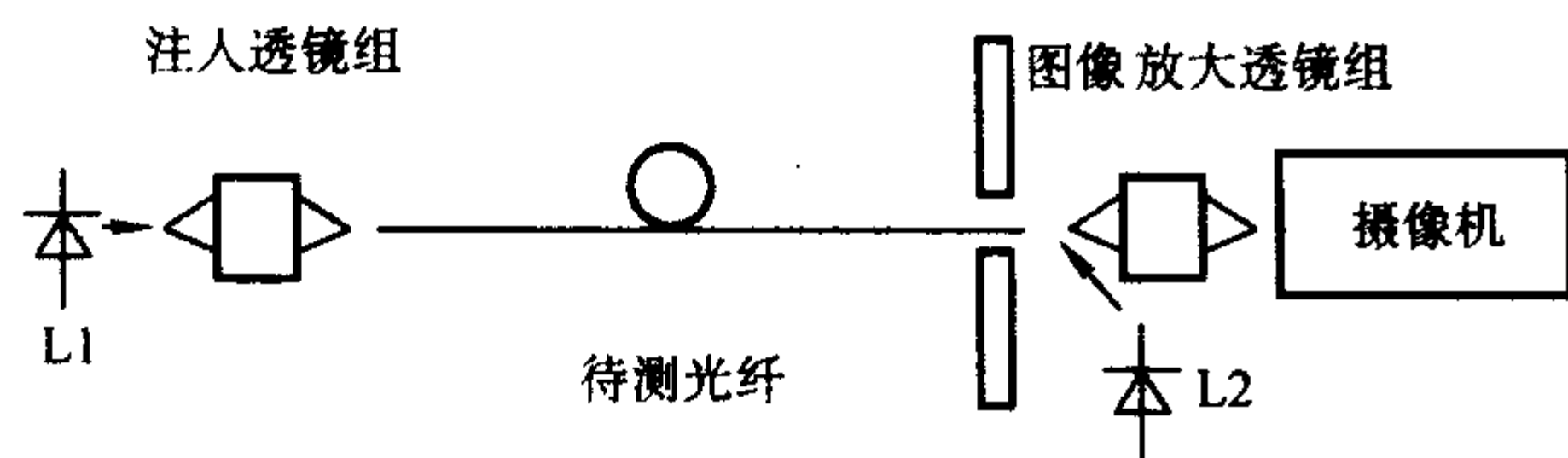


图 10.7-4 近场图像法装置

① 光源 注入纤芯的光源 L1 强度可调，在完成整个测量程序周期中位置要稳定。光源 L2 具有与 L1 类似的特性，用以照射包层，便于调试。

② 注入系统 注入装置应能在光纤端面芯区和入射角上均匀满注入，在光纤输出端，应对包层均匀照明。光源 L1 的注入状态应能达到在光纤输出端能检测到圆对称空间场分布。

③ 包层模剥除器 包层模光线应该从靠近注入端光纤中剥除掉。当待测光纤涂覆层折射率高于包层折射率时，则此涂覆层的作用就是包层模剥除器，实际中常常如此。

④ 待测光纤 一段短光纤，光纤端面应干净、平滑，且与光纤轴垂直。

⑤ 图像放大透镜组 由显微物镜构成，它将光纤的输出近场放大并聚焦到探测器的平面上，其数值孔径（决定分辨能力）应与所要求的测量精度相一致，它应  $\geq 0.3$ 。选择放大倍数以满足所希望的分辨率。

⑥ 检测器 用 CCD 摄像机、扫描视像管或其他图形和光强识别器件来检测放大的输出近场图像，并将它传到图像监视器。经图像数字化处理后，供计算机分析用。视频系统应有足够的线性度以保证校准后，测量结果的不确定性小于要求值。

⑦ 视频图像监视器 它被用以显示所测的图像，显示屏上的图标，例如十字准线，有助于操作者将对光纤图像定中，也可用于计算机控制对准和聚焦。

⑧ 测量程序 首先用一根参数已知的光纤样品对测量装置进行校准，确定合适的放大倍数。然后将待测光纤输入端对准以满足规定的注入条件，用监视器对输出端的近场图聚焦和对中。对输入端纤芯的照明强度和输出端包层图像的照明强度进行调整，以得到清晰的近场图像。

记录输出端面的数字化视频图像，测定代表包层图像边界和芯区图像边界的数据并记录在案。其中芯边界按第1.2(3)节中的定义来确定。

根据记录的数据按第1.2(3)节中的定义由计算机给出包层直径、包层不圆度和芯同心误差等参数。

## 2) 第一替代法 折射近场法。

测量装置如图10.7-5所示。此方法是将光源的聚焦光斑在光纤端面一直径上进行扫描，测量靠近端面的光纤侧面射出的折射光总功率  $P(r)$ （这里  $r$  为光斑在光纤端面的位置）， $P(r)$  正比于  $n(r)$ ，由此即可得出  $n(r)$ 。

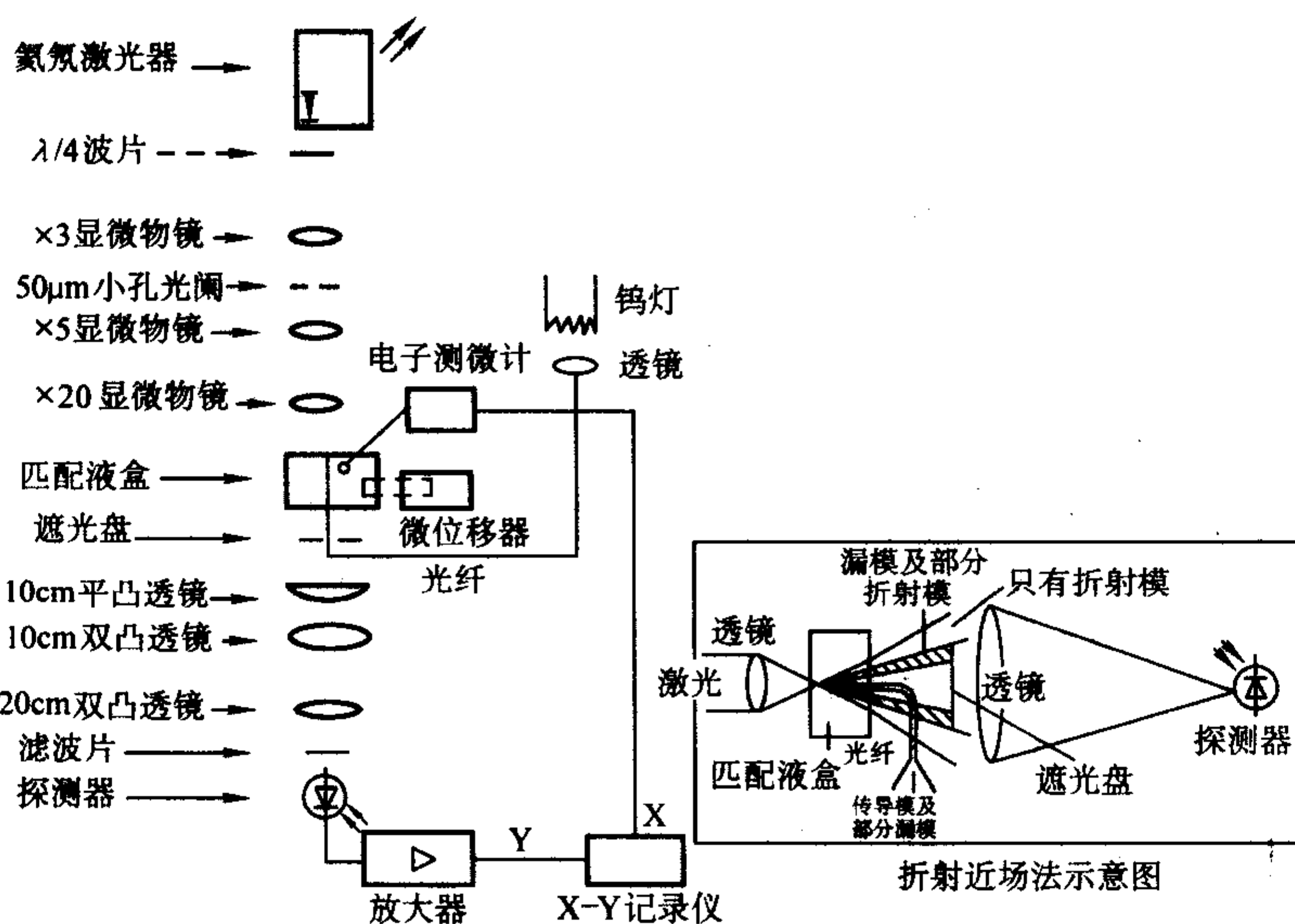


图 10.7-5 折射近场法装置

注入光学透镜组使得光充满光纤的数值孔径，光纤待测端被浸入折射率比包层稍高的匹配液中，一部分光从光纤另一端导出，剩余部分在光纤入射端的外侧射出形成一个圆锥体，在锥体的轴线上设置一圆盘挡住中心部分的光，仅使从光纤里折射出的光能够到达检测器，“折射近场”由此得名。从理论推导可知，检测到的光功率正比于  $n(r)$ 。圆盘的大小因不同类型的光纤而异，要通过实验来校准。整个系统可通过一个折射率分布已知的多层阶跃多模光纤样品来校准。

光学分辨率决定着光纤几何参数的分辨本领，它与圆盘的尺寸有关。然而扫描部件更影响测量精度，它取决于步进电动机的步长，或模拟驱动器的位置监测精度。

图10.7-5中，光源为1 mW的氦氖激光器（632.8 nm），模式为TEM<sub>00</sub>模。1/4波片是将线偏振光变成圆偏振光以减少偏振对空气与玻璃界面反射的影响。透镜1焦点处50 μm的小孔是空间滤波器，光电二极管前的滤波片是滤去非632.8 nm波长的光，它们均是提高信噪比的重要手段。待测光纤为2 m长样品，浸入匹配液部分要去掉涂覆层。

利用图10.7-5的装置测出光纤端面的相对折射率分布  $n(r)/n_1$ ，按相关定义由计算机算出包层直径、芯同心误差、包层不圆度和芯直径等参数。

## 3) 第二替代法 侧视法。

它是通过测量被侧面照射的光纤中折射出的光强分布来确定单模光纤的几何尺寸参数。其装置如图10.7-6所示。



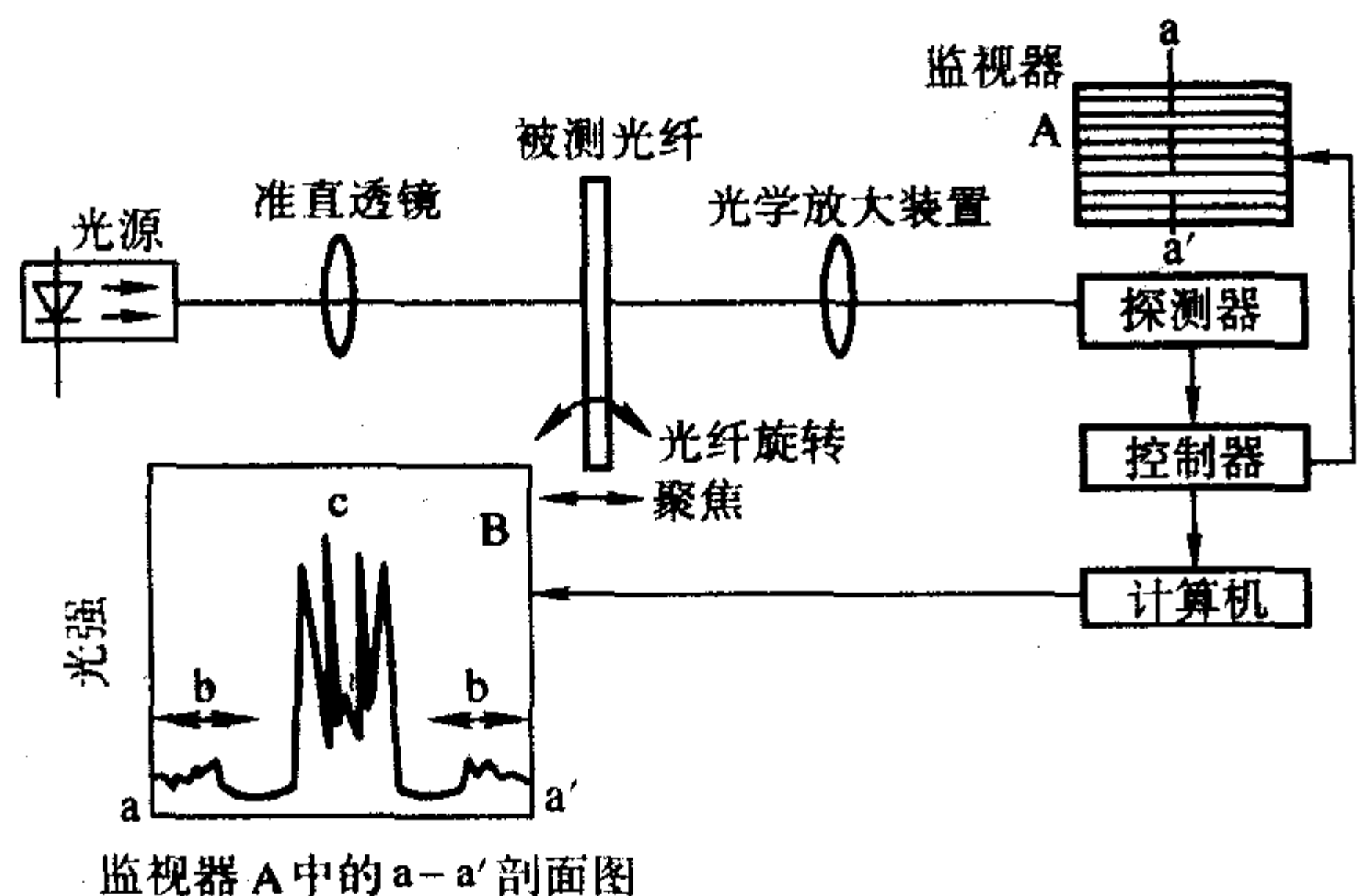


图 10.7-6 侧视法系统

照到剥去涂层光纤上的一束平行光，通过光纤折射出的光线强度分布图被透镜组放大，落到探测平面上，例如 CCD 摄像机探测平面。由摄像机摄下光纤的侧向强度分布图，如图 10.7-6 中的 B 图。通过分析 B 图中 b 区的径向光强分布的对称性即可确定包层直径和包层中心位置。纤芯的中心位置是通过分析会聚光（图 10.7-6 中 B 图的 c 区）的光强分布来确定的。两个心的位置距离即对应芯同心误差。实际测量中要对光纤进行轴向旋转，在不同的转角下测出侧向强度分布，由此得出一系列的包层直径、芯同心误差和包层不圆度值，其中芯同心误差即代表单模光纤模场同心误差（见 1.2 节几何特性）。对这一组包层直径值取平均即被测光纤的包层直径值，其最大最小值决定了包层不圆度值。

将上述一组芯同心误差值相对于旋转角作一曲线，用正弦曲线来拟合，其最大幅值乘以放大因子即代表单模光纤的芯同心误差值。这里放大因子是因为光纤类似于柱状透镜而引的，由校准时确定。

### (3) 衰减测量方法

常用的光纤衰减测量方法有剪断法、背向散射法和插入损耗法，背向散射法已有专门的仪表 OTDR，是光纤、光缆行业中应用最多的仪表，也是生产车间和施工现场的必备仪表，有万用表之称。

1) 基准测量方法 剪断法。它是直接根据衰减的定义式 (10.7-6) 而采用的测量方法。在此法中测量  $P_1$  和  $P_2$  时均保持注入状态不变。 $P_2$  是光纤远端出射的功率， $P_1$  是从靠近注入端的剪断点出射的光功率，故称为剪断法。其测量装置如图 10.7-7 所示。其中图 a 为单一波长下的测量装置。图 b 为衰减谱测量装置，它可测出一系列不同波长下的衰减值。

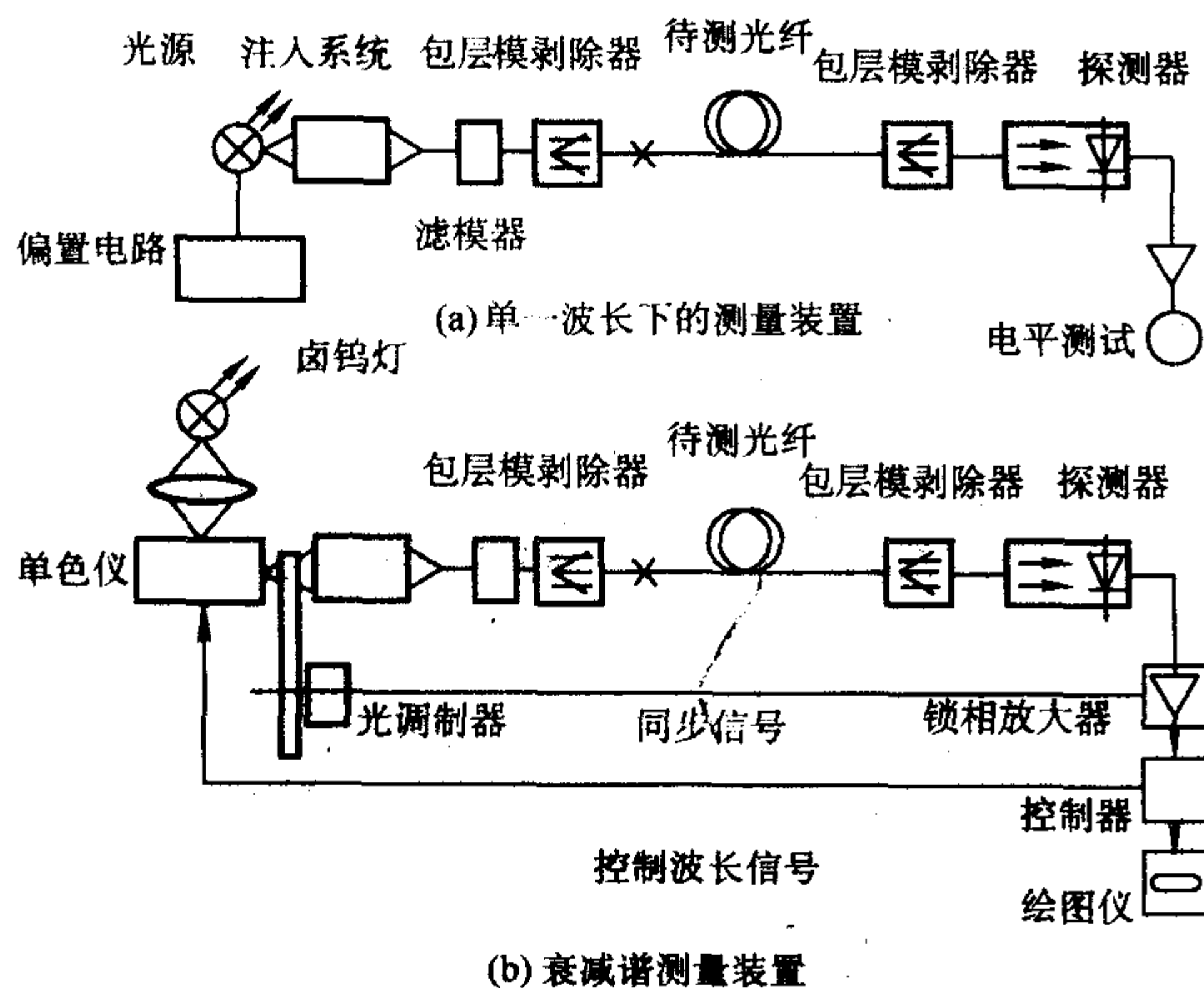


图 10.7-7 剪断法装置

图中光源要足够稳定，依不同要求可采用钨灯、发光管或激光器，其谱宽要满足相关规定。光纤注入条件必须足以激励起基模，通常采用的办法是与一尾纤相连接或者用透镜耦合。

先测出  $P_2(\lambda)$  再测出  $P_1(\lambda)$ ，按式 (10.7-6) 定义得出整根长为  $L$  的光纤的衰减值  $A(\lambda)$ ，按定义式 (10.7-7) 即可求出衰减系数  $\alpha(\lambda)$ ，并由记录仪给出衰减谱曲线。

2) 第一替代法 背向散射法。它是基于光纤中的散射原理而发明的一种测量方法。它通过检测与信号光传输方向相反的散射信号强度来确定光纤中各轴向点的衰减值。故称背向散射法。利用它不仅可测出光纤衰减系数，而且还可判定衰减沿光纤的均匀性、光学连续性、物理缺陷以及连接损耗和光纤长度。对背向散射仪的校准 IEC 规定了专门的标准。

背向散射信号非常小，通常与噪声相当，为了提高信噪比和测量范围，通常采用大功率的脉冲串信号 LD 光源，对于探测信号也要通过特殊的处理。另外，由于脉冲越窄分辨本领越大，而动态范围就越小。因此，适当调整光脉冲宽度可以达到分辨本领和动态范围的折中。

测量装置如图 10.7-8，其中还给出了一条单向背向散射衰减的实测曲线。

由于光纤中多少会存在一些非均匀性，故从两端得出的实测曲线会有些差别，会导致两个不同的衰减系数，因此要求从两端各测一条曲线，再取平均得出一条所谓“双向背向散射衰减曲线”，由此得出的衰减系数与基准测试法结果才具有可比性。

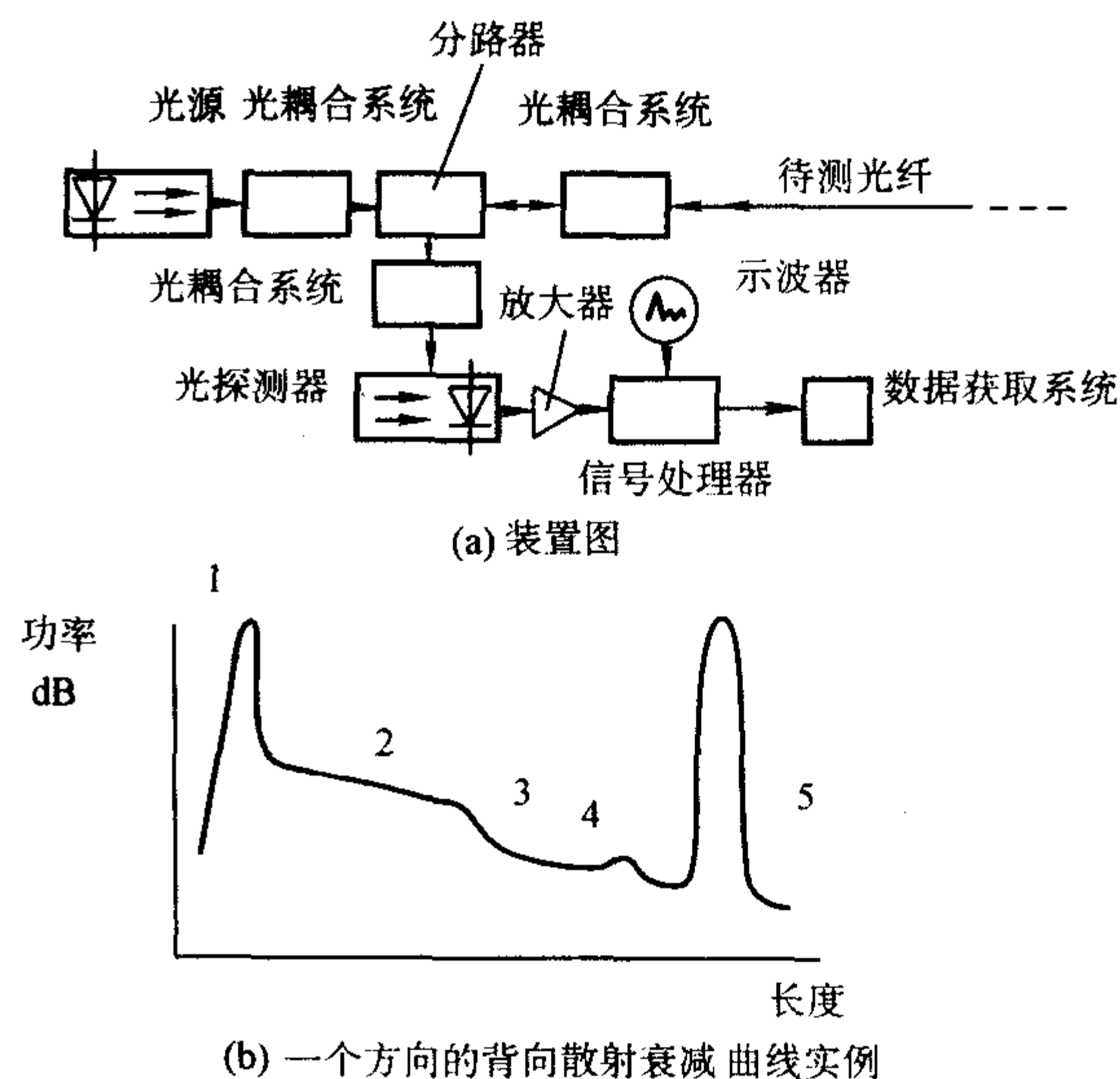


图 10.7-8 背向散射法装置

图中较为特殊的器件有光耦合器，它们将光有效地耦合进待测光纤、分路器或探测器中，对各器件还要注意降低 Fresnel 反射，因为反射信号要比散射信号大三个数量级。分路器的作用是将光源光耦合到光纤，将背向散射光耦合到探测器，而不允许发生光源到探测器的耦合。还要避免采用与偏振相关的元器件，以免影响散射光的特性，导致测量结果不准。

由于本测量方法是要提取被噪声淹没了的信号，除采用特殊的光源信号、耦合器、分路器外，在数据处理上也非常特殊。它要能极大地改善信噪比。从两个方向的背向散射衰减曲线平均算出一条背向散射衰减曲线，要求在探测系统中提供对数响应 [按式 (10.7-6) 所要求] 等，而且随着技术不断发展，OTDR 中采用的元器件，技术也在不断提高。由



于篇幅所限不再作详细探讨。

测量步骤简介如下。

① 将待测光纤同耦合系统对准。

② 分别从光纤两端进行测量，分别得出两个方向的背向散射曲线。图 10.7-8b 为一个方向的背向散射衰减曲线实例。每一条曲线经数字处理器分析并以对数坐标记录。计算时，为避免耦合器和分路器以及光纤末端的反射对曲线两头的影响（见图 10.7-8 中 b，曲线中 1 和曲线 5，两个区域）要排除。

③ 从曲线两端之间的时间间隔  $T_f$  和光纤的等效折射率  $N$  计算出光纤长度  $L_f = cT_f/N$ 。（ $c$  是真空中光速， $N$  值由光纤厂方提供）。

④ 利用两次测得的两个方向的背向散射衰减曲线，得出一条双向背向散射曲线。其处理方法如下：

假设  $a(x)$  和  $b(z)$  是分别描述两条单向背向散射衰减曲线的函数，其单位是 dB， $x$  和  $z$  分别是两条曲线中从光源注入端算起的距离。则双向背向散射衰减曲线由下式给出

$$y(x) = \frac{a(x) - b(L_f - x)}{2} \quad (10.7-21)$$

⑤ 按下述处理得出光纤点到点之间的衰减系数： $x_0$  和  $x_1$  两点（ $x_1 > x_0$ ）间光纤的衰减系数由下式给出

$$A(x_0, x_1) = \frac{y(x_0) - y(x_1)}{x_1 - x_0} \quad (10.7-22)$$

这个公式也可用最小二乘方线性拟合  $x_0$  和  $x_1$  之间的数据得出。整根光纤两端间的衰减系数也可用同样的方法按式 (10.7-22) 算出，只不过所取数据点要尽量靠近光纤端点，当然这些点要在盲区 and 端面反射区之外。实际应用中常常在待测光纤注入端接入一段数百米的同类光纤，即所谓盲区光纤（或尾纤）以避免对待测光纤的影响。

⑥ 由单向背向散射曲线（如图 10.7-8 b 所示），还可决定光纤段内各种不连续性。图中 1 为始端反射，2 为连续性好的区间，3 为光纤不均匀点或光纤接点，4 为缺陷，5 为终端反射。它们相应的横坐标即是光纤长度位置。

3) 第二替代法 插入损耗法。其测量原理类似于剪断法，只不过前者是用带活接头的连接软线代替剪断法中剪断后剩下的短光纤进行参考测量（或校准）得到光功率  $P_1$ 。校准后取下软线，再将待测光纤插入到光源和探测系统之间测得光功率  $P_2$ ，然后按定义式 (10.7-6) 和式 (10.7-7) 求出整根光纤的衰减值和衰减系数。

这里要特别注意的是：要采用一定滤模和包层模剥除方式以保证单模传输，其次还要选用精良的连接器或技术以将连接损耗降到可忽略的程度。有时还要据具体情况从中减去连接器的影响值，此值作为一个常数，由实验得出。

插入损耗法的缺点是精度不及剪断法，但具有非破坏性，不需剪断光纤，操作简单。因此通常将其制成便携式仪表，非常适合现场使用。

(4) 截止波长测量方法

关于截止波长概念及定义见第 1.2 (5) 节。传输功率法是测量  $\lambda_c$ 、 $\lambda_{cc}$  和  $\lambda_{cj}$  的有效方法。其测量装置图与图 10.7-7b 衰减谱测量装置基本相同，只是不需要光纤注入端前的滤模器，甚至包层模剥除器也不要。其基本原理是利用一短段待测光纤，在定义的状态下，待测光纤相对于参考光纤的传输功率随波长而变化，形成一条特殊的功率谱曲线，由此按定义即可求出  $\lambda_c$ 、 $\lambda_{cc}$  和  $\lambda_{cj}$ 。

同衰减谱测量方法相比要特别提到的是：光源谱线宽度 (FWHM) 不超过 10 nm，要有足够的波长范围和稳定性。注入条件应能均匀地激励  $LP_{01}$  和  $LP_{11}$  模，适用的方法是：将光

纤同多模光纤连接或者采用合适的光斑、大数值孔径透镜来注入。通常不需要包层模剥除器，要使用也必须小心，要避免影响  $LP_{11}$  模的传输。

$\lambda_c$  的测量程序：按  $\lambda_c$  的定义制备并放置光纤样品，将其插入注入系统和探测器之间。测出待测纤输出功率谱  $P_1(\lambda)$ ，其  $\lambda$  应在预计  $\lambda_c$  值附近足够宽的范围内。再测出参考传输功率谱曲线，其方法有二：其一是保持待测样品不变，仅在近注入端将其至少打一个  $\phi 60$  的小圈以滤去  $LP_{11}$  模，测出  $P_2(\lambda)$ 。其二是采用 1~2 m 长的多模光纤测出输出功率谱  $P_3(\lambda)$ 。采用多模光纤会由于泄露模的存在使  $P_3(\lambda)$  出现不希望的波动，影响测量结果，为此要限制对它的注入条件，只对多模光纤的芯直径和 NA 的 70% 进行注入或者采用合适的滤模器。待测纤相对于参考功率的衰减谱是

$$\alpha(\lambda) = 10 \log \frac{P_1(\lambda)}{P_i(\lambda)} \quad (10.7-23)$$

这里  $i=2$  或 3。分别对应单模和多模参考光纤。其典型  $\alpha(\lambda)$  曲线分别见于图 10.7-9 和图 10.7-10。图中给出了按定义确定的  $\lambda_c$  值。

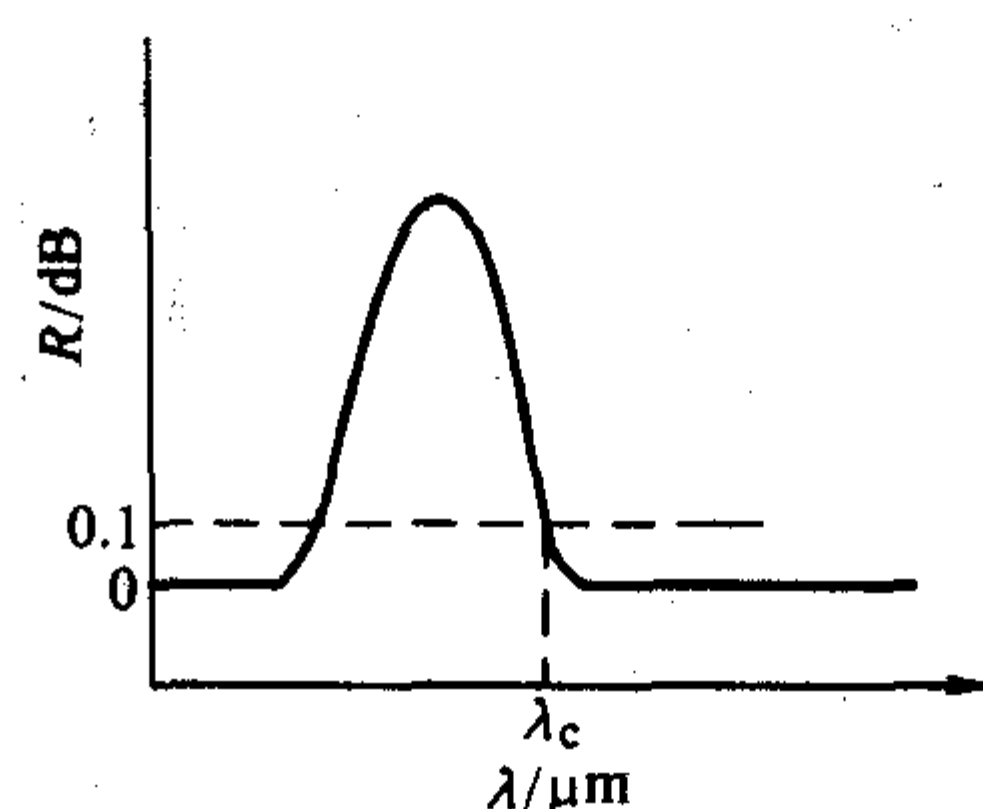


图 10.7-9 单模光纤作参考的  $\alpha(\lambda)$

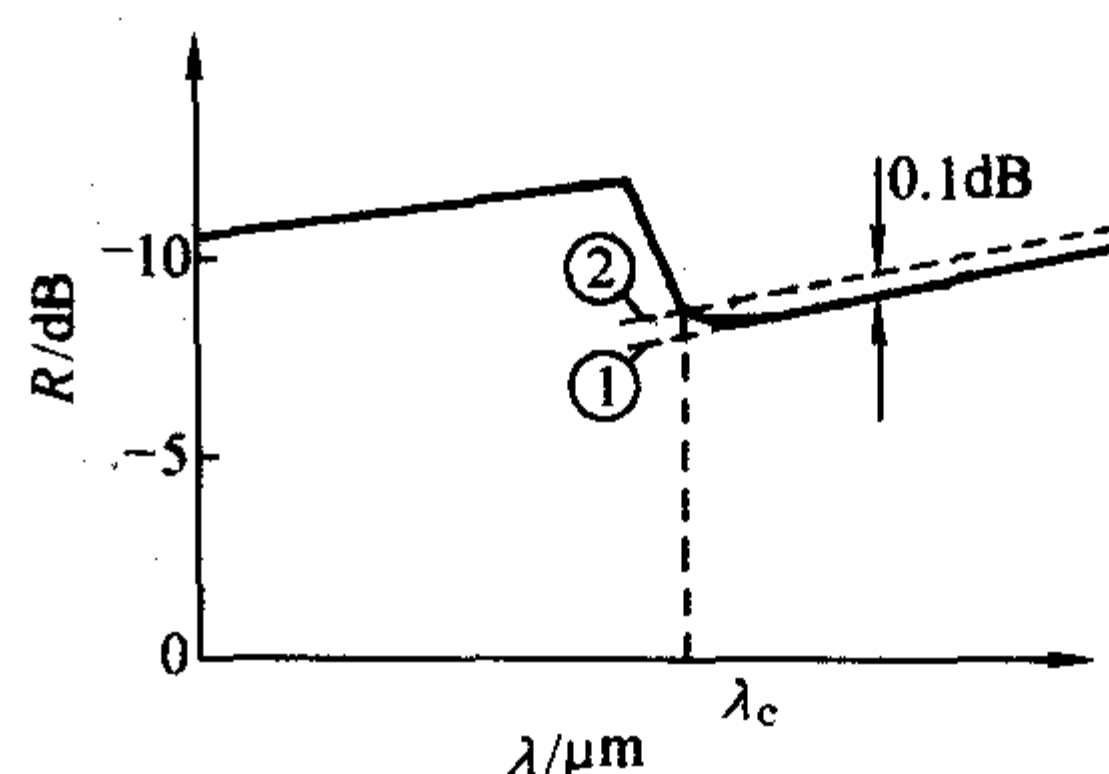


图 10.7-10 多模光纤作参考的  $\alpha(\lambda)$

实际中，有时测得的  $\alpha(\lambda)$  曲线并不像图 10.7-9 和图 10.7-10 那样平滑，精确测定  $\lambda_c$  有困难。G.650 建议中，对此规定了一些曲线拟合方法和准确决定  $\lambda_c$  位置的公式。

关于  $\lambda_{cc}$  和  $\lambda_{cj}$  的测量，只要按照相关定义，利用测  $\lambda_c$  的装置即可测出。

(5) 色度色散测量方法

关于色度色散的定义在第 1.2 节已介绍过。这里仅谈具体测量方法。

1) 基准测量方法 相移法基本原理：相移法，就是对一已知长度光纤，测出各波长下正弦调制光信号的相位移，利用它导出各波长下的相对群时延，再利用定义得出色度色散系数等参数。测量装置如图 10.7-11 所示。对其重点作简要说明。

① 光源 根据测量波长的范围，可以选用一组激光二极管、波长可调激光二极管、发光二极管或宽带光源（如以 Nd:YAG 激光器作泵源的拉曼光纤光源）。正弦调制频率越高，测群时延的分辨率越高，但测量时延范围也越窄，故要



根据光纤长度选择合适的频率。

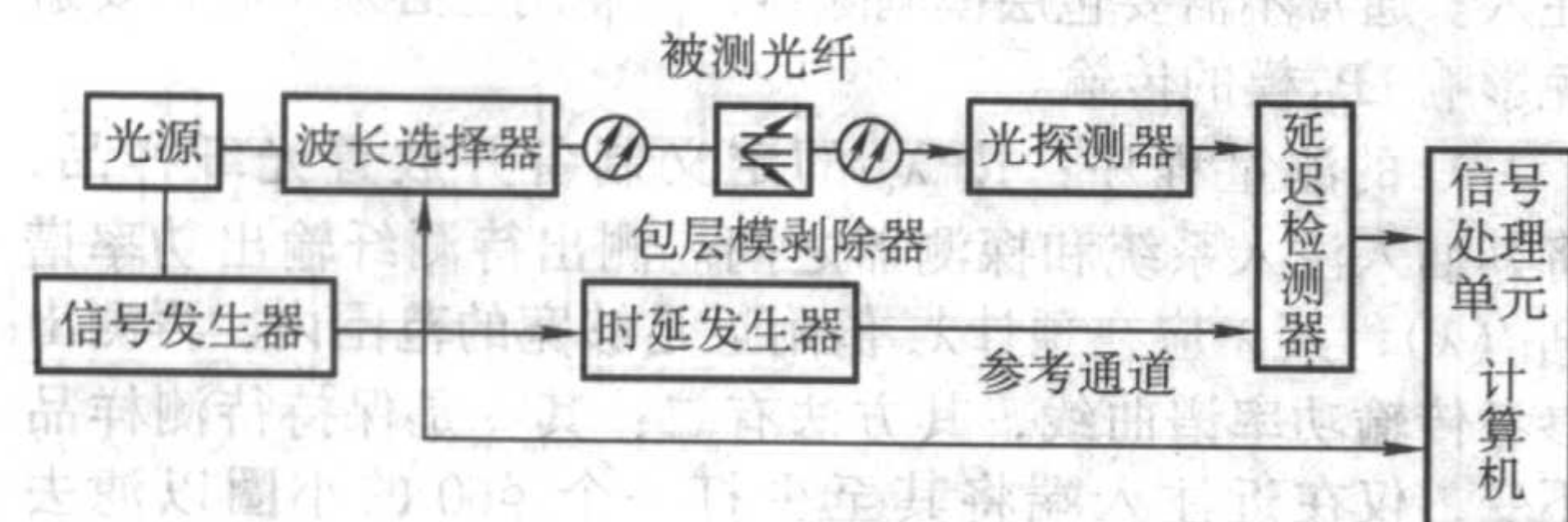


图 10.7-11 相移法测色度色散的装置

② 波长选择器 波长选择器是用来选择和监视测量群时延所用的波长，它既可放在待测光纤的输出端也可放在输入端。根据光源的类型和测量装置它可选用光开关、单色仪、色散器件组、光滤波器组、光耦合器组和光连接器组，对不同波长由电开关信号来选择。波长监视可由光纤耦合器和波长计来实现。

③ 参考信道 可由电信号或光信号组成。其间可插入一合适的时延发生器，以增加时延测量范围。有时待测纤本身也可作参考信道。

④ 时延检测器 用以测量参考信号和通过待测光纤的信号之间的相位差，通常选用矢量电压表。

⑤ 测量程序 将待测光纤通过波长耦合器同光源耦合，另一端同探测器耦合。有时还要先对光源的波长时延进行校准。根据需要的动态范围，在波长分辨率和光信号大小之间作一个折中的选择。由时延检测器测出参考信号和待测信号之间的相位差  $\phi(\lambda)$ 。

再通过关系式  $\Delta\tau(\lambda) = \phi(\lambda) / 2\pi f$  得出在波长  $\lambda$  的时间群时延， $f$  是调制频率。由单位长度群时延  $\tau(\lambda) = \Delta\tau(\lambda) / L$  ( $L$  为光纤长度，单位 km) 即可从本章 1.2 (4) 节有关定义导出色度色散系数  $D(\lambda)$  以及零色散波长  $\lambda_0$  和零色散斜率  $S_0$ 。由于各类光纤的色散特性有较大差别，对各类光纤有不同的  $\tau(\lambda)$  的拟合曲线。按 G.650 建议：

对 G.652 光纤

所测每单位长度的群时延  $\tau(\lambda)$  的数据可用三项 sellmeier 公式来拟合。由此得出  $S_0$ 、 $\lambda_0$  和  $D(\lambda)$ ，即

$$\tau(\lambda) = \tau_0 + \frac{S_0}{8} \left( \lambda - \frac{\lambda_0^2}{\lambda} \right)^2 \quad (\text{ps/km}) \quad (10.7-24)$$

这里  $\tau_0$  是在零色散波长  $\lambda_0$  处的相对时延最小值。色度色散系数  $D(\lambda) = d\tau/d\lambda$

$$D(\lambda) = \frac{S_0}{4} \left[ \lambda - \frac{\lambda_0^4}{\lambda^3} \right] \quad [\text{ps}/(\text{nm} \cdot \text{km})] \quad (10.7-25)$$

这里  $S_0$  是零色散斜率，即色散斜率  $S(\lambda) = dD/d\lambda$  在  $\lambda_0$  处的值。

式 (10.7-24) 和式 (10.7-25) 在 1270 ~ 1340 nm 足够精确，但在 1550 nm 波段则要差一些，由于 1550 nm 波段色散很大，精确度稍差也可接受。

对 G.653 光纤

相应的拟合式如下

$$\tau(\lambda) = \tau_0 + \frac{S_0}{2} [\lambda - \lambda_0]^2 \quad (\text{ps/km}) \quad (10.7-26)$$

$$D(\lambda) = S(\lambda - \lambda_0) \quad [\text{ps}/(\text{nm} \cdot \text{km})] \quad (10.7-27)$$

式 (10.7-26) 和式 (10.7-27) 对 1500 ~ 1600 nm 足够精确，在 1310 nm 波段不适用。

对 G.654 光纤

相应拟合式如下

$$\tau(\lambda) = \tau_{1550} + (S_{1550}/2)(\lambda - 1550)^2 + D_{1550}(\lambda - 1550) \quad (\text{ps/km}) \quad (10.7-28)$$

$$D(\lambda) = S_{1550}(\lambda - 1550) + D_{1550} \quad [\text{ps}/(\text{nm} \cdot \text{km})] \quad (10.7-29)$$

这里  $\tau_{1550}$  和  $S_{1550}$  分别对应在 1550 nm 处的相对群时延和色散斜率。式 (10.7-28) 和式 (10.7-29) 仅适用于 1500 ~ 1600 nm。

对于 G.655 和 G.656 光纤均未对  $\tau(\lambda)$  提出拟合曲线公式。仅对相应值作了一些区间规定 (见表 10.7-10 和表 10.7-11)

在直接测色散系数的方法中 (如差分相移法)，直接用上述各  $D(\lambda)$  的拟合公式得出  $D(\lambda)$  拟合曲线及  $S_0$  和  $\lambda_0$  等值。

2) 第一替代法——干涉法 干涉法的特点是待测光纤仅几米长，所测值是这几米光纤的平均值，具“本地性”。而相移法测得的是长光纤的平均值。故用干涉法可评定光纤轴向色度色散的均匀性。由于其灵敏度特高，还可用它来测量整体或局部作用 (诸如温度变化、弯曲损耗等) 对色度色散的影响。

干涉法的原理是用 Mach-Zehnder 干涉仪来测量在一系列波长下待测光纤和参考通道之间的时延差。然后按定义给出各色散参数。其装置如图 10.7-12 所示。

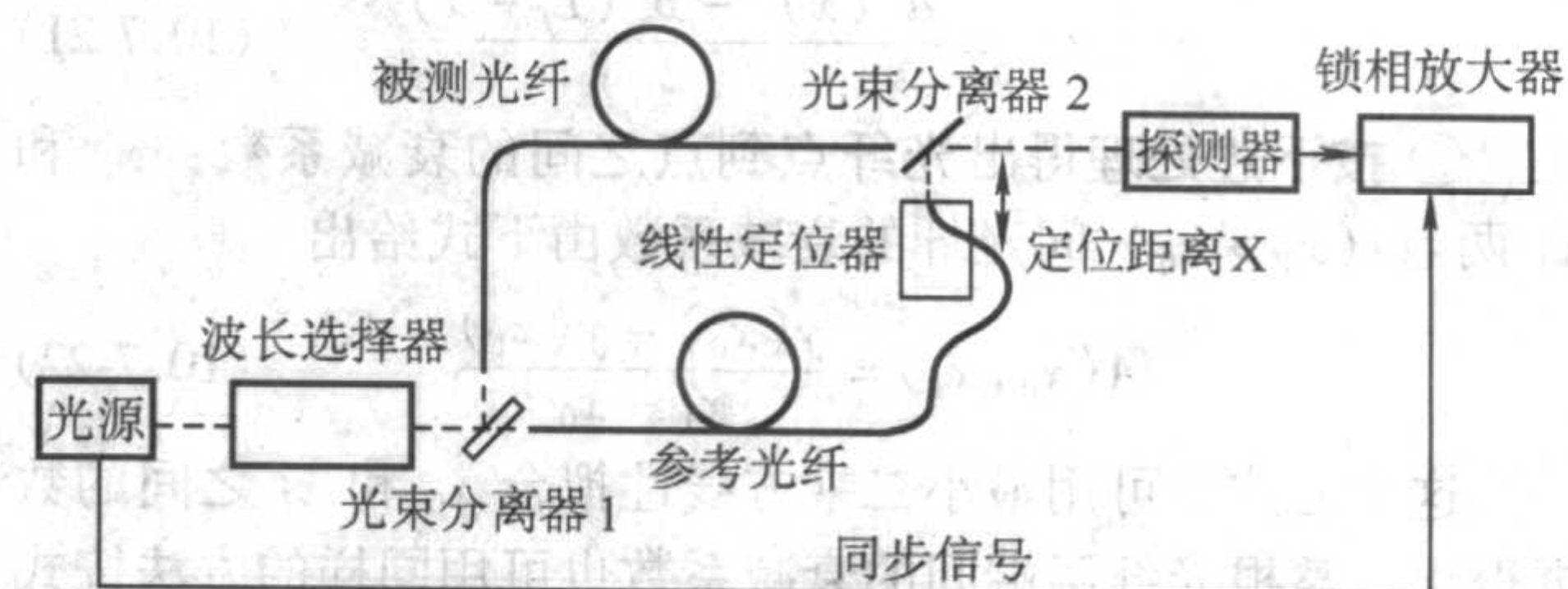


图 10.7-12 干涉法测色度色散装置

这是用一根单模光纤作参考的测量装置，保持注入条件不变，测量不同波长下的群时延。对每一个波长  $\lambda_i$  ( $i = 0, 1, \dots, n$ )，调整  $x$  的位置测出对应于干涉图上最大中心光强的位置  $x_i$ ，于是这个波长上参考通道和待测通道的群时延差为

$$\Delta\tau_g(\lambda_i) = (x_0 - x_i) / c \quad (10.7-30)$$

式中， $x_0$  和  $x_i$  分别对应  $\lambda_0$  和  $\lambda_i$  时干涉图光强达最大的  $x$  值； $c$  为真空中光速。待测光纤的群时延可由  $\Delta\tau_g(\lambda)$  加上参考通道的群时延谱  $\tau_r(\lambda)$  而得出。待测光纤每单位长度的群时延差  $\tau(\lambda) = [\tau_r(\lambda) + \Delta\tau_g(\lambda)] / L$ ， $L$  为待测纤长。图 10.7-13 说明了确定群时延谱  $\tau(\lambda)$  的方法。然后对不同类型的光纤按相应的定义求出相应的各色度色散参数值，其方法完全同于上节相移法。

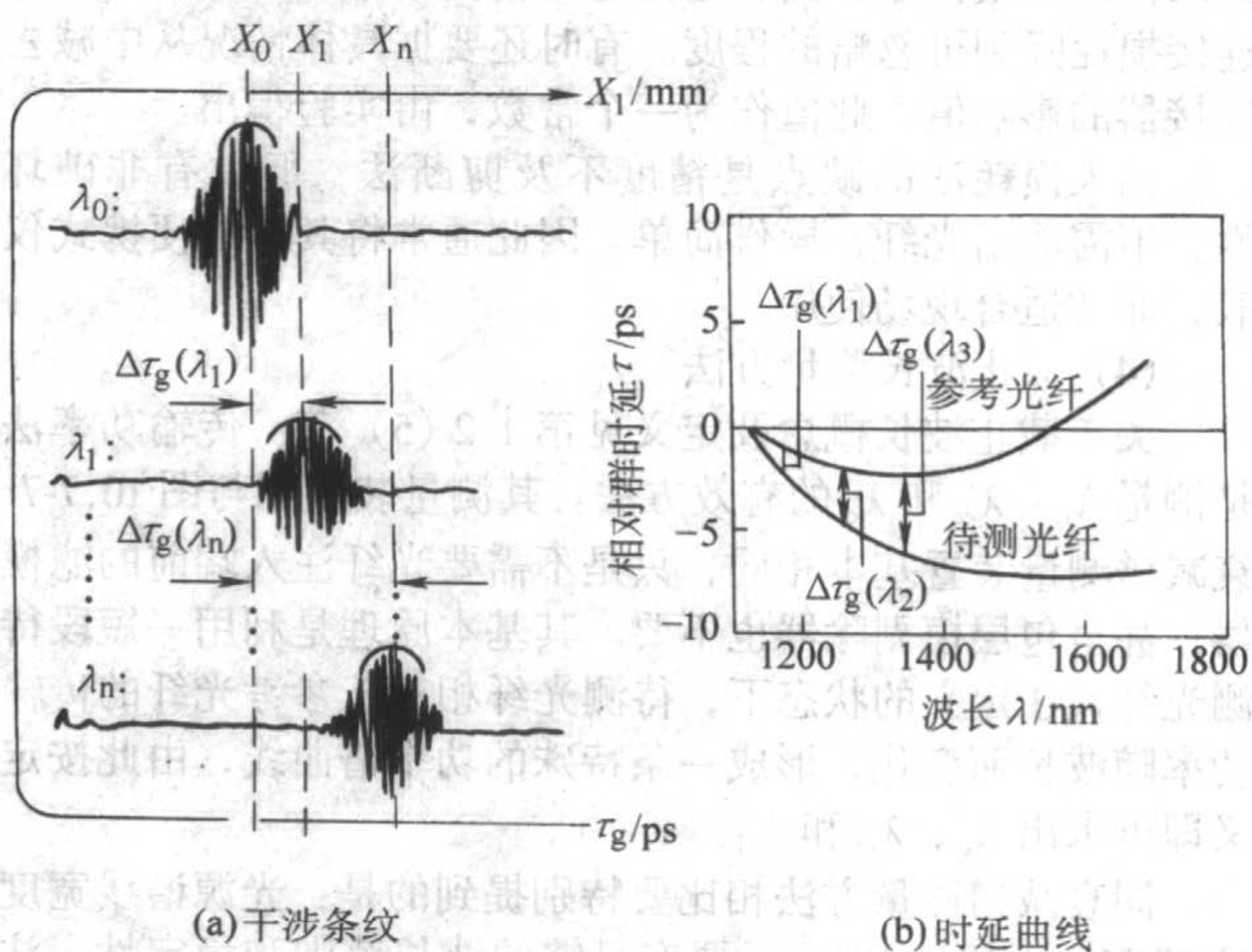


图 10.7-13 确定群时延谱的方法



### (6) 偏振模色散测量方法

由于光纤的偏振模色散特性带有明显的统计特性——不确定性。如何定义，如何测量一直争议颇多、直到2000年ITU-T G.650才有了较明确的结果，2003年又有个别修改才形成G.650(2003)版本。笔者认为其中仍有不少待研究的内容。下面就使用最多的两种测量方法，斯托克斯参数测定法和干涉法给予简单介绍。

1) 基准测量方法——斯托克斯参数测定法 斯托克斯参数是描述光的偏振态(SOP)的一组参数( $S_0, S_1, S_2$ 和 $S_3$ )，它是Stokes在1852年研究部分偏振光时引入的。琼斯矩阵(Jones Matrix)也是40多年前开始采用的描述SOP变化的矩阵，它是一个 $2 \times 2$ 阶复矩阵，它从数学上描述了被测光纤在某一波长下SOP的传输函数，其矩阵元与Stokes参数可互相转换。邦加球(Poincare sphere)是1892年由Poincare提出的，对于一个强度一定的偏振光其各种偏振态矢量均落在邦加球的球面上，球面上一点与一组Stokes参数相对应，偏振态的变化会在球面上划出一道弧线，由弧线即可确定SOP的变化。以上这些手段都是研究光的偏振特性的有效工具。

① 基本原理 在一定波长范围内，以一定的波长间隔，在不同波长下测出SOP，SOP的变化可用琼斯矩阵本征值或邦加球上SOP矢量的旋转来表征，通过分析和计算得出PMD的值。此法的优点是它直接提供了SOP之间的差分群时延 $\Delta\tau$ 及其统计特性、精度高(可达0.005 ps)。这可能就是将它作为基准测量方法的原因。其主要缺点是测量速度慢、易于受外界干扰。

此法与偏振模耦合程度无关，长短光纤均适用，也常采用它来测光器件偏振特性。工作波长要大于或等于光纤有效单模工作波长( $\lambda_c$ )。

② 测量装置 测量装置如图10.7-14所示。

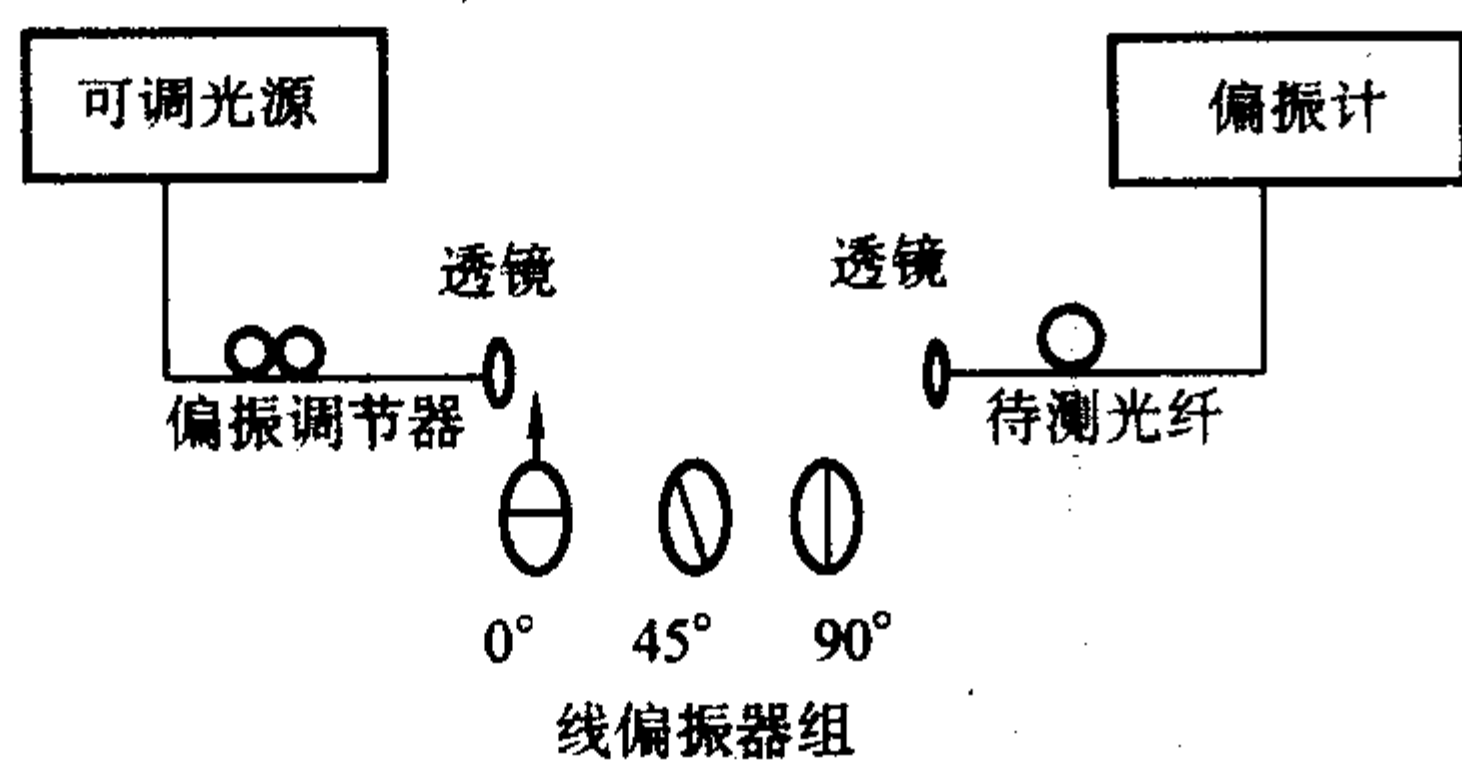


图 10.7-14 斯托克斯参数测定法装置

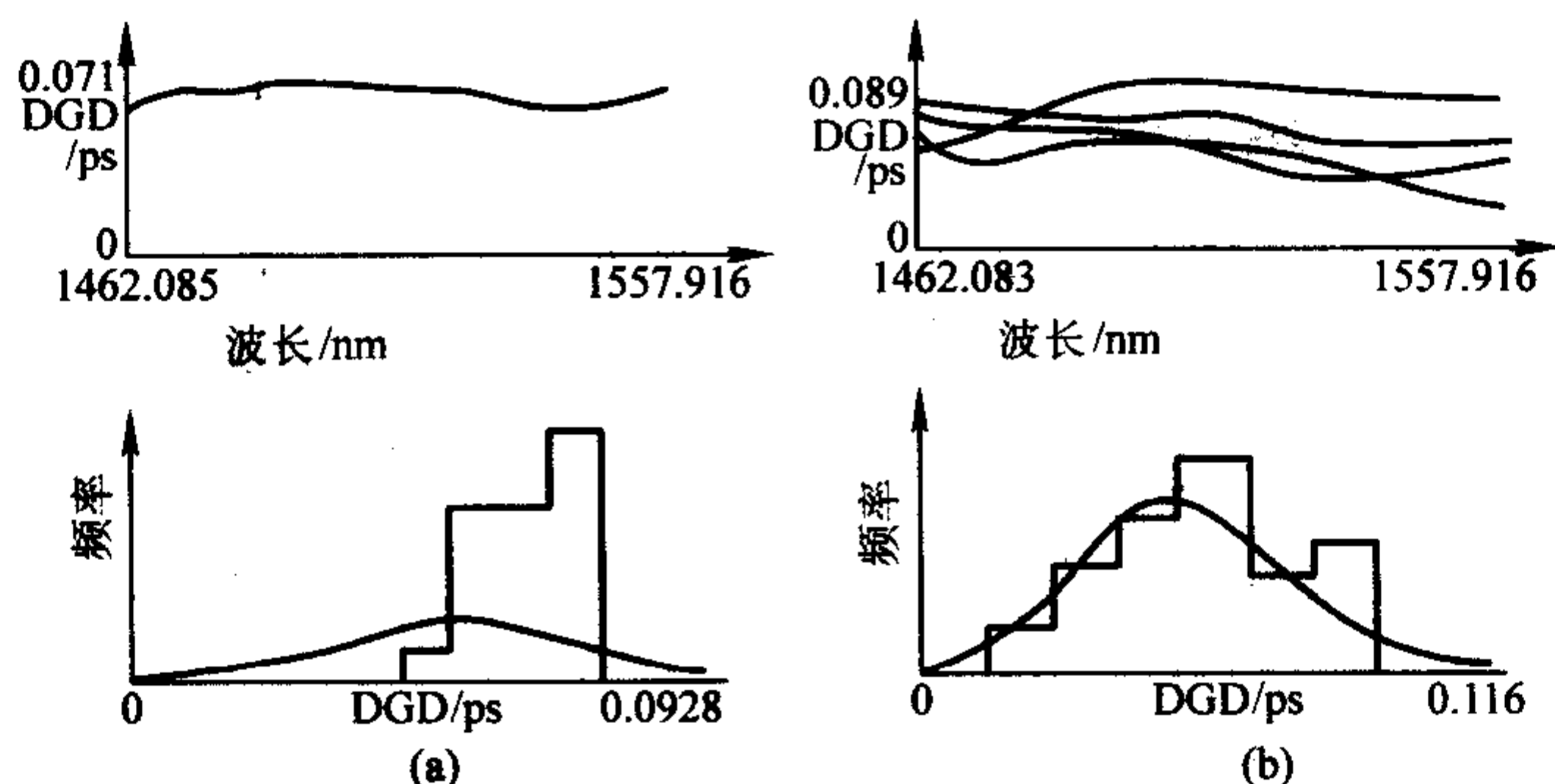


图 10.7-15 琼斯矩阵法结果

(a) 一盘光纤24个波长间隔的单次测量曲线；

(b) 同一盘光纤在不同温度下24个波长间隔的四次测量曲线

偏振模色散系数按式(10.7-11)或式(10.7-12)得出。如果在测量波长范围内， $\Delta\tau$ 的标准差小于平均值的十分之一，则被测光纤被认为呈现可忽略的偏振模耦合，就可使用式(10.7-11)计算 $PMD = \langle \Delta\tau \rangle / L$ 。否则按式(10.7-12)计算。

b) 邦加球分析法 如前所述一组斯托克斯参数对应于

图中光源为单纵模激光器或窄带光源，在测量范围内波长可调，光谱分布足够窄，使从待测光纤射出的光在所有测量条件下均保持偏振，偏振度 $\geq 90\%$ ；偏振调节器为其后的线偏振器组提供一近似圆偏振光，使得各线偏振器的极化方向不会与输入光的偏振方向相关；偏振计用来测量三个线偏振器分别插入光路时所对应的三个输出偏振态。它的波长响应范围应覆盖光源的波长范围。

整个装置要有良好的位置和温度稳定性，以保证被测偏振态的稳定。

③ 测量程序 按图10.7-14将已知长度的待测单模光纤接入。将可调激光器波长定于待测波长范围的中心，将三个线偏振器依次插入光路中，测出它们相应的输出光功率，通过偏振调节器调整光源的偏振状态，使三个功率相互差别在3 dB之内。适当选择测量波长的步长 $\Delta\lambda$ 值。在选定的波长上，用偏振计记录相应偏振器的一组斯托克斯参数( $S_1, S_2, S_3$ 和 $S_0$ )， $S_1, S_2$ 和 $S_3$ 分别对应于邦加球面上 $\psi = 0^\circ$ 的线偏振态、 $\psi = 45^\circ$ 的线偏振态和右旋圆偏振态， $S_0$ 对应于总的光功率。在要求的波长范围内完成测量，得到一系列的斯托克斯参数组。

④ 计算结果 按数据处理方法分琼斯矩阵本征值分析法和邦加球法。

a) 琼斯矩阵本征值分析法 由Stokes参数计算出各波长(对应光的角频率 $\omega$ )下的琼斯矩阵单元，得出相应的复矩阵。对每一波长间隔(对应光角频率间隔 $\Delta\omega$ )，计算出较高光频上的琼斯矩阵 $T(\omega + \Delta\omega)$ 和 $T(\omega)$ 的逆矩阵 $T^{-1}(\omega)$ ，得出乘积矩阵 $T(\omega + \Delta\omega)T^{-1}(\omega)$ ，并求出它的复数本征值 $\rho_1$ 和 $\rho_2$ ，再由式(10.7-31)求出在波长 $\lambda$ (对应 $\omega$ )下的差分群时延 $\Delta\tau$

$$\Delta\tau = |\text{Arg}\left(\frac{\rho_1}{\rho_2}\right)| / 2\Delta\omega \quad (10.7-31)$$

式中， $\omega$ 为光波角频率(rad/s)； $\Delta\omega$ 为光波角频率间隔(rad/s)，它对应步长 $\Delta\lambda$ ；Arg是幅角函数，即 $\text{Arg}(Ae^{j\theta}) = \theta$ 。

将各个波长下按式(10.7-31)得出的 $\Delta\tau$ 值取简单平均就得到单次测量的差分群时延 $\langle \Delta\tau \rangle_\lambda$ 。图10.7-15a是单次测量的差分群时延的波长的关系曲线和直方图及麦克斯韦分布曲线。在不同条件下进行多次测量，就可增加样本数，然后得出 $\Delta\tau$ 的系统平均值(统计平均值) $\langle \Delta\tau \rangle$ ，如图10.7-15b所示。

邦加球面上的一点。一系列不同波长下的斯托克斯参数组就构成了SOP变化的轨迹。图10.7-16中点“○”和点“●”(分别表示在球的前面和后面)的集合构成了被测值的SOP弧，这里 $pa - pa'$ 是主偏振态(PSP)。

邦加球上的轨迹要分段进行分析，每一段轨迹对应着一个波长区间(它可以是两个步长以上的波长)，在这个区间，



要能保证存在着非常确定的主偏振态 (PSP)。可借助简单的几何关系, 确定邦加球上本地主偏振态 PSP 的轴和由于波长变化  $\Delta\lambda$  所引起此轴的旋转角  $\Delta\Phi$ 。一种可能的方法是通过

对所测点, 三个, 三个地进行分析, 找出每三点所标定的两小段轨迹的 PSP 轴的交叉点, 由这点出发, 就可以借助三角关系算出  $\Delta\Phi$ 。

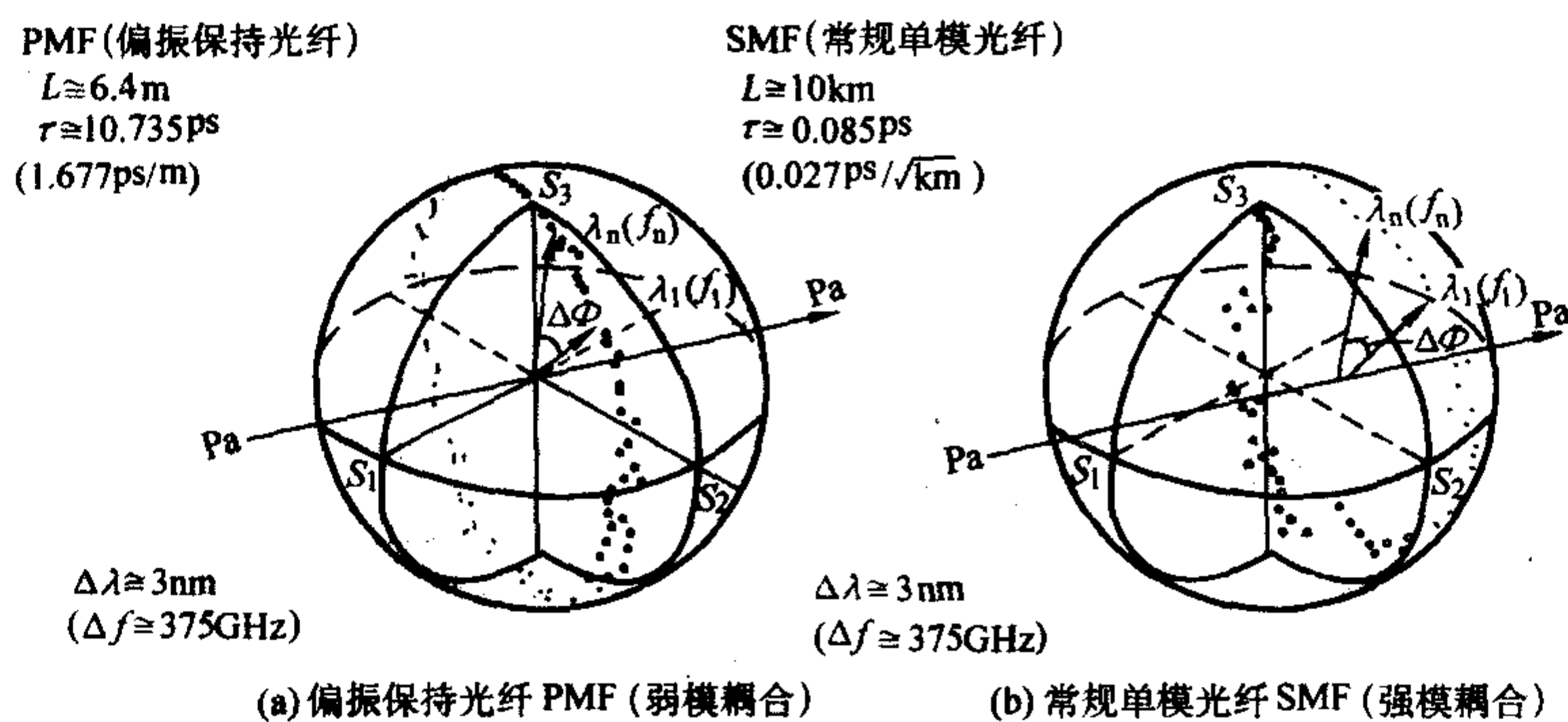


图 10.7-16 用邦加球描述两个实例 (○: 在前面; ●: 在后面)

差分群时延或 PMD 时延  $\delta\tau$  由下式给出

$$\delta\tau = \frac{\Delta\Phi}{\Delta\omega} \approx \frac{\Delta\Phi \lambda_1 \lambda_2}{2\pi c \Delta\lambda} \quad (10.7-32)$$

式中,  $\Delta\Phi$  是相位差 (邦加球上斯托克斯矢量划过的弧度对应于本地 PSP 轴  $pa-pa$  的夹角);  $\Delta\omega$  是光波的角频间距;  $c$  为真空光速;  $\lambda_1$  和  $\lambda_2$  是  $\Delta\lambda$  的初始波长和终止波长。

得出差分群时延 ( $\delta\tau$ ) 与波长的关系, 也可用直方图来表示数据, 计算出差分群时延的平均值  $\langle \delta\tau \rangle_\lambda$ 。为了增加统计样本, 可进行多次测量, 得出系统平均值。按定义可计算出偏振模色散系数 PMD。

2) 替代法——干涉法 干涉法的主要优点是测量速度非常快, 数据处理相对简单, 测量装置已完全仪表化, 价格也较低。特别适合于测量动态环境中的待测光纤 (如现场中 OPGW 缆和 ADSS 光缆以及现场光缆链路施工), 对于这些试样, 干涉法是第一替代法。它还可以用来测器件的偏振特性。它是当前利用最多的测量方法。其他还有偏振态法等方法不再介绍。

干涉法的物理概念是: 当光纤一端用宽带光源照明时, 在光纤的出射端, 测出光的电场的自相关或互相关函数, 函数形状依赖于光纤中的偏振状态, 由此得出 PMD 值。其测量装置如图 10.7-17。图中干涉仪可放在光源端 (图 10.7-18), 也可放在探测器端 (图 10.7-17)。干涉仪的参考臂可以是空气通道 (图 10.7-18), 也可是单模光纤通道 (图 10.7-17)。

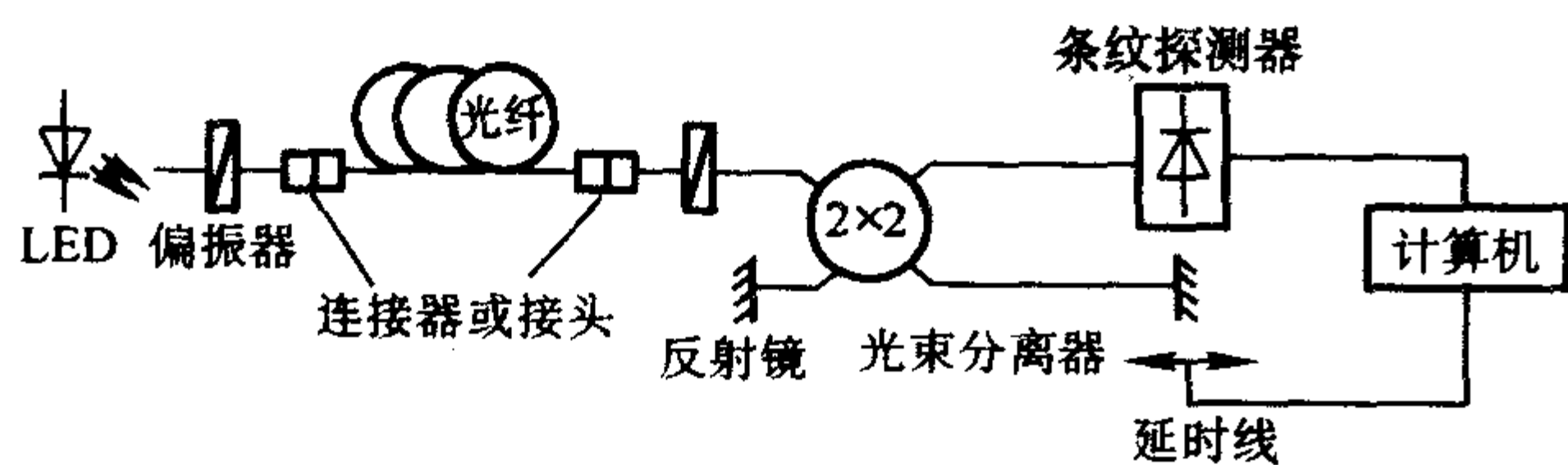


图 10.7-17 光纤参考通道 Michelson 干涉仪法

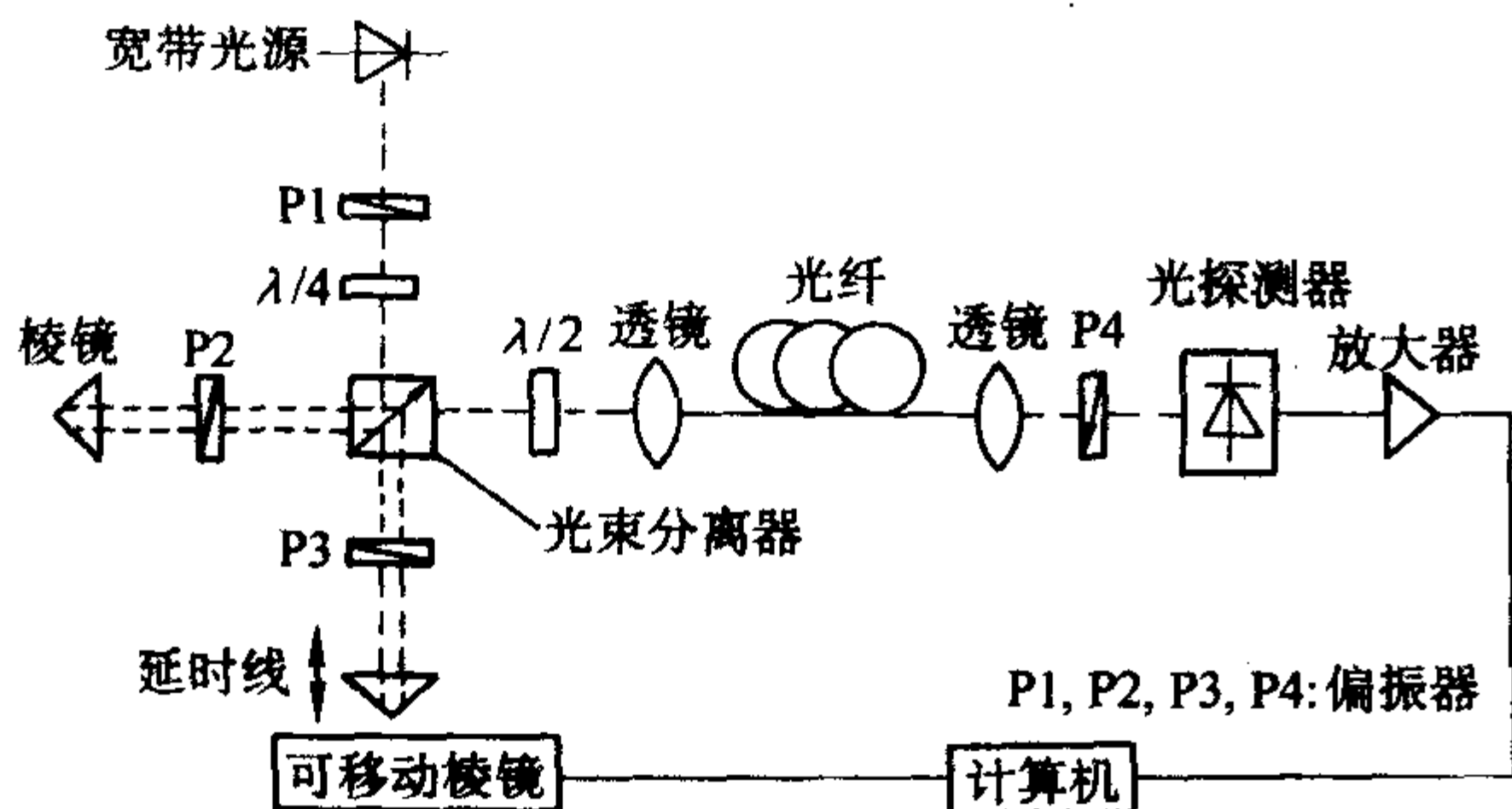


图 10.7-18 空气参考通道干涉仪法

图中光源中心波长应位于 1310 nm 和 1550 nm 窗口, 其典型谱宽 FWHM 约为 60 nm。谱形状近似为高斯分布, 且不存在能影响出射光自相关函数的波动。

下面以图 10.7-18 装置为例, 说明干涉法的测量程序。使用前可用 PMD 已知的保偏光纤校准。然后, 光源光经起偏器 1 变成偏振光, 经  $\lambda/4$  片变成圆偏振光, 再被分成两束光 (即两个臂), 起偏器 2 和 3 将两束光形成相互正交的偏振光, 经光束分离器合在一起。调节两臂光程相等。转动  $\lambda/2$  片改变偏振方向, 使得两偏振方向同待测光纤的两个主偏振态 (PSP) 一致, 并注入待测光纤。经光纤传输后, 这两个偏振光波在检偏器 4 的方向上的分量合在一起进入探测器, 只要这两束光波的群时延差处在光源的相干时间以内, 它们就会发生干涉。通过探测器记录光强随延迟线移动量的变化, 即得到了干涉条纹图 (见图 10.7-19)。由此即可算出 PMD 的时延。

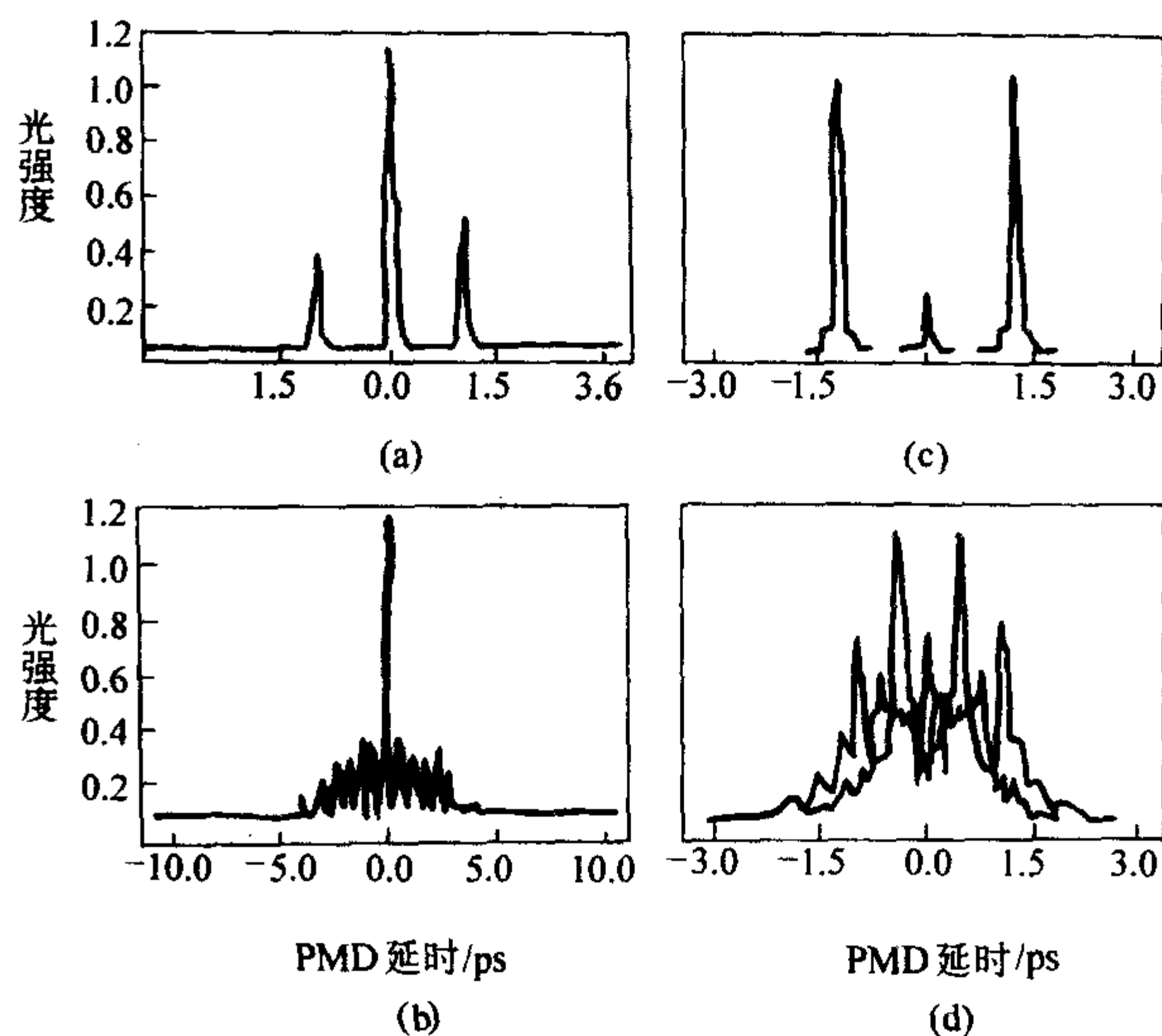


图 10.7-19 自相关型 (a, b) 和互相关型 (c, d) 的干涉条纹图

在弱偏振模耦合情况下 (短光纤、保偏光纤或器件等), PMD 时延可由两个边干涉峰 (如图 7-19a, c) 的间距来确定。每个边峰相对中心峰的时延就是被测光纤的差分群时延。在这种情况下 DGD 等效于 PMD 时延。

$$\Delta\tau = 2\Delta L/c \quad (10.7-33)$$

这里  $\Delta L$  是空气延迟线的移动间距 (相对于干涉条纹图中心峰和边峰的间距), 由于采用移动棱镜故光延时的路径为  $\Delta L$  的两倍。  $c$  为真空光速。



在强偏振模耦合情况下(如长光纤),干涉条纹图近似高斯分布(图10.7-18b, d),通过高斯曲线拟合,即可得出其标准偏差 $\sigma$ ,则 $\Delta\tau$ 可由下式求得

$$\Delta\tau = \sqrt{3/4}\sigma \quad (7-34)$$

其典型测量范围是0.1~100 ps。动态范围可达40 dB,非常适宜已架设线路的测量。

### 3.2 多模光纤的测量方法

多模光纤的测量方法几乎全包括在第3.1节中,要注意的是多模光纤芯径大,数值孔径大,因此在测量中要特别重视光的注入条件,通常采用所谓满注入。另外测量精度要求也低一些。

#### (1) 几何参数测量方法

芯直径、包层直径、芯/包层同心误差、纤芯不圆度以及包层不圆度的测量方法均同于第3.1(2)节。

#### (2) 多模光纤的光参数测量

这些参数是折射率剖面、数值孔径、最大理论数值孔径和相对折射率差。

1) 折射率剖面的测量方法 见第3.1(2)节第2)小节折射近场法。所不同的是,对多模光纤,它是基准测量方法。

2) 数值孔径和相对折射率差的测量方法 其基准测量方法是远场扫描法。其测量装置同于3.1(1)中的相关内容。数据处理较容易,只要在扫描功率 $P(\Phi)$ 曲线中找出最大值5%处所对应的 $\Phi$ ,即可得出数值孔径: $NA = \sin\Phi$ 。

最大理论数值孔径 $NA_{max}$ 和相对折射率差 $\Delta$ 可通过上述所测折射率剖面得出

$$NA_{max} = \sqrt{n_1^2 - n_2^2}; \Delta = (n_1 - n_2)/n_1 \quad (10.7-35)$$

式中, $n_1$ 是芯中最大折射率; $n_2$ 是最内包层的折射率。

#### (3) 多模光纤传输参数的测量方法

1) 衰减系数 多模光纤的衰减系数测量方法同于单模光纤,只是注入条件要充分满足多模光纤的要求。注入数值孔径大于 $NA_{max}$ ,光斑也要大于芯直径。

2) 带宽的测量 带宽参数是多模光纤特有的参数,它决定着多模光纤的最高传输带宽。测量装置如图10.7-20所示。

其中图10.7-20a为频域法。在频域法中光源用直接调制的激光器LD,波长 $\lambda = 800 \sim 900$  nm时线宽 $\Delta\lambda < 5$  nm,波长 $\lambda = 1200 \sim 1350$  nm时和 $\lambda = 1500 \sim 1600$  nm时, $\Delta\lambda < 10$  nm。所选中心波长最大偏差为 $\pm 20$  nm。测出激光经待测光纤后的频率响应 $Y(f)$ 后,在离注入装置约2 m处切断光纤,测出激光经过这2 m后的频率响应 $X(f)$ 并以此作参考频响。然后计算出基带响应 $H(f)$ , $Y(f)/X(f) =$

$H(f)$ 。再按本章1.1节中光纤带宽的定义由 $20 \lg H(f_c) = -6$  dB得出 $f_c$ , $f_c$ 称为整根光纤的带宽,通常写成 $B_T$ 。(-6 dB是对应电带宽) $B_T$ 中包含有模畸变和色度色散的影响,即

$$B_T (\text{MHz}) = [B_m^{-2} + B_c^{-2}]^{-\frac{1}{2}} \quad (10.7-36)$$

式中, $B_m$ 为长度是 $L$ 的模畸变带宽,单位是MHz。

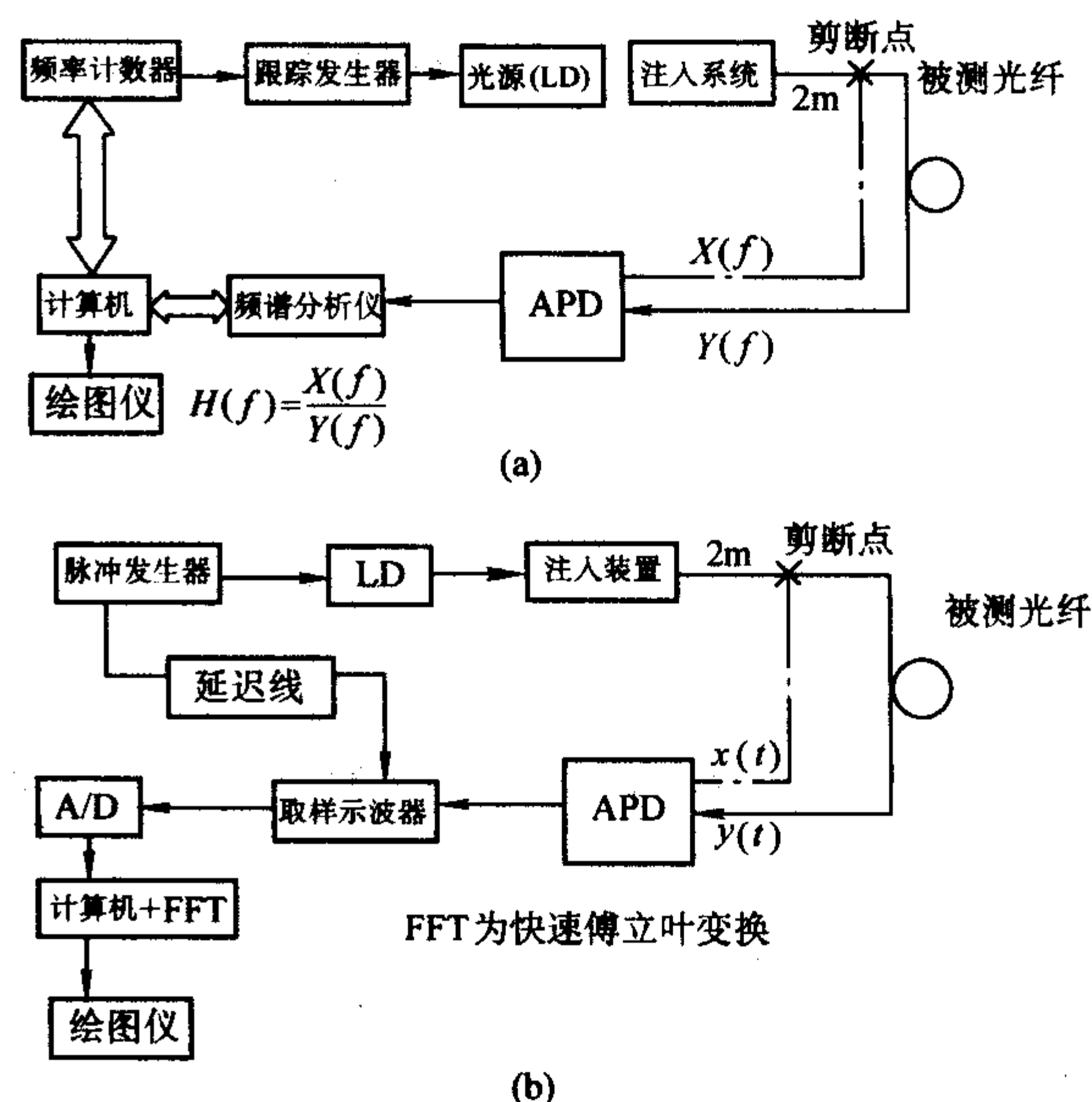


图10.7-20 多模光纤带宽测量装置图

$B_c$ 为色度色散带宽,它与光纤长度成反比,如果光源光谱假定为Gaussian分布则

$$B_c (\text{MHz}) = (\Delta\lambda D(\lambda) \times 10^{-6} L / 0.44)^{-1} \quad (10.7-37)$$

式中, $\Delta\lambda$ 是光源谱宽(FWHM)(nm); $D(\lambda)$ 是色度色散系数[ps/(nm·km)]; $L$ 是光纤长度。

色度色散系数可由第3.1(5)节介绍的方法测得。

时域法如图10.7-20b所示。它与图10.7-20a基本相同,但激光器是用脉冲调制的。如图10.7-20b所示,所接收到的波形是时间的函数 $y(t)$ 和 $x(t)$ ,分别将它们经傅里叶变换变为 $Y(f)$ 和 $X(f)$ ,得出 $H(f) = Y(f)/X(f)$ ,再由 $20 \lg H(f_c) = -6$  dB得出带宽 $f_c$ 。本节中对应图10.7-20a和b确定带宽都是用“-6 dB电带宽”。如果探测器得到的电流信号(或电压信号)直接送到A/D变换获取数据,而不经电测仪表,则从基带响应确定带宽要用“-3 dB光带宽”。其相应公式为 $10 \lg H(f_c) = -3$  dB。

编写:刘有信(武汉邮电科学研究院)



## 第8章 光纤的接续

光纤的接续是光纤通信中非常普遍而又极为重要的工作，其实质是在光纤间进行良好的光学和机械的连接。在任何光纤通信系统敷设过程中，依据不同的网络规模，工程人员一般需要进行成千上万次的光纤接续工作。虽然大约30%的安装费用直接投入在光纤接续方面，然而最常见的故障也还是出在这里，因此行之有效的光纤低损耗连接方法是必须要考虑的一个重要问题。

### 1 概述

光纤制造工艺技术发展很快，目前可以一次制作长达数百公里的光纤，但是为了制造、运输和施工的方便，一般的光纤长度仍仅为1~5 km，因此建立长距离光纤链路需要在光纤光缆之间进行接续。这种接续一般是永久性的、固定的，通常采用的方法是光纤的熔接或者机械式固定连接。

同时，光纤通信设备需要用到大量的光有源器件和光无源器件，比如光源、光探测器、光放大器、光耦合器、光波分复用器件等。这些光器件之间、它们与光纤线路之间均需要连接，然而为了安装、测试、维护以及调度的方便，这里的连接通常是可拆卸的、活动的，需要通过光纤活动连接器来完成。依据不同应用场合的需要，人们已经开发出各种形式的光纤活动连接器，形成门类齐全、品种繁多的系列产品，光纤活动连接器是应用最广泛的基础器件之一。

无论是永久性连接还是活动连接，光纤的接续远比铜线间的连接复杂，需要精心设计来保证接续质量，最大限度地降低由光纤接续引起的损耗、反射等因素的影响。

本章首先讨论光纤接续的损耗，在此基础上分别介绍光纤接续中常用的永久连接和活动连接技术，最后简要介绍光纤接续的发展趋势。

### 2 光纤接续的损耗

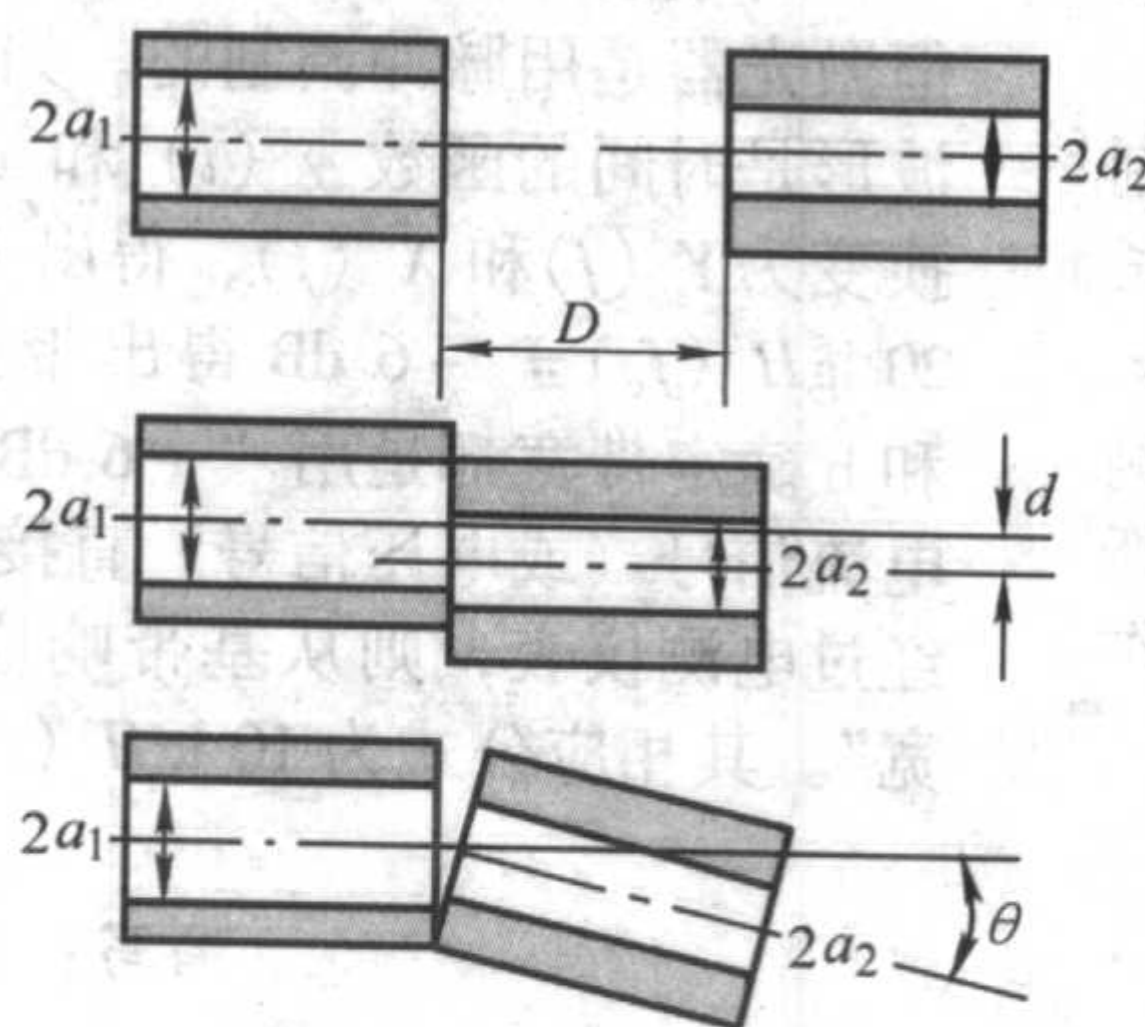


图 10.8-2 光纤接续的对准偏差引起外部损耗

单模光纤连接损耗计算与多模光纤连接损耗计算完全不同。相比较而言，多模光纤的接续损耗分析更为复杂。下面分别进行讨论。

#### 2.1 单模光纤连接损耗分析

有关单模光纤连接损耗的分析方法有很多种，这里沿用的方法：将单模光纤中的场分布近似看作高斯分布，通过计算存在对准偏差的两个高斯光束之间的功率传输系数来评价单模光纤的连接损耗。

一般情况下的光纤是弱导光纤，光纤纤芯与包层相对折射率差  $\Delta < 10^{-2}$ ，光纤中场的横向分量比纵向分量高出一个

任何光纤的接续都会带来连接损耗，其将直接影响光纤通信系统的传输距离。光纤接续的损耗一般分为内部损耗和外部损耗。

内部损耗是由被接续的两根光纤之间结构参数不匹配引起的，是一种固有因素，不能通过提高接续技术来解决——需要接续的光纤类型不同或者光纤本身的不完善均可导致光纤间结构参数的不匹配，包括芯径失配、数值孔径失配（相对折射率差  $\Delta$  失配）、同心度不良、折射率分布失配（模场直径不匹配）等，如图 10.8-1 所示。

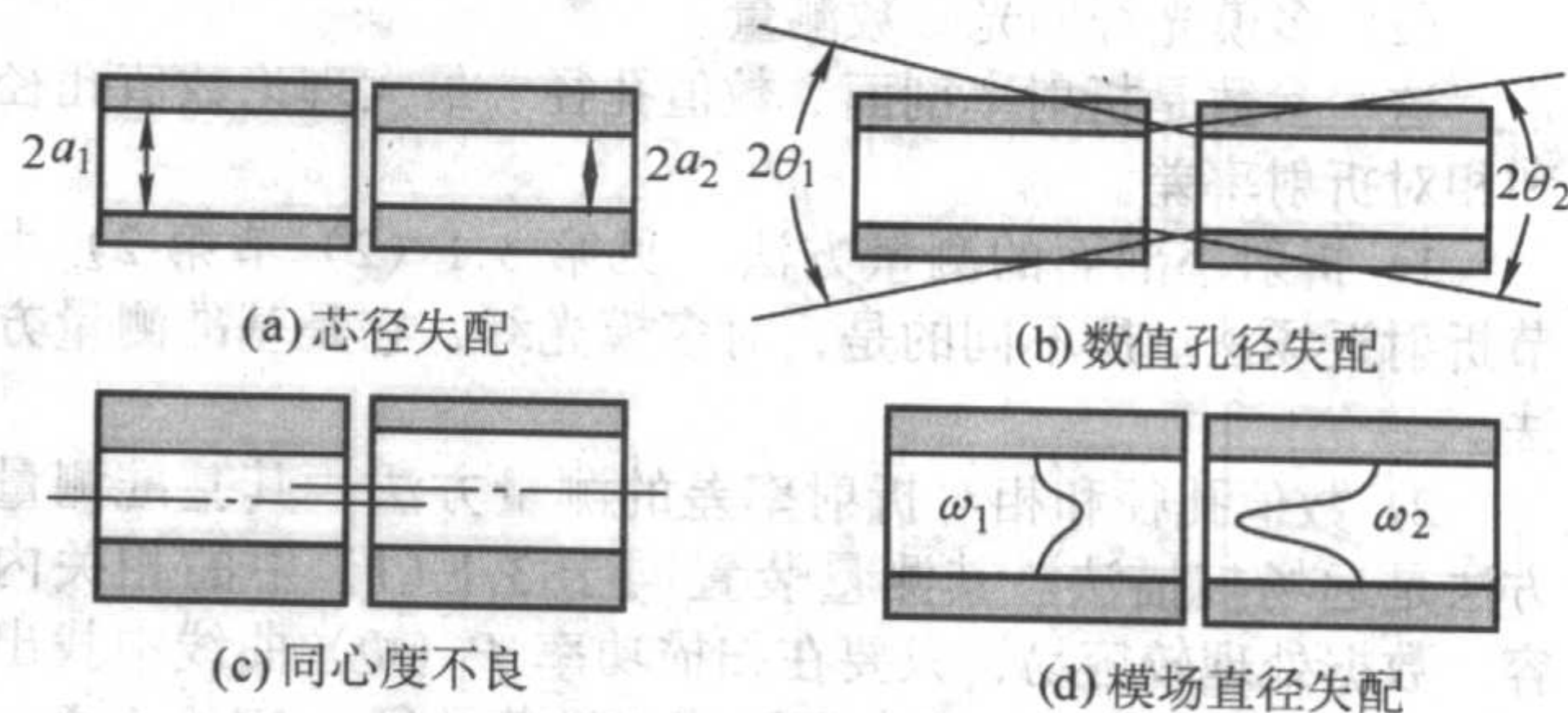


图 10.8-1 光纤间结构参数不匹配导致内部连接损耗

外部损耗则主要由于接续工艺的不完善引起，是一种外部因素，理论上可以通过改进接续工艺来消除。引起外部损耗的原因主要包括：光纤的横向偏移、纵向间隙、轴向角偏差；光纤端面质量以及光纤端面的污染；光纤接续处折射率不连续等，如图 10.8-2 所示。上述各种因素对光纤接续损耗的贡献各不相同，可能同时存在，实际的光纤接续需要考虑诸因素的综合影响。

数量级以上，因此光纤中传播的场可以近似为横电场。其场分布可以表示为

$$E_y = 2 \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0} \frac{P}{\pi n_2 \omega^2}} \exp\left(-\frac{r^2}{\omega^2}\right) \exp(-j\beta z) \quad (10.8-1)$$

式中， $n_2$  为光纤包层折射率； $P$  为光纤场功率； $\omega$  为高斯场的模场半径； $\beta$  为传播常数， $\mu_0$  和  $\epsilon_0$  分别为真空中的磁导率和介电常数。为了用式 (10.8-1) 表示真实光纤的场分布，需要确定合适的模场半径  $\omega$ 。对阶跃型单模光纤来讲，模场半径  $\omega$  的经验公式为

$$\frac{\omega}{a} = 0.65 + \frac{1.619}{V^{3/2}} + \frac{2.879}{V^6} \quad (10.8-2)$$



对抛物线型单模光纤来讲, 模场半径  $\omega$  的经验公式为

$$\frac{\omega}{a} = \sqrt{\frac{2}{V} + \frac{0.23}{V^{3/2}} + \frac{18.01}{V^6}} \quad (10.8-3)$$

式 (10.8-2)、式 (10.8-3) 中的  $a$  为光纤纤芯半径;  $V$  为光纤归一化频率 ( $V = \frac{2\pi n_1 a \sqrt{2\Delta}}{\lambda}$ ,  $n_1$  为纤芯折射率)。将求出的模场半径  $\omega$  代入到式 (10.8-1) 中即可得到给定光纤的近似高斯场分布。从而可以计算存在光纤的横向偏移、纵向间隙、轴向角偏差等对准偏差的两个高斯光束之间的功率传输系数  $\eta$ , 进而得到单模光纤的连接损耗

$$IL \text{ (dB)} = -10 \lg \eta \quad (10.8-4)$$

下面直接给出模场半径分别为  $\omega_1$ 、 $\omega_2$  的两个单模光纤在不同对准偏差下的功率传输系数  $\eta$ , 详细的理论推导可以参考有关文献。

(1) 存在光纤纵向间隙  $D$  时的功率传输系数  $\eta_D$

$$\eta_D = \frac{4 \left( 4Z^2 + \frac{\omega_1^2}{\omega_2^2} \right)}{\left( 4Z^2 + \frac{\omega_1^2 + \omega_2^2}{\omega_2^2} \right) + 4Z^2 \frac{\omega_2^2}{\omega_1^2}} \quad (10.8-5)$$

其中,  $Z$  为归一化光纤间隙, 即

$$Z = \frac{D}{n_2 k \omega_1 \omega_2} \quad (10.8-6)$$

式中,  $k$  为自由空间传播常数,  $k = 2\pi/\lambda$ ;  $D$  为纵向光纤间隙。

当纵向光纤间隙  $D=0$  时, 式 (10.8-5) 变为

$$\eta_D = \left( \frac{2\omega_1 \omega_2}{\omega_1^2 + \omega_2^2} \right)^2 \quad (10.8-7)$$

由此可见, 只要被接续的光纤之间存在模场半径失配, 都将产生连接损耗。

(2) 存在光纤横向偏移  $d$  时的功率传输系数

$$\eta_d = \left( \frac{2\omega_1 \omega_2}{\omega_1^2 + \omega_2^2} \right)^2 \exp \left( -\frac{2d^2}{\omega_1^2 + \omega_2^2} \right) \quad (10.8-8)$$

功率传输系数  $\eta_d$  随  $d$  的增加呈高斯函数的规律减小。当  $d$  减小到  $d_e$  时, 有

$$d_e = \left( \frac{\omega_1^2 + \omega_2^2}{2} \right)^{1/2} \quad (10.8-9)$$

功率传输系数  $\eta_d$  随降为最大值的  $1/e$ 。这也是采用横向偏移方法测量单模光纤模场直径的物理基础。

(3) 存在光纤轴向角偏差  $\theta$  时的功率传输系数

$$\eta_\theta = \left( \frac{2\omega_1 \omega_2}{\omega_1^2 + \omega_2^2} \right)^2 \exp \left[ -\frac{2(\pi n_2 \omega_1 \omega_2 \theta)^2}{(\omega_1^2 + \omega_2^2) \lambda^2} \right] \quad (10.8-10)$$

(4) 存在菲涅尔反射时的功率传输系数

单模光纤的连接损耗除了上述横向偏移、纵向间隙、轴向角偏差等三种原因外, 光纤端面连接的不完善和折射率不

匹配均会在连接处产生菲涅尔反射, 也会引起连接损耗。光纤中传输的光在连接处将发生两次菲涅尔反射, 由此引起的功率传输系数  $\eta_F$  为

$$\eta_F = \frac{16n_1^2 n_2^2}{(n_2 + n_1)^4} \quad (10.8-11)$$

光纤端面菲涅尔反射的存在一方面会引起连接损耗, 另外一方面其产生的后向反射光会严重影响系统光源工作的稳定性, 此即所谓的回波损耗, 必须采用有效方式抑制。有关光纤连接的回波损耗特性已有专门的文章进行了详细分析, 有兴趣的读者可以阅读参考文献, 这里不再赘述。

## 2.2 多模光纤连接损耗分析

由于在多模光纤中存在模式耦合和模式转换, 需要经历较长的光纤长度才能够使各模式功率在光纤端面上的非均匀稳态分布, 也才会有稳定的连接损耗, 因此在连接点处对两根多模光纤的连接损耗进行精确分析较为困难。在多模光纤连接损耗的分析中, 通常假定光纤中所有模式均受到同样激励, 亦即光束充满整个光纤的数值孔径并且均匀分布。尽管这种分析方法略嫌粗糙, 但仍然能够给出多模光纤在横向偏移、纵向间隙、轴向角偏差以及波导参数不匹配等因素存在时所引起的连接损耗。这里直接给出两根波导参数相同的阶跃多模光纤在不同对准偏差下的功率传输系数  $\eta$ , 详细的理论推导可以参考有关文献。

(1) 存在光纤纵向间隙  $D$  时的功率传输系数

$$\eta_D = \frac{\pi a^2}{\pi (a+x)^2} = \left( \frac{a}{a+D \tan \theta_c} \right)^2 \quad (10.8-12)$$

式中,  $\theta_c$  为光纤临界角;  $D$  为纵向间隙。

如图 10.8-3 所示, 光束从入射光纤出射后逐渐发散, 图中环状区域是不能被第二根光纤接收的部分, 从而引起连接损耗; 随着纵向间隙  $D$  的加大, 连接损耗也增加。

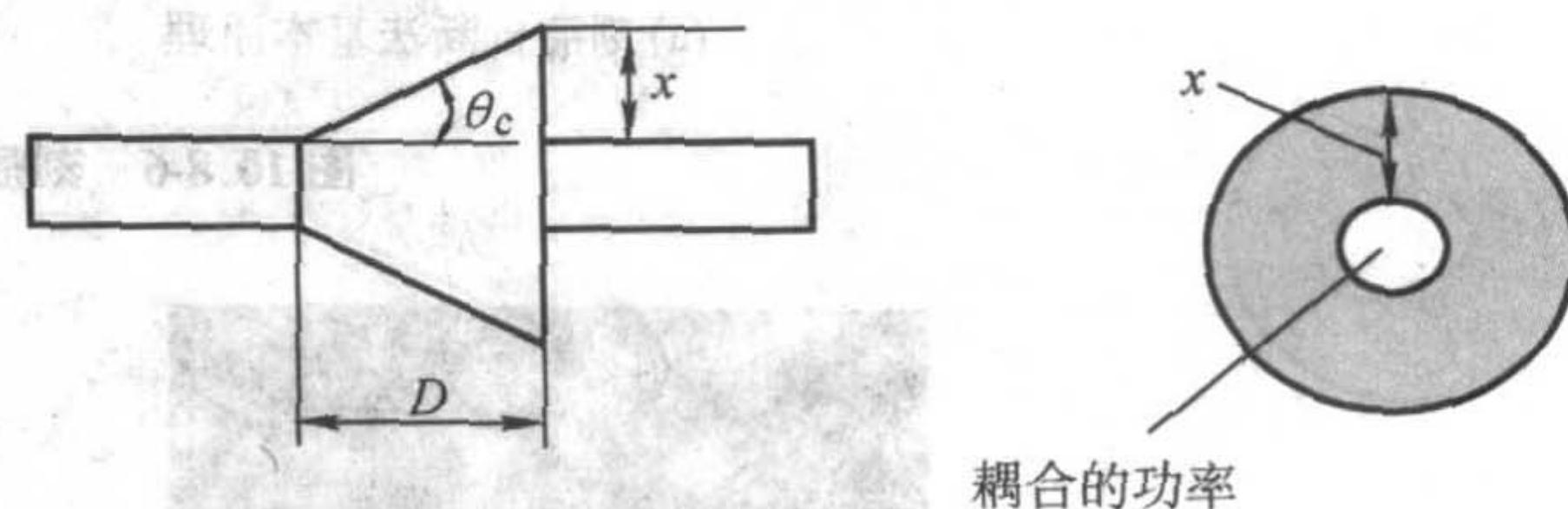


图 10.8-3 多模光纤存在纵向间隙  $D$  时的连接损耗

(2) 存在光纤横向偏移  $d$  时的功率传输系数

$$\eta_d = \frac{2}{\pi} \arccos \frac{d}{2a} - \frac{d}{\pi a} \left[ 1 - \left( \frac{d}{2a} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (10.8-13)$$

由于光功率在光纤中均匀分布, 因此连接损耗来源于光纤横向偏移导致的光纤端面不重合, 如图 10.8-4 所示。

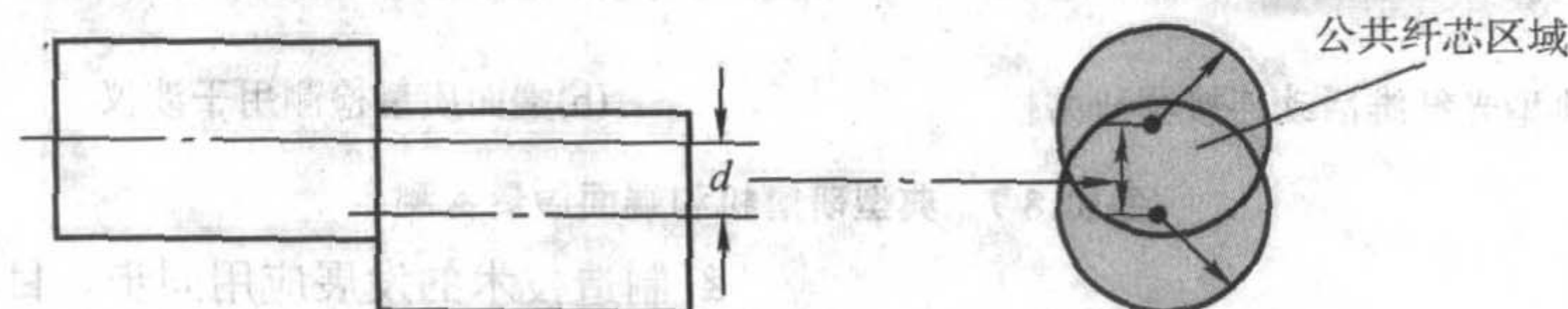


图 10.8-4 多模光纤存在横向偏移  $d$  时的连接损耗

(3) 存在光纤轴向角偏差  $\theta$  时的功率传输系数

$$\eta_\theta = \frac{2}{\pi} \left[ \arccos \frac{n_2 \theta}{2NA} - \frac{n_2 \theta}{2NA} \sqrt{1 - \left( \frac{n_2 \theta}{2NA} \right)^2} \right] \quad (10.8-14)$$

当两根阶跃多模光纤在连接处存在轴向角偏差  $\theta$  时, 其连接损耗为损失掉接收光纤接收角之外的光功率。

## 3 光纤的永久连接

光纤的永久性连接有两个基本方法: 熔接和机械连接。

光纤的熔接是将两根光纤精密对准后通过高压电弧局部加热熔融在一起。这种方法接续损耗小、可靠性高, 是光缆线路敷设中最常用的方法。光纤熔接需要用到光纤熔接机, 并且需要对施工人员进行专门的培训。

光纤的机械连接则利用精密机械夹具对两根光纤端面进行准直和固定。常见的机械连接方式有 V 形槽机械连接、毛细管连接、弹性套管连接等等。光纤的机械连接仅需要简易的专用压接工具。光纤的机械连接为临时连接两根光纤提



供了简便而迅速的方法,主要用于光缆线路抢修、短距离线路连接等。

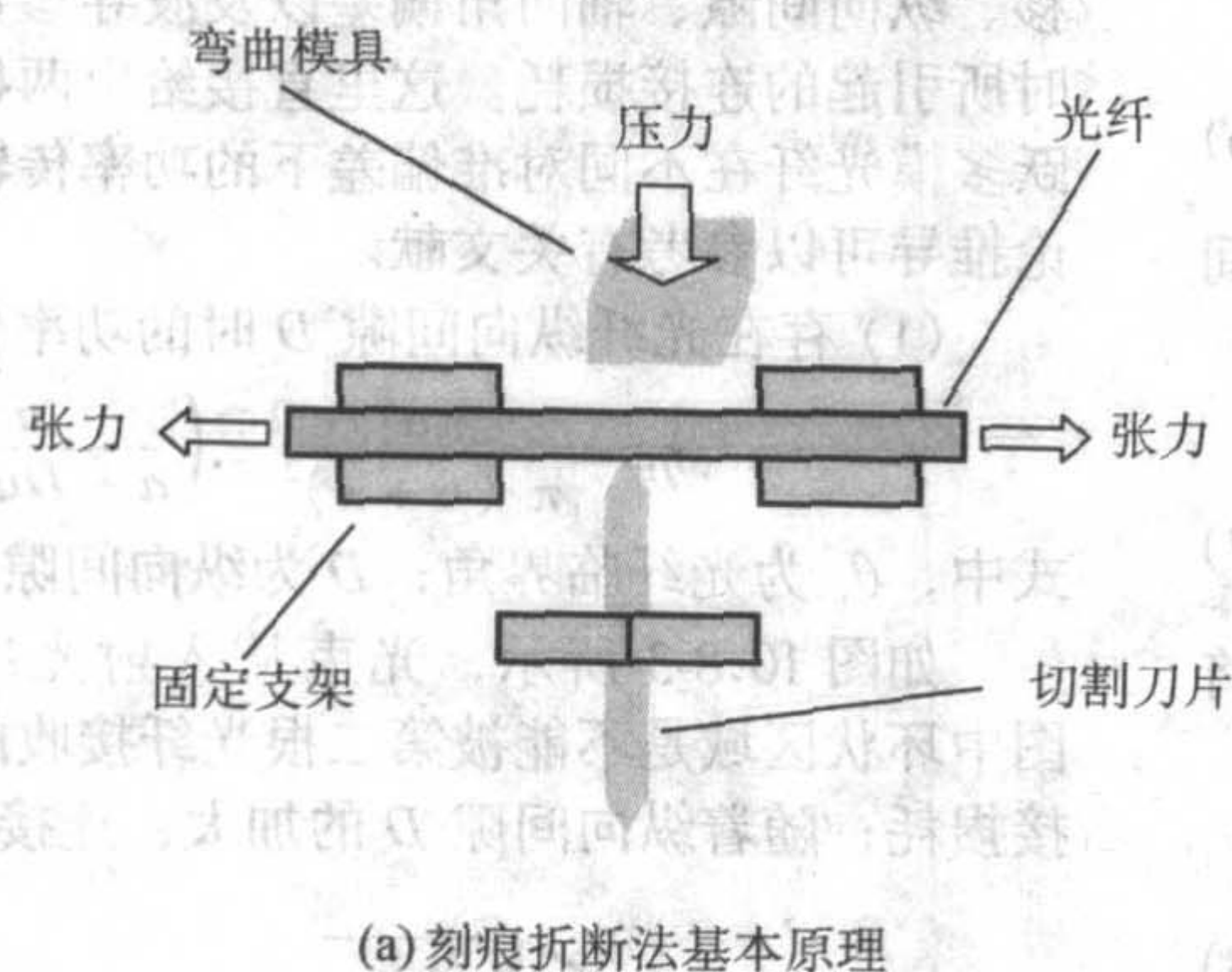
### 3.1 光纤端面的制备

待接续光纤端面的质量直接影响接续损耗。为了获得高质量、低损耗的光纤接续,必须在两根光纤相互熔接或连接之前对光纤端面进行适当处理。制备好的光纤端面应该为平整的镜面,无毛刺、无缺损,同时与光纤轴垂直(光纤端面的轴向倾角小于 $1^\circ$ ),图10.8-5给出了两种较为典型的光纤端面缺陷。

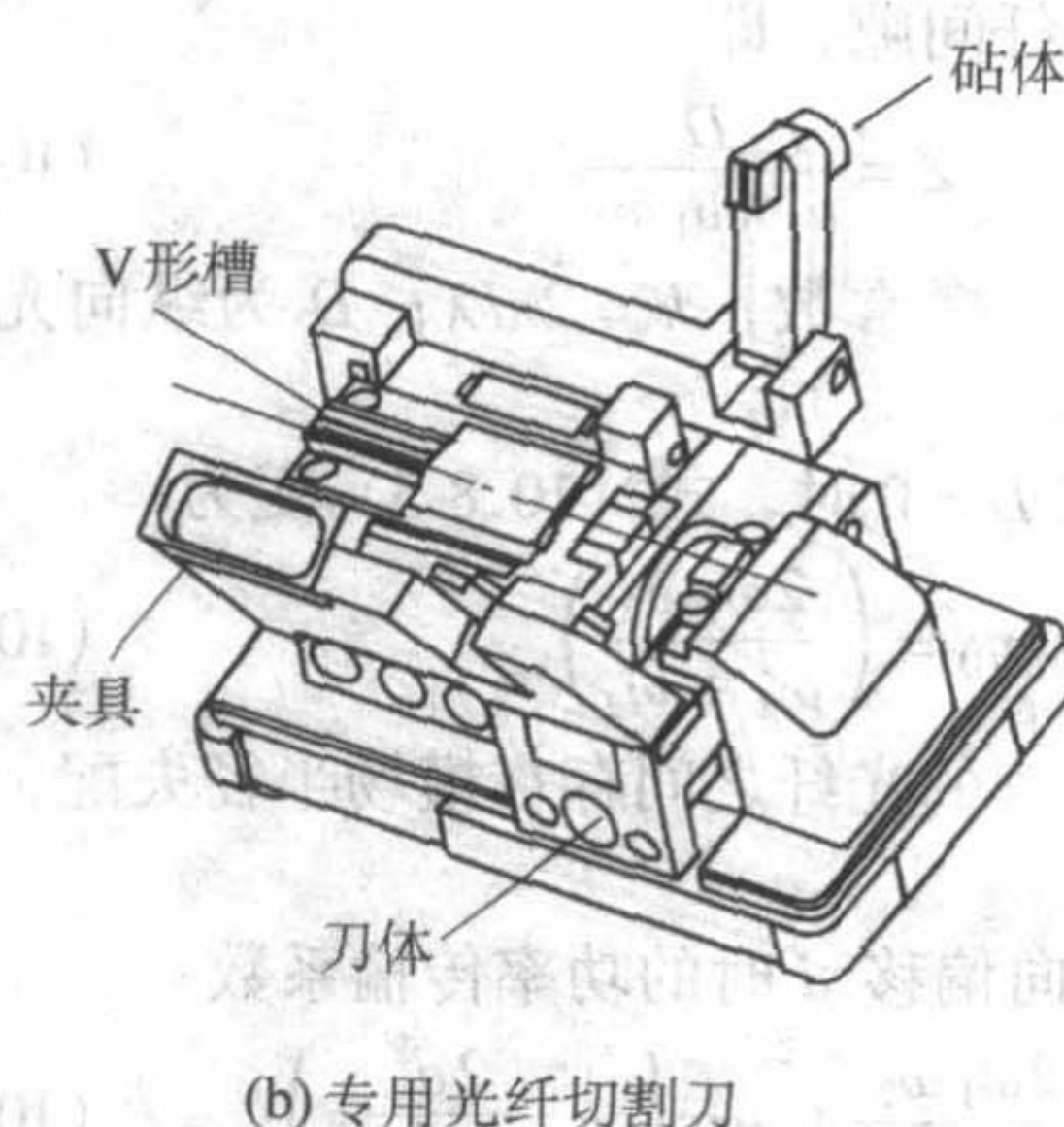


图10.8-5 两种常见光纤端面的缺陷

常用的光纤端面制备技术包括研磨抛光、刻痕折断等方法。研磨抛光方法主要用于光纤活动连接器端面制作,而刻痕折断方法则用于裸光纤端面制备。图10.8-6为专用切割



(a) 刻痕折断法基本原理



(b) 专用光纤切割刀

图10.8-6 刻痕折断原理和专用切割刀



(a) 典型光纤活动连接器研磨机



(b) 端面质量检测用干涉仪

图10.8-7 典型研磨机和端面质量检测

### 3.2 光纤的熔接

光纤的熔接是通过高压电弧局部加热的方法,将事先处理好的两个光纤端面精密对准后熔融连接在一起。熔接后的光纤如图10.8-8所示。两个端面完全熔为一体,熔接点没有缝隙、折射率连续,熔接的损耗很小,同时不会引入额外反射。典型的熔接点的损耗在 $0.01 \sim 0.1$  dB之间。在所有光纤接续技术中,熔接方法的接续损耗最小,性能最为稳定可靠,应用也最为普遍。

进行光纤的熔接设备称为光纤熔接机,其开发一直与光

刀和刻痕折断原理。

刻痕折断方法制备光纤端面的过程是:利用专门设计制作的金刚石或碳化钨刀片,在需要制备端面的光纤上划一道刻痕,从而在光纤表面形成一个应力集中点;在刻痕的两侧同时施加拉力,使光纤局部弯曲并形成应力分布,刻痕点的应力最大;适当控制施加的拉力,最终使光纤在刻痕点处发生镜面的断裂。采用这种方法制备的光纤端面光滑、且与光纤轴垂直。基于这种原理来制备光纤端面的工具统称为光纤切割刀,常用的有手动和电动两种,既可以用于工厂、实验室环境也可以用于野外作业。大多数商用光纤切割刀可以保证光纤端面的轴向倾角小于 $1^\circ$ ,可以据此来评价光纤切割刀的质量。

研磨抛光方法需要用到称为研磨机的专用设备,一般是从粗到细依次使用粒度不同的研磨抛光砂纸,经过多次研磨抛光才能逐步形成光滑端面,因此需要耗费大量的时间,对操作人员的要求也较高。这种方法能够一次制作多个垂直于光纤轴的、非常光滑的端面,配置适当研磨夹具、采用特定研磨抛光程序还能够制作球面、斜面、光纤阵列等多种适合不同需要的光纤端面。通过显微成像法和干涉法可以测量光纤端面的几何参数以及研磨质量。如图10.8-7所示。

纤制造技术的发展应用同步。目前商用的光纤熔接机已经实现全自动化,能够保证快速、高质量的光纤熔接。光纤熔接机的基本结构,如图10.8-9所示。光纤熔接机由光纤夹持、精密对准、高压电弧产生与控制、监视、微机控制等几部分组成。

光纤夹持部分是一个带有磁性压块的V形槽状固定器,用来夹持固定光纤,保证其在熔接过程中不发生侧向滑动。改用不同尺寸的V形槽状固定器,可以直接熔接外径不同的光纤,比如标称外径为 $125 \mu\text{m}$ 的裸光纤、标称涂层外径为 $250 \mu\text{m}$ 的光纤以及标称外径为 $900 \mu\text{m}$ 的紧套光纤等。此



外, 光纤熔接机生产厂家还会根据用户要求提供特殊形状的 V 形槽状固定器。

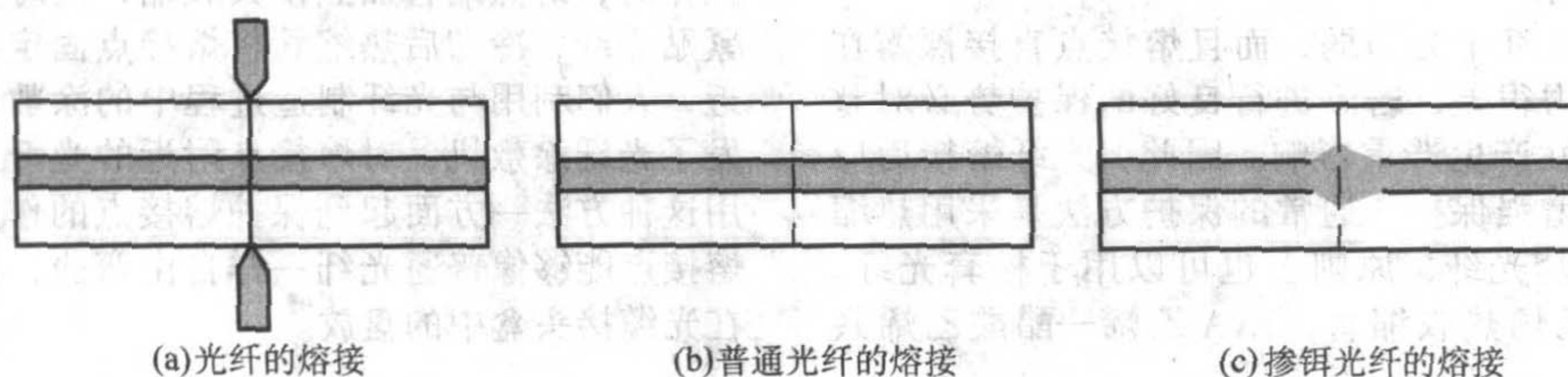


图 10.8-8 熔接后的光纤

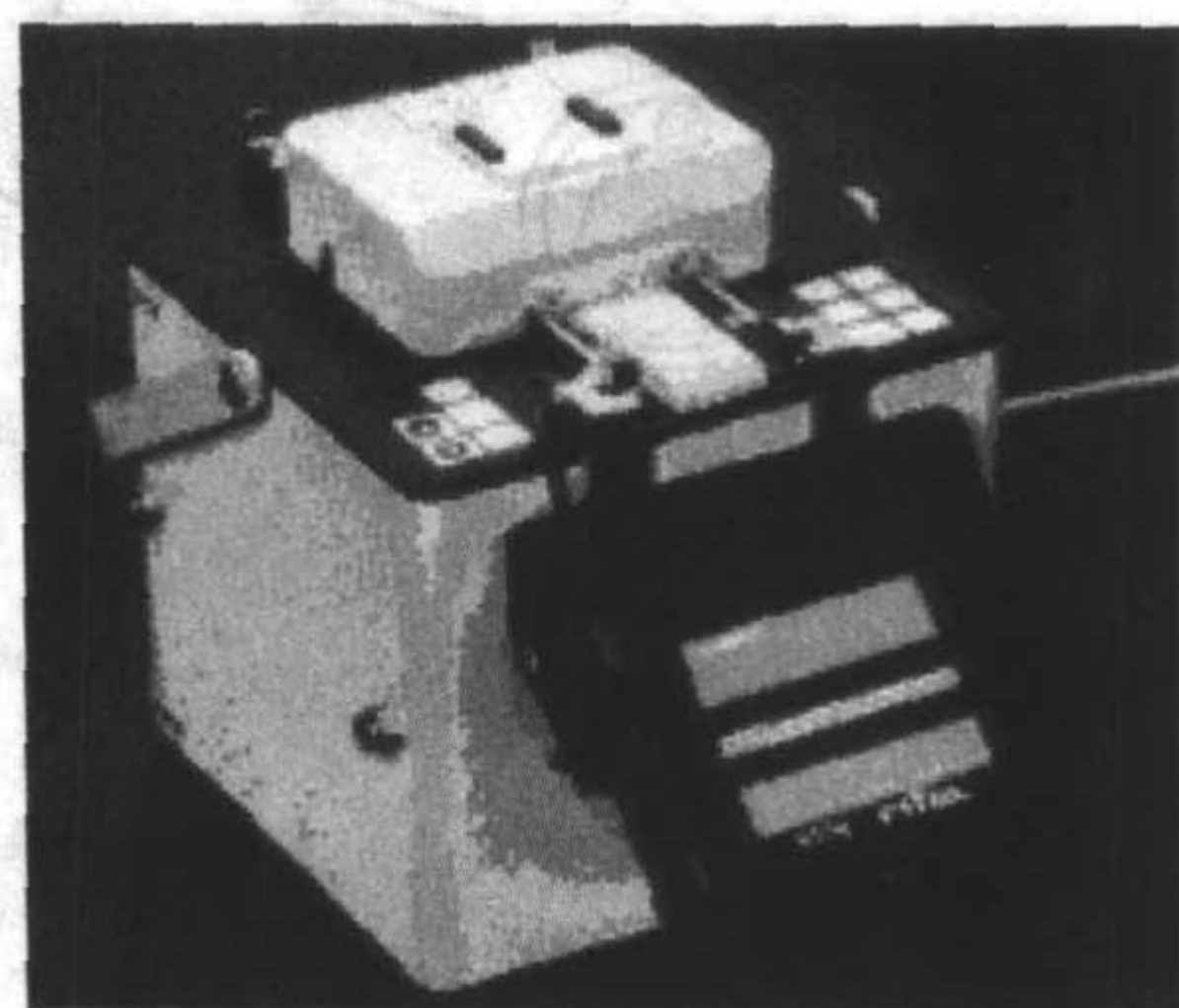
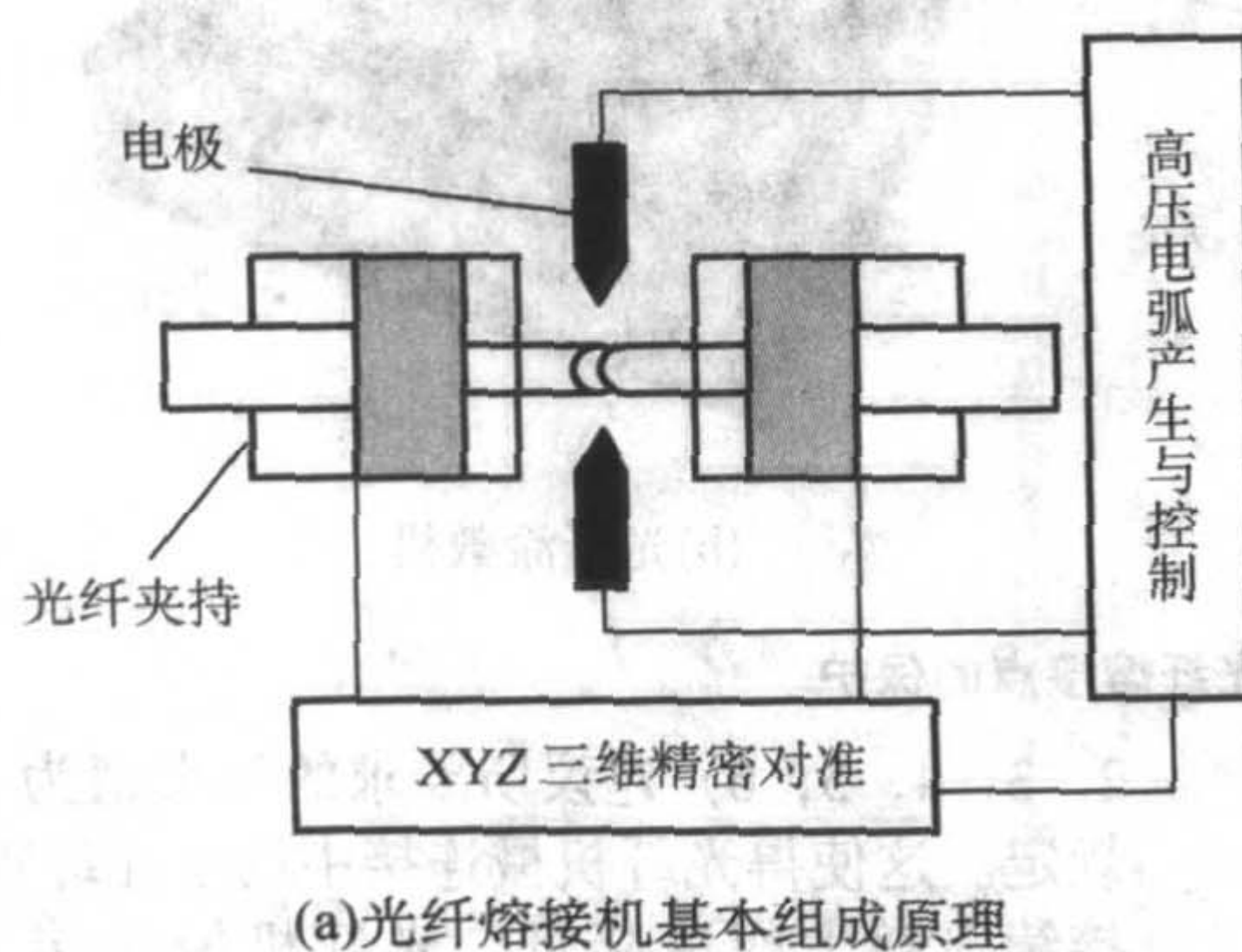


图 10.8-9 光纤熔接机基本结构示意图

精密对准部分是一个三维精密调节机构, V 形槽状固定器直接装在上面, 可以通过手动或自动方式来精密对准待熔接的光纤——使 V 形槽状固定器在 XYZ 三个方向上的移动, 消除光纤的横向偏移和轴向角偏差, 同时端面之间的间隙达到预先设定的大小。驱动机构一般由精密丝杆和步进电机 (或 PZT 驱动器) 构成。为了实现光纤精密对准, 人们发展了显微镜监测、传输功率监测和光纤剖面监测等多种方法。其中:

1) 显微镜监测方法最简单, 一般用于简易光纤熔接机中, 即直接用显微镜在 XY 两个方向上观察光纤是否对准, 然后再熔接。不过显微镜只能观察光纤外表面而无法确定光纤纤芯是否对准, 所以熔接的损耗相对较大。

2) 传输功率监测法是从一根光纤注入光信号, 通过另外一根光纤末端的光功率计探测光信号, 调节三维驱动机构使传输光功率达到最大, 再进行光纤熔接。这种方法最直观, 也可以达到较好的熔接效果, 但实际使用中比较麻烦。

3) 光纤自动熔接机最常用的监测方法是光纤剖面监测方法 (Profile Alignment System, PAS)。由于空气和光纤包层折射率差约 40%, 而包层与纤芯折射率差约 0.3%, 因此当一束平行光照射到光纤上时, 由于光纤本身的透镜效应, 会在焦平面上会产生明暗相间的图像, 通过合适的光学系统即可清晰地显示出光纤的纤芯与包层的界面, 如图 10.8-10 所示, 图中夹在两个暗区之间的中间亮区为纤芯, 而暗区部分为包层。实际当中, 通过摄像机来捕获光纤末端的图像, 经过信号处理, 在 XYZ 三个方向上检测光纤的包层和纤芯位置, 通过微机驱动步进电机进行自动对准。早期的光纤自动熔接机仅是包层对准, 而并非采用直接纤芯对准。显然, 光纤的同心度或包层偏差均会对熔接质量产生较大影响。因此, 目前商用的光纤自动熔接机则普遍采用纤芯直接对准技术, 实时测量偏芯量, 并且在熔接过程中补偿光纤本身的偏芯, 以实现优良的熔接质量。一般来讲, 光纤自动熔接机的接续损耗可以控制在 0.01 ~ 0.02 dB 之间。

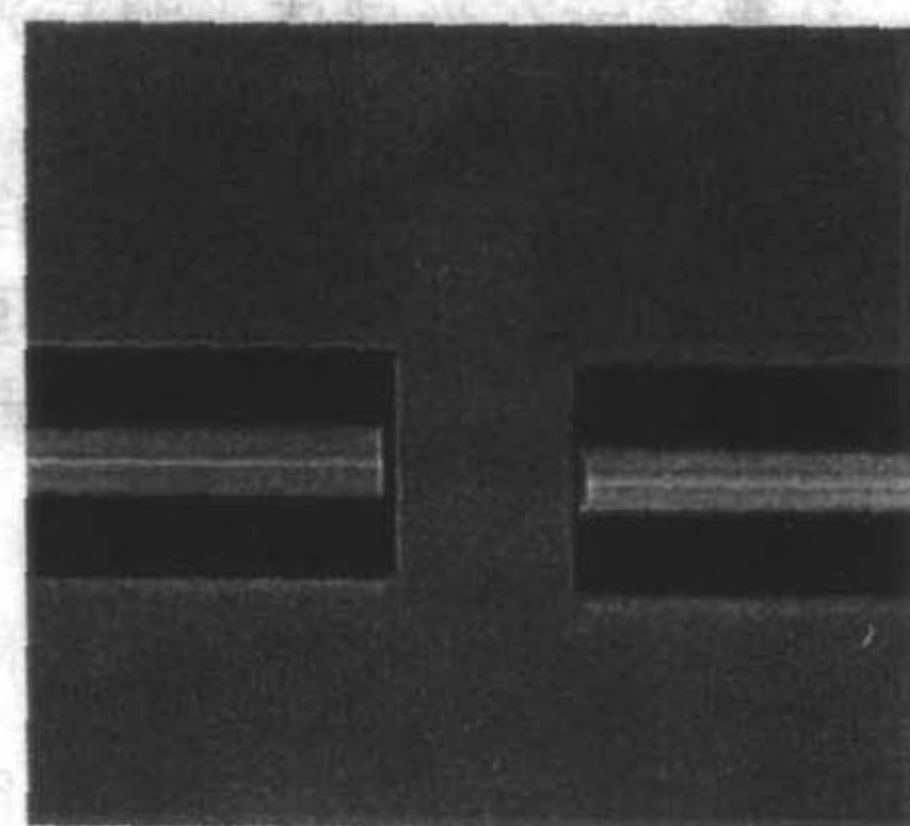
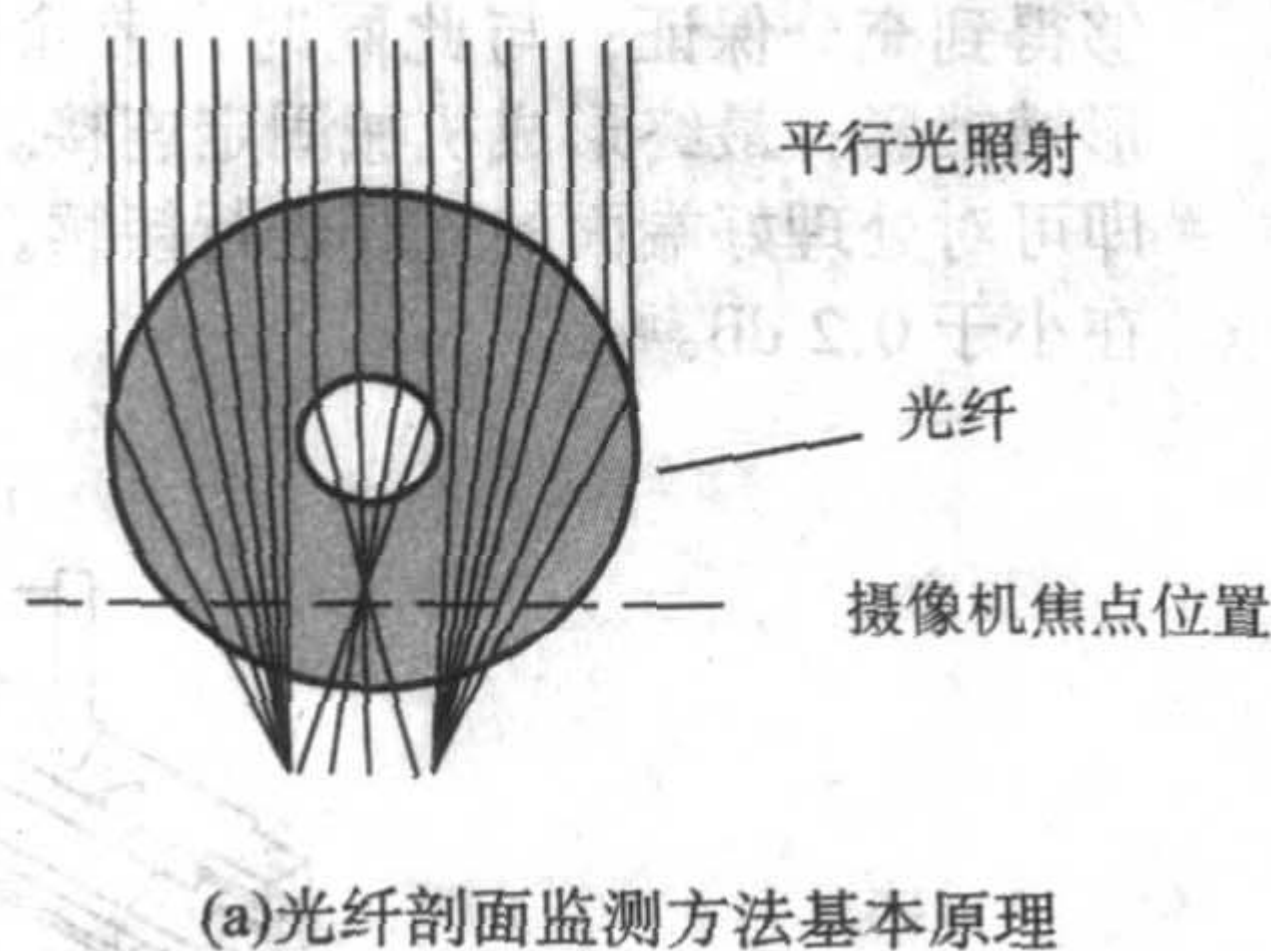


图 10.8-10 光纤剖面监测方法基本原理

采用光纤自动熔接机进行光纤接续的基本步骤为光纤端面制备、表面清洁、熔接、熔接点保护。熔接过程的放电次序一般包括: 预熔、预热、主熔、整形。预熔的作用是形成低于熔化温度的高温, 清洁光纤端面, 去掉端面的残存污物, 所以电流较小, 时间也较短, 以免损伤光纤端面。当光纤完成精确对准后, 先将光纤拉开到预先设定的间隙, 此时

进入预热过程, 熔接机开始放电, 同时两根光纤向内推进, 直至光纤端面接触, 此时两根光纤尚未熔接在一起。之后进入主熔过程, 主熔电流是各个过程中最大的, 持续时间也最长。主熔过程中, 在持续放电的同时继续向内推进光纤, 光纤推进的重叠量由预先设定的重叠参数决定。光纤重叠是为了补偿光纤表面张力影响, 一般在主熔过程刚开始的很短时



间里完成。最后一个过程是整形,通过一个小电流放电对光纤起淬火和整形作用。

熔接点附近的光纤十分脆弱,而且熔接点直接裸露在外,承受弯曲的能力很差,若不进行良好的保护势必对整个光纤线路的可靠性产生严重影响。因此,光纤熔接后应立即对熔接点进行增强保护。通常的保护方法是采用热缩套管。它适用于紧套光纤,原则上也可以用于松套光纤。热缩套管由 PE 聚乙烯热收缩管、EVA 乙烯-醋酸乙烯共

聚物制做的热熔管和不锈钢棒组成。如图 10.8-11 所示。操作时,对热缩管加热使其收缩,同时热熔管熔化成塑状紧贴光纤,冷却后热缩管将熔接点固定在不锈钢棒上。最近,人们利用与光纤制造过程中的涂敷相同的原理专门开发了光纤涂敷机,对熔接点附近的光纤进行重新涂敷。采用这种方法一方面起到保护熔接点的作用,另一方面允许熔接点能够像普通光纤一样自由弯曲,极大改善了熔接点在光缆接头盒中的盘放。

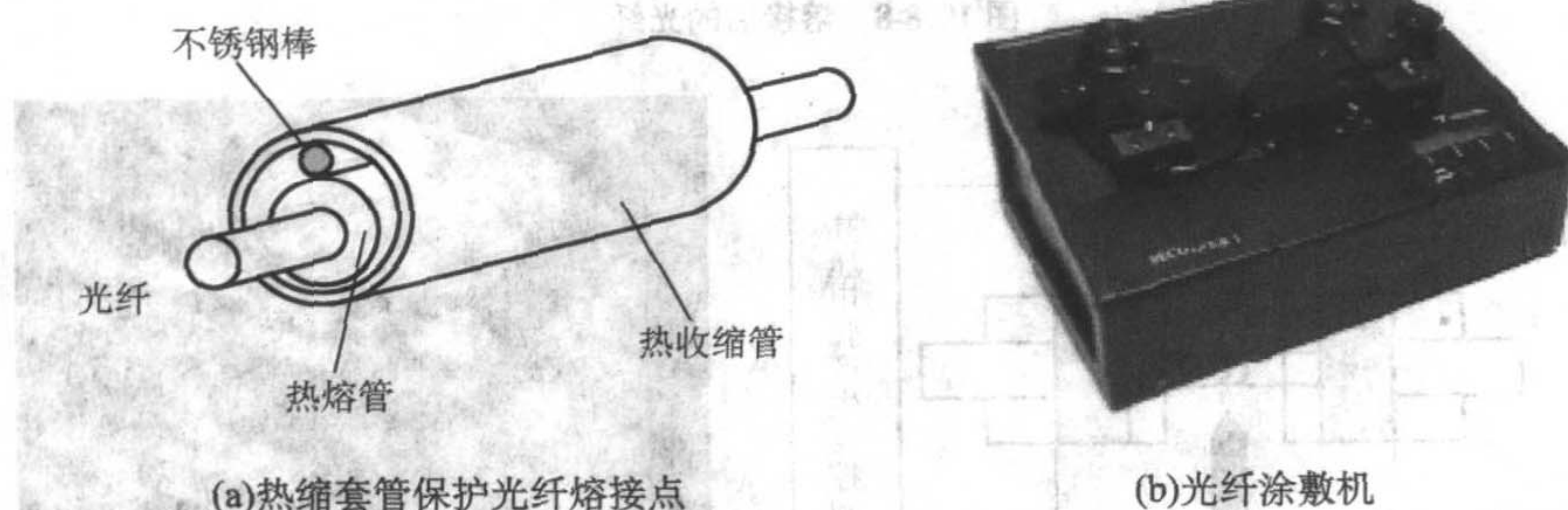


图 10.8-11 光纤熔接点的保护

光纤自动熔接机不仅能完成光纤熔接、显示熔接过程、给出光纤熔接后的图像,还能够依据检测到的光纤参数(如包层的偏移、纤芯的畸变、光纤外径的变化以及其他关键参数),来评估熔接损耗,并利用计算机接口进行数据采集与统计分析。需要注意的是,这种依据评估算法得到的接续损耗有可能与实际值产生相当大的差异。比较可靠的评估方法还是借助光时域反射计(Optical Time Domain Reflect meter, OTDR)的双向测试结果。

光纤自动熔接机还可以针对一些新型、特种光纤与普通光纤的熔接提供合适的熔接方案。比如,掺铒光纤或者色散补偿光纤的模场直径大约是普通 G.652 光纤的 1/2,如不采取措施熔接时会产生极大的接续损耗。因此,目前的熔接机厂家大多提供特定的熔接程序(参数),能够使纤芯高掺杂的 Ge 扩散进入包层,达到增加模场直径的目的,大大降低接续损耗,如图 10.8-8 所示。而保偏光纤的熔接则需要增加一个特殊的旋转调节机构,使其在完成 XYZ 三方向的对准后,还能够旋转保偏光纤来实现偏振轴间的对准。

另外,当前商用全自动光纤熔接机的附加功能还包括:①可以通过控制光纤的偏移量,来实现损耗可控制的光纤接续,这已经发展成为制作在线光固定衰减器的有效方法;②在光纤末端制作光纤微透镜,通过设定放电电流和放电时间控制微透镜参数,这种光纤微透镜在半导体光源与光纤耦合应用广泛。

随着光纤带光缆的逐步推广应用,光纤带光纤自动熔接机和专用切割工具也陆续进入市场。不过其基本原理与单芯光纤熔接机是相同的,在此不再赘述。有兴趣的读者可以阅读相关参考文献。

### 3.3 光纤的机械连接

在光缆线路抢修、短距离线路连接、特殊环境下(如架空作业)的光纤接续中,常常采用的另外一种永久性接续方法是机械连接。其基本原理是:利用精密机械夹具,依据光纤外径的对准,来实现光纤间的机械连接和固定。这种连接方法的接续损耗主要来源于精密机械夹具和光纤本身不完善引起的各种光纤纤芯的偏差。而且很大程度上决定于光纤外径的偏差以及光纤纤芯/包层同心度偏差。多年来光纤的生产实践使光纤外径的平均值为  $125\ \mu\text{m}$  (标准偏差为  $0.3\ \mu\text{m}$ ),光纤纤芯/包层同心度偏差的平均值为  $0.2\ \mu\text{m}$  (标准偏差为  $0.1\ \mu\text{m}$ ),远远优于国际电信联盟在 ITU-T G.65x ( $x=1$ ,

2, 3, 4, 5, 6) 建议所要求的最大值为  $\pm 1\ \mu\text{m}$  和  $0.8\ \mu\text{m}$  的规定。这使得光纤机械连接中由于光纤本身不完善所引起的接续损耗大幅度降低。光纤机械连接又重新受到人们的重视。

与光纤熔接方法相比,光纤机械连接仅需要简易的压接工具,对操作人员的要求也不高,采用精心设计的精密机械夹具使得接续质量能够与光纤熔接相媲美 ( $< 0.1\ \text{dB}$ )。不足之处在于,每个接续点需要一个精密机械夹具来对准固定光纤,同时还要在接续处施加折射率匹配凝胶物质以减少反射。这使得单个机械连接的成本高于光纤熔接。

常见的机械连接方式有 V 形槽机械连接、毛细管连接、弹性套管连接等,其中 V 形槽机械连接的方式最为常用。如前所述,机械连接需要采用专门的压接工具来完成,这个工具通常设计十分简便,便于携带。

图 10.8-12 为一个典型的 V 形槽机械连接。它由 5 个小部件组成。实际使用中,制备好端面的光纤通过导引槽进入到 V 形对准槽中,直至确认两根光纤的端面已经接触完好;分别放置三个塑料盖板,利用专用工具压下 U 形压盖,产生对光纤的径向压力,使其在 V 形槽中精确定位和对准,V 形槽的微小形变可以补偿光纤外径存在差异而产生的对准偏差,同时由于使用同一 V 形槽定位,因此轴向定位精度能够得到充分保证;与此同时,带涂敷层光纤亦被两端大 V 形槽锁紧;最终形成机械固定连接。正常情况下,几十秒钟即可对处理好端面的光纤进行接续,接续损耗一般可以控制在小于  $0.2\ \text{dB}$ 。

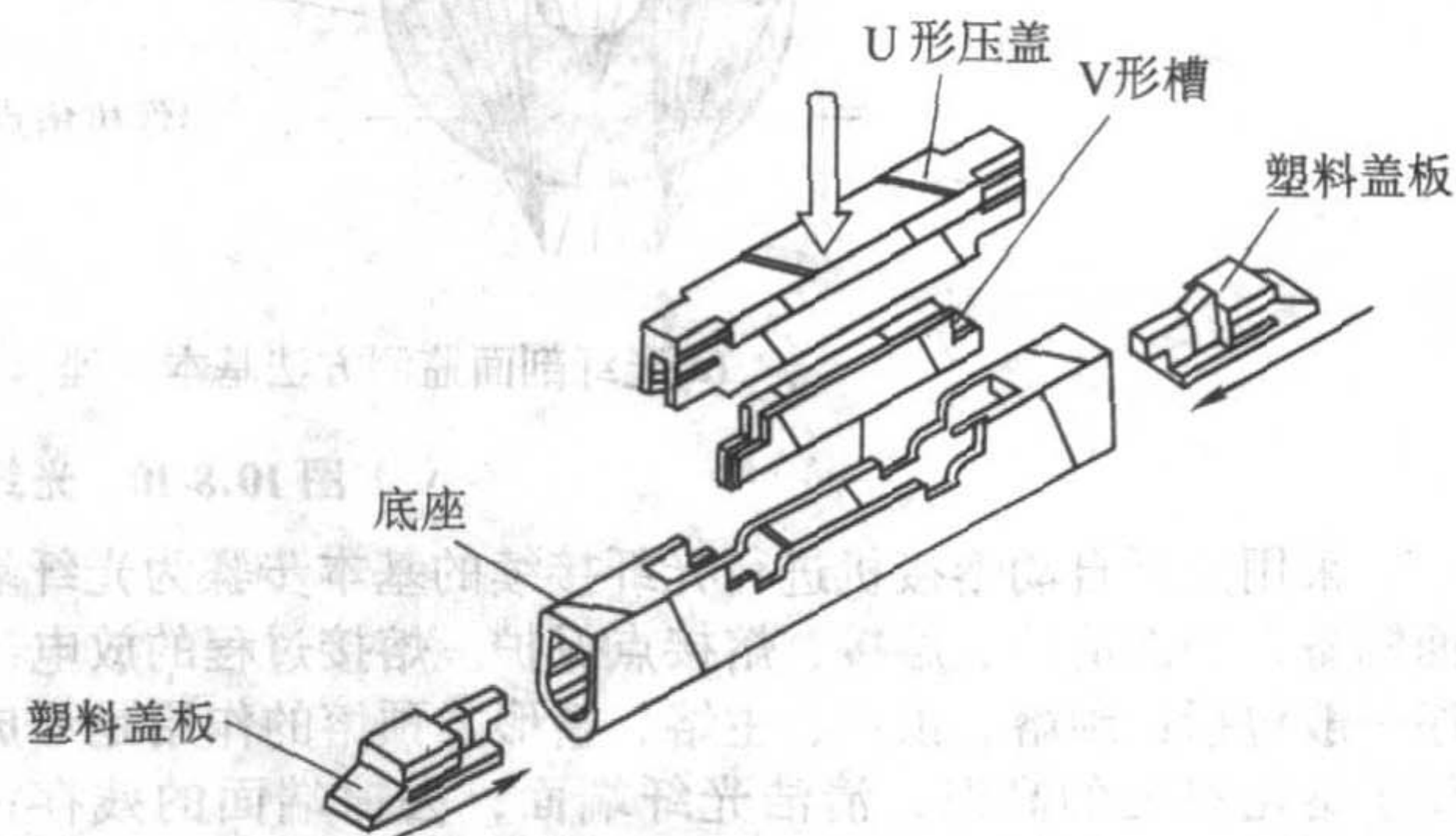


图 10.8-12 一个典型的 V 形槽机械连接



目前,仍然有相当多的厂家继续开发各式各样的机械固定连接器(也有人将其称为接续子),主要目的是提高接续质量(降低接续损耗、提高回波损耗)、性能更稳定、操作更简单、成本进一步降低、还能够配合带状光缆实现多芯带状固定连接。

#### 4 光纤的活动连接

与光纤熔接和机械式固定连接不同,光纤的活动连接可以进行反复的拆卸和连接。在光纤通信系统的安装、调试、测试、维护以及调度过程中,均需要用到光纤的活动连接。光纤活动连接器和相应的适配器是光纤活动连接的两个基础元件,也是目前用量最大的通信光器件。光纤活动连接技术发展很快,人们针对各种不同应用场合的需要,开发出各种形式的光纤活动连接器,形成了门类齐全、品种繁多的产品系列。

对一个高质量的光纤活动连接器的基本设计要求如下。

- 1) 插入损耗小。反映连接质量最重要的指标参数。
- 2) 重复性好、耐用性高。同一对连接器,在同一只适配器中反复插拔使用时,其插入损耗变化小;同时能够承受500~1000次的反复插拔使用。
- 3) 互换性好。不同厂家的同类型连接器能够互换连接,而且损耗一致性好。
- 4) 易于安装和插拔。适合不同应用现场的需要、插拔方便。
- 5) 环境稳定性和可靠性高。外界温度湿度变化、机械振动冲击、粉尘等因素对插入损耗的影响小;一些特殊应用场合的专用连接器则需要密封结构。
- 6) 成本低廉。不构成光纤通信系统的主要成本。

此外,随着高速光通信系统和光纤CATV系统的推广应用,对光纤活动连接器回波损耗指标要求也越来越高,以消除连接点反射光对系统性能的影响。

##### 4.1 光纤活动连接器基本原理和结构

从设计原理上讲,光纤活动连接器有两种基本形式,即精密插针套筒对接式和透镜扩束准直式。前一种形式的连接器需要用到精密插针(ferrule)和准直套筒(sleeve),通过两个插针的精密对接来实现光纤的活动连接,依靠插针和准直套筒高精度的几何尺寸来保证连接质量。而后一种形式的基本单元是光纤准直器(collimator),一对光纤准直器通过透

镜(常用的有自聚焦透镜、球透镜等)的扩束、准直作用来保证光纤间低损耗的连接,同时还可以在光路中插入其他元件来构成功能不同的光器件。

插针一般是由氧化锆陶瓷、玻璃、塑料或金属制成的圆柱体,中间有一个与光纤包层直径相匹配的微孔,要求该微孔与插针的外圆保持较高的同心度以保证连接质量。光纤被热固化环氧胶(目前常用的是Epo-Tek公司的353ND)固定在插针的微孔中,通过专用研磨机和夹具与插针一起研磨抛光端面。通常从粗到细依次使用粒度不同的研磨抛光砂纸,经过多次研磨抛光才能逐步形成光滑平整的连接端面。

大多数光纤活动连接器需要使用单独的适配器进行连接,而不是像电连接器那样普遍采用阴阳结构。并且适配器还可以设计成转接器,进行两种不同类型光纤活动连接器的转接。适配器中的关键部件是准直套筒,主要作用是插针的对中准直与稳定连接,一般用氧化锆陶瓷或金属(如磷青铜)制成。

光纤活动连接器工作时以插针外圆柱面为基准面,使插针与准直套筒紧配合,即保证准直套筒对两个插针有一定保持力。当插针外圆柱面与准直套筒的内圆柱面加工得非常精密、光纤纤芯与插针外圆柱面的同心度得到保证、光纤与插针的端面研磨抛光良好等条件同时满足时,即可实现两根光纤高质量的活动连接。由此看到,光纤活动连接器的插入损耗将直接由光纤几何尺寸、插针、准直套筒以及端面制备等方面的质量来决定。目前,随着加工工艺的改进和加工精度的提高,光纤活动连接器插入损耗的平均值可以控制在0.2 dB以内。

光纤端面连接的不完善和折射率不匹配均会在连接处产生后向反射。后向反射光会直接影响系统光源的工作,产生噪声,尤其对高速光通信系统和光纤CATV系统的性能产生极大影响。去处后向反射的一个简便方法是在光纤连接点填充折射率匹配凝胶(液),但这种方法比较适合于光纤的固定连接,对光纤活动连接而言,由于需要反复插拔则很容易造成端面的粘污,影响再连接质量。因此,人们一般是通过改变连接端面的形状来提高光纤活动连接器的回波损耗指标。

光纤活动连接器的典型接触形式有三种,即平面接触(Face Contact, FC)、物理接触(Physical Contact, PC)、斜面物理接触(Angled Physical Contact, APC),如图10.8-13所示。

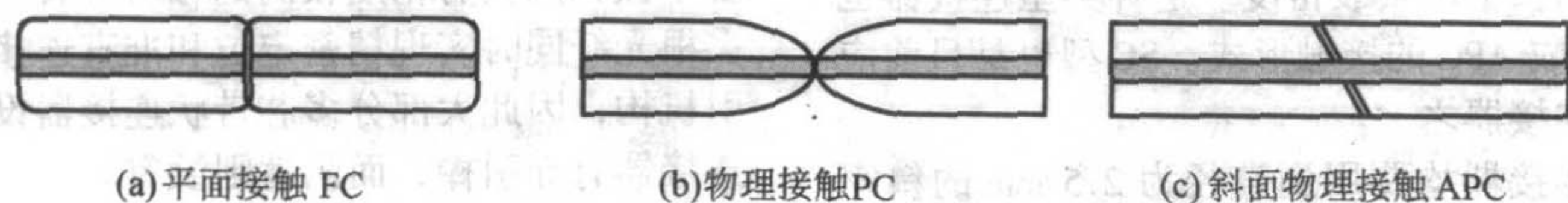


图 10.8-13 光纤活动连接器的典型接触形式

早期的光纤活动连接器大多为平面接触,即连接端面为垂直于光纤轴的平面,原则上可以保持连接时光纤间的平面接触。但实际当中,由于端面不可能为绝对平面,因此难以实现紧密纤芯的紧密接触,后向反射在所难免。

通过两个连接器端面间的紧密物理接触可以减小它们之间的间隙,能够有效地降低后向反射。为此人们开发了PC型连接器,即通过减小接触面积来更加有效地保证光纤间的物理接触,或者通过弹性研磨抛光将端面制作成球面,使纤芯位于球冠的中心,同样可以实现光纤间的紧密物理接触。PC型连接器的回波损耗一般可以达到50~55 dB。目前球面PC型连接器已经成为应用最广泛的光纤活动连接器。

另外一种方法是将连接端面抛磨成于光纤轴成8°倾角。由于标准单模光纤的数值孔径通常为0.13,这相当于 $\theta_a = 7.5^\circ$  ( $NA = \sin \theta_a$ ),因此8°倾角使得后向反射光以大于光纤

接收角传播,最后进入包层衰减掉,从而使回波损耗得到进一步提高,一般可以优于60~65 dB。另外,8°斜面连接也使插入损耗的增加不是十分明显,一般可以控制在0.2 dB以内,与普通球面PC型连接器的水平相当。

##### 4.2 几种基本光纤活动连接器简介

除极少数例外情况,大部分光纤活动连接都是采用端面对接的方式来工作。虽然在光纤活动连接器方面没有强制性标准,早期的设计也千差万别、种类繁多,但是大部分生产厂家还是逐步转向一些标准化的光纤活动连接器方面。国际电工委员会(IEC)、美国电子工业联合会和电信工业协会(EIA/TIA)等标准化组织分别针对20多种光纤活动连接器制定了相应的标准和技术规范,这方面的工作仍在进行当中,努力实现标准化仍然是光纤活动连接器发展的重要



话题。这里仅简单介绍几种应用较为普遍的标准光纤活动连接器,如图 10.8-14 所示,希望读者能够从中了解到整个行

业的技术走向和发展趋势。

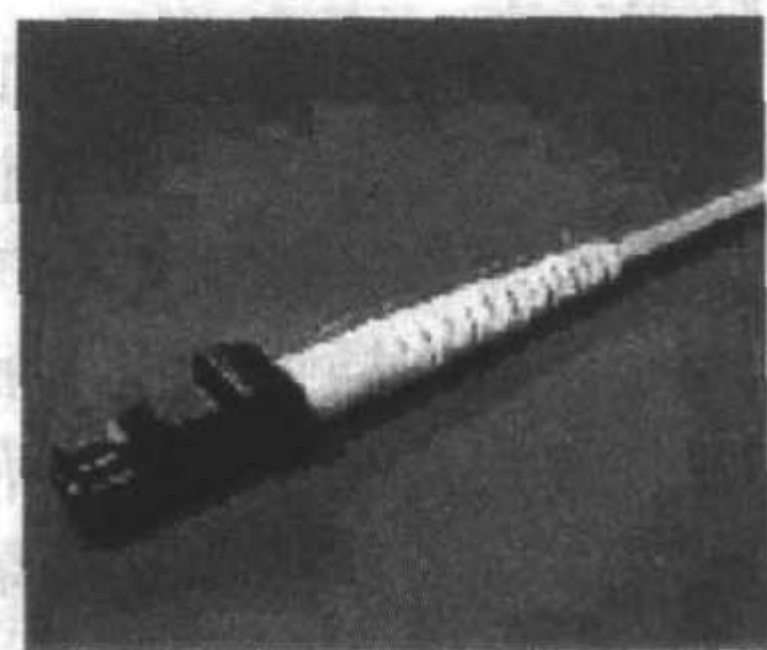
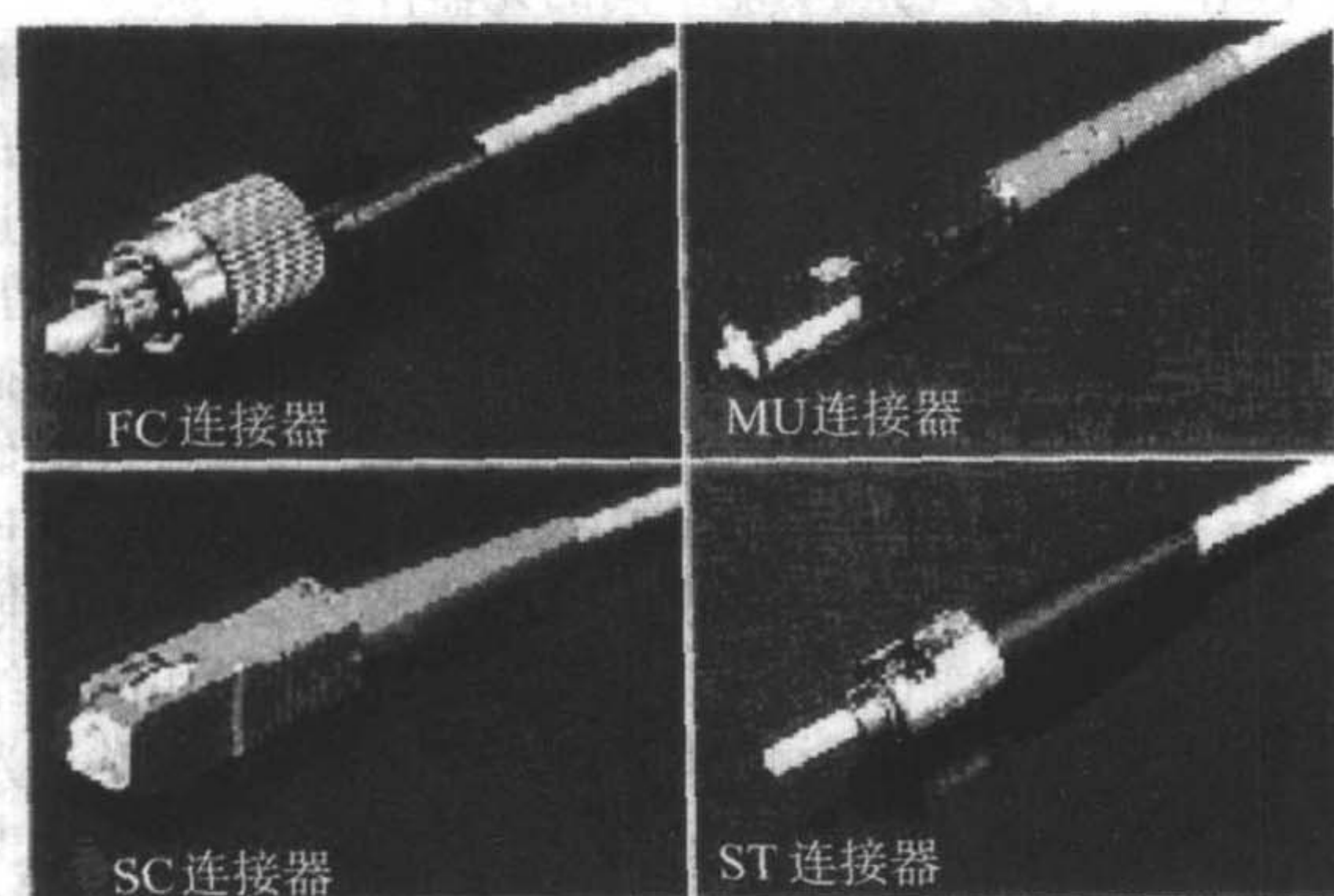


图 10.8-14 几种基本类型的光纤活动连接器

FC 型螺口式光纤活动连接器。由日本 NTT 公司最先开发出来,通过带键槽导引的螺纹来实现连接锁定。之后,日本 NTT、美国 AMP 等公司在 FC 型连接器的基础上又逐步发展了 FC-PC 型、FC-APC 型等多种螺口式光纤活动连接器。是目前应用最广泛的单纤活动连接器之一。

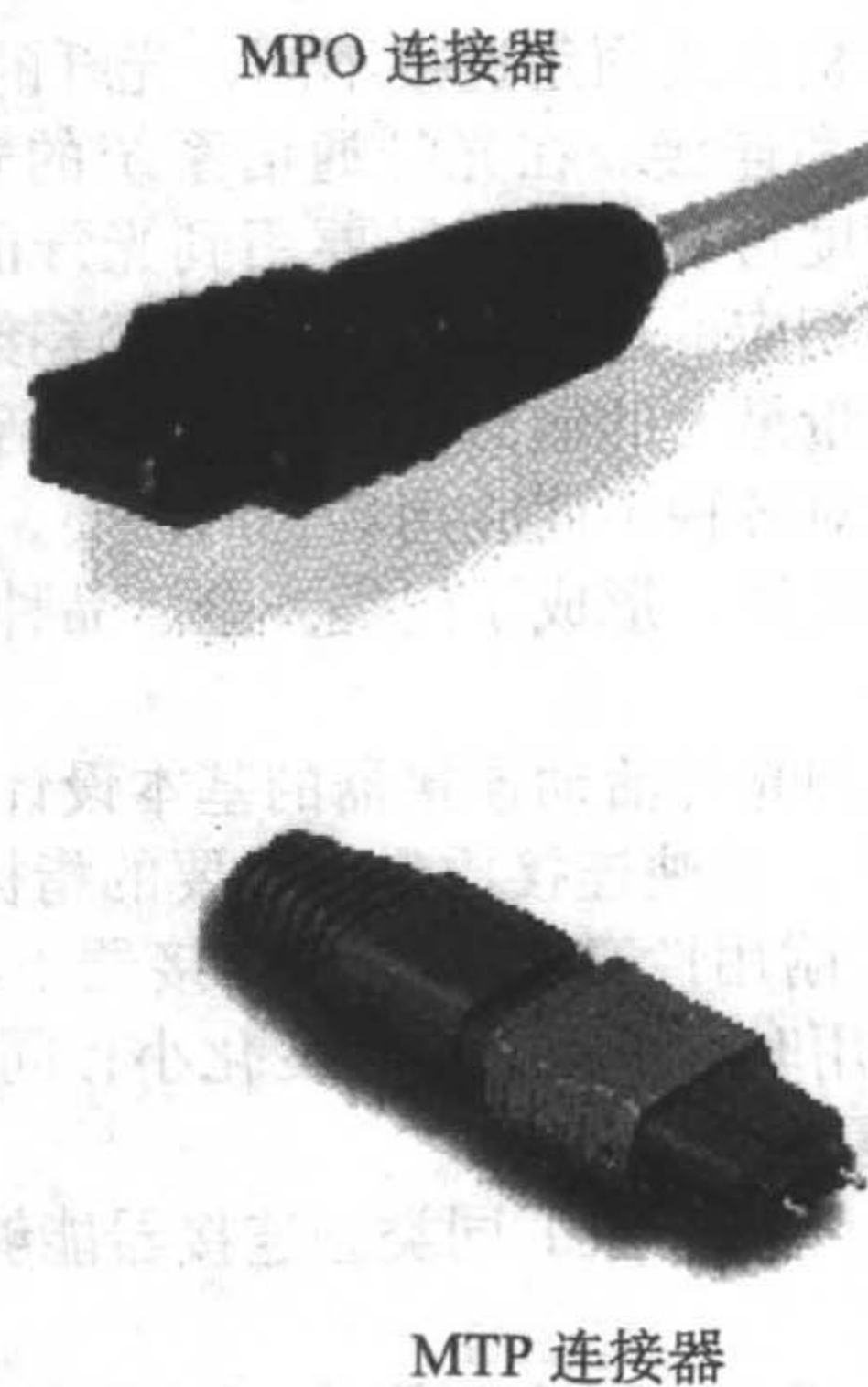
ST 型扭转式光纤活动连接器。最早由美国 AT&T 公司开发,结构上与同轴电缆连接器相类似,采用卡销式扭转锁紧机构来保证连接器端面的紧密配合。ST 型连接器比较适合用于多模光纤活动连接,在早期数据通信方面应用较多,而且这种连接器抗振动的性能较好。

SC 型插拔式光纤活动连接器。由日本 NTT 公司早在 80 年代末期开发出来,利用注塑模技术制作连接部件,横截面设计成矩形,采用推拉式锁定装置。不再需要 FC 型那样的螺纹锁紧,使用起来更为简便,而且容易扩展成双纤或多纤活动连接器,提高接插板上的安装密度。这种类型连接器也可以将端面抛磨成 PC 或 APC 的接触形式。SC 型也是目前应用最广泛的单纤活动连接器之一。

上面介绍的三种连接器均要用到直径为 2.5 mm 的精密插针和准直套筒。近年来,随着设备端口密度的增加和光纤数字配线架 (Optical Distribution Frame, ODF) 中需要连接光纤数据的急剧增大,这种连接器的尺寸难以满足应用要求。为此,连接器制造厂家纷纷推出一系列小型化的光纤活动连接器,统称为小型因子连接器 (Small Form Factor, SFF)。比较典型的有 LC、MU、MT-RJ 等类型。其中 LC、MU 类型的一个共同的特征是使用直径为 1.25 mm 的小型化陶瓷插针,而 MT-RJ 型连接器则使用单体双纤矩形塑料插针,下面分别简要介绍。

LC 型连接器是由美国 Lucent Technologies 公司开发的 SFF 活动连接器,它同时借用了电话插座和 SC 光纤连接器的优点。整个 LC 连接器的总体尺寸仅为 SC 型连接器的一半,将连接密度提高了一倍,适合制作成双工活动连接器。

MU 型连接器由日本 NTT 公司最先开发,总体上可看作为普通 SC 型连接器的微缩版本,不过使用直径为 1.25 mm



的小型插针。与 LC 型连接器不同之处在于,它基本沿用了 SC 型连接器的推拉式锁定装置。

MT-RJ 型连接器是由西康、惠普、藤仓、AMP 和 US-Conec 等公司联合推出的一种新型双纤 SFF 连接器。与标准电话连接器 (RJ45 电连接器) 十分类似,总体尺寸也相当。MT-RJ 连接器采用单体双纤矩形塑料插针固定光纤,通过精密导向棒来定位准直,能够实现更高的连接密度。

除了上述各种光纤活动连接器以外,还有另外一大类专门针对带状光缆应用的带状光缆连接器。比较典型的有 MT、MPO、MTP 等类型,如图 10.8-15 所示。这类连接器普遍采用一体化多芯矩形塑料插针,常用的有 4 芯、6 芯、8 芯、12 芯,(在这个意义上讲,MT-RJ 连接器可以看作是其中的一个特例),通过精密注塑模技术保证矩形塑料插针上的各个微孔间具有精度较高的相对位置,通过精密导向棒,使多根光纤同时实现精密定位和准直连接。由于使用了精密导引机构,因此大部分多芯带状连接器设计成阴阳形式,阳性连接器有导向棒,而阴性则没有。

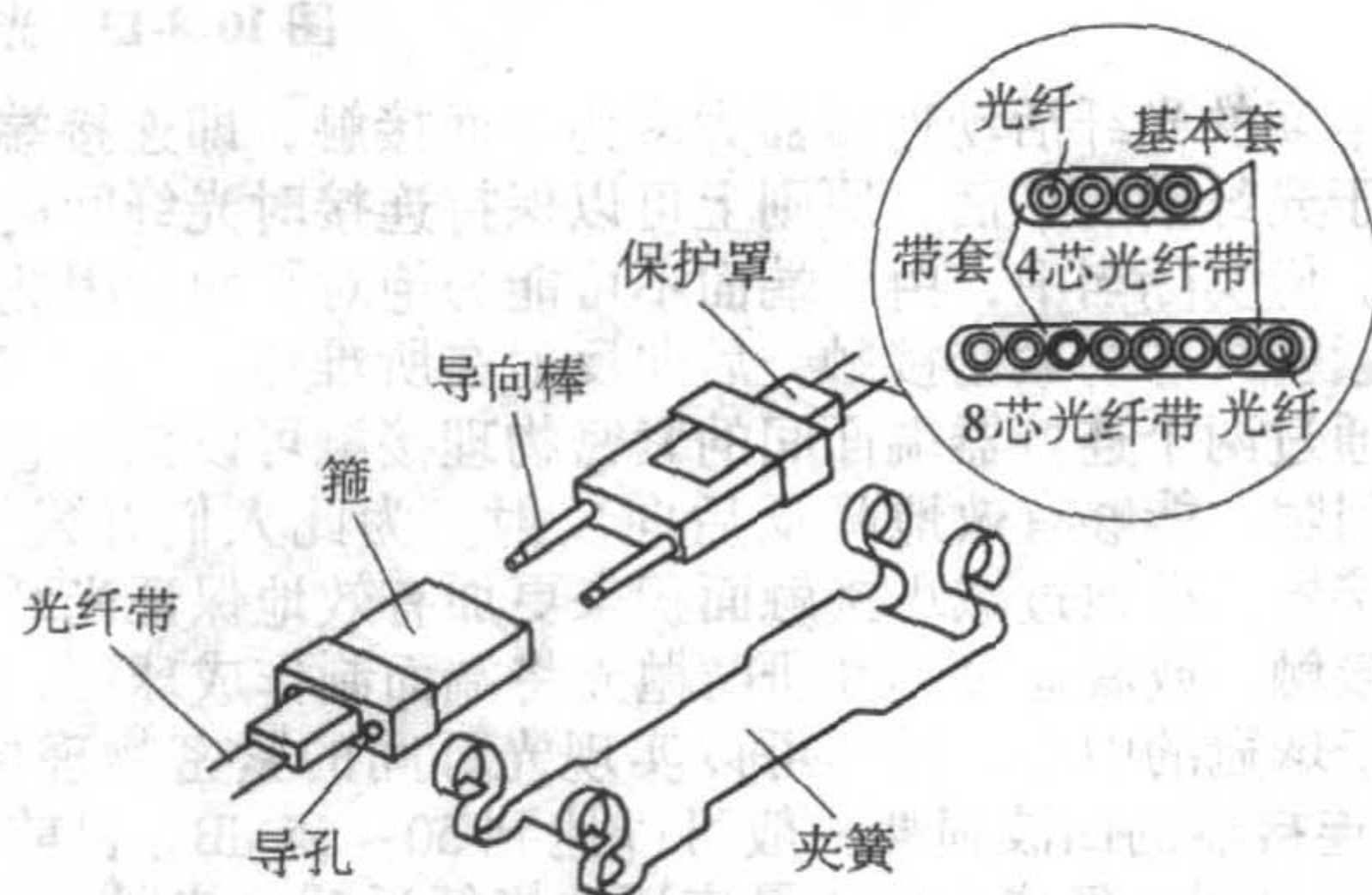


图 10.8-15 MT 型光纤带光缆活动连接器

随着光纤接入网和光纤到家庭 (Fiber To The Home, FTTH) 的快速发展,光纤带光缆的应用日益广泛,相关的连接器技术



仍然在进一步发展当中。最近有公司报道实现了 60 芯甚高密度光纤带光缆的同时活动连接,也有研究人员开发出适合平面光集成器件与 2~34 根带状光纤的活动连接。

## 5 总结与展望

随着光纤通信技术快速发展和更为广泛推广应用的影响,光纤制造技术日臻完善,光纤的各种性能指标参数不断得到大幅度提高。而光纤的接续也越来越成为通信工程中经常性的活动。为了实现高质量的光纤接续,人们相继发展了光纤熔接、机械固定连接、光纤活动连接等多种多样的接续

技术,开发一系列自动化熔接设备、简便快捷的固定连接装置和光纤活动连接器自动化生产设备,并且相关工艺技术仍在进一步发展之中。主要趋势体现在:①微型化,以提高光纤端口连接密度;②结构设计更简单,使操作更方便,更好地满足 FTTH 等应用场合的需要;③采用新材料及改进相关加工技术,进一步降低成本,提高连接质量和可靠性。

可以预见,随着相关工艺和技术的进步,光纤的接续必将会更简便、更快捷,即便是对没有经过任何专业培训的人来讲也能够轻而易举地使用,就像人们目前在家中各种电气连接一样!

编写:江 山(武汉光迅科技股份有限公司)



# 第 1 章 概 述

全固态激光器指半导体激光二极管 (Laser Diode, 简称 LD) 泵浦的固体激光器 (diode pumped solid-state laser, 缩写为 DPSSL 或 DPL), 相对于灯泵浦的固体激光器, DPL 的元部件均为固态, 因此被称作“全固态激光器”。

固体激光介质很多, 如以红宝石 ( $\text{Cr:Al}_2\text{O}_3$ ) 和掺钕钇铝石榴石 ( $\text{Nd:YAG}$ ) 为代表的激光晶体, 掺钕玻璃为代表的激光玻璃, 以至陶瓷激光材料, 掺有机染料的聚合物材料, 用 LD 泵浦的量子阱材料和有机材料等; 还有用于全固态激光变频的以磷酸钛氧钾 (KTP), 偏硼酸钡 (BBO) 和三硼酸锂 (LBO) 为代表的非线性光学晶体。在全固态激光器中, 固体激光材料的结构也是多种多样的, 如棒状、块状、盘片状、碟片状、光纤结构 (常称光纤激光器)、行波结构 (常称行波激光器)、量子阱结构, 甚至微、纳结构等。其运转模式也各不相同, 如连续波运转, 准连续运转、脉冲运转和热容运转等。总之, 用 LD 泵浦固态激光材料产生激光的器件 (含频率变换、光纤激光器等) 统称为全固态激光器。

自 1960 年美国休斯研究实验室的梅曼 (T.H.Maiman) 博士研制成第一台激光器——红宝石激光器以来, 各种类型的固体、液体、气体、半导体激光器以及化学激光器和自由电子激光器, 原子激光器相继问世, 这些激光器各具特色 (见表 11.1-1)。

表 11.1-1 各种激光器特性

| 激光器特性 | 气体激光器   | 化学激光器   | 自由电子激光器 | 灯泵固体激光器 | 半导体激光器 | 全固态激光器  |
|-------|---------|---------|---------|---------|--------|---------|
| 功率    | 较高      | 超高      | 高       | 较高      | 低      | 高       |
| 寿命    | 短       | 一般      | 一般      | 短       | 长      | 长       |
| 体积    | 较大      | 大       | 大       | 较大      | 小      | 小       |
| 波段    | 深紫外至中红外 | 近红外和中红外 | X 光至毫米波 | 紫外-红外   | 紫外-红外  | 深紫外至中红外 |
| 光束质量  | 好       | 好       | 好       | 较好      | 差      | 好       |
| 状态    | 气体      | 液体和气体   | 固体      | 气体和固体   | 固体     | 全固态     |

气体激光器是以气体或蒸汽作为激光介质, 通过放电、电子束激励、化学激励和光泵浦方式来获得激光输出, 1962 年, White 和 Rigden 获得 He-Ne 的 632.8 nm 可见气体激光运转, 1963 年 Mathias 和 Parker 观察到氮分子的激光跃迁, 1964 年 Patel 发现了  $\text{CO}_2$  分子的激光作用, 由于它光电转换效率高, 很快就发展成为高功率激光器, 并广泛用于材料加工和医疗等领域, 目前输出功率已达到万瓦。1970 年, Basov 等人首先利用强流电子束激发液态 Xe, 获得了 176 nm 深紫外激光输出, 从此以后, 短波长紫外、深紫外准分子激光研究很活跃, 并在医疗、材料退火和光刻方面获得了广泛应用。20 世纪 80 年代初, 气体激光的发展由器件向应用扩展, 气体激光具有功率大、线宽窄的优点, 然而它体积大、寿命短。

化学激光器与其他激光器不同的是它的泵浦能源是化学能, 不是光、电或核能等物理能。在一个释放能量的化学反应中, 其释放的能量转变为产物激发态的内能并形成其粒子布居数反转, 从而实现激光输出, 化学激光器的设想首先是由加拿大的诺贝尔奖获得者 J.C.Polanyi 提出的, 美国的 G.

C.Pimental 领导的小组于 1965 年研制成功世界首台 HCL 化学激光器, 其功率很小, 但在这之后, 化学激光器发展很快。出光的工作物质已有数 10 种, 输出波长从近红外到中红外, 特别是超音速气动技术的引入, 使激光器输出功率达到非常高的水平, 如美国研制的 HF 化学激光器 (ALPHA) 输出功率 2.2 MW, DF 化学激光器 (MIRACL) 输出功率达 5 MW, 但是化学激光器造价很高, 体积大, 有毒气体处理困难。

自由电子激光器是利用相对论电子束通过一个称为摇摆器的周期变化的横向磁感应场来与电磁辐射相互作用产生激光的装置。1968 年 R.H.Pantell 等建议用加速器产生的电子束和微波腔中的场相互作用来产生波长更短的受激辐射, 这些概念可认为是自由电子激光器发展的先驱。1976 年 J. Madey 和他的同事用超导直线加速器首先在 10.6  $\mu\text{m}$  波长上实现了自由电子激光放大器实验, 稍后又在同样的装置上进行了波长为 3.4  $\mu\text{m}$  的振荡器实验, 并获得成功。现已实现 10 kW 以上激光输出, 调谐范围从 X 激光到毫米波, 目前自由电子激光器设备庞大和价格昂贵, 还有部分关键技术需要突破。

半导体激光器和固体激光器应用最为广泛, 且品种很多, 固体激光介质可产生大能量, 高功率激光, 且光束质量好, 波长覆盖宽, 波长较短 (高能波长在 1  $\mu\text{m}$  附近), 易产生高亮度光束, 便于高功率密度定向传能, 也有利于非线性频率转换, 获得多波长, 宽调谐, 有不少固体激光介质本身即可产生可调谐激光。由于是固体材料, 储能密度高, 且寿命长, 机械强度好, 有利于发展小型化、模块化应用器件, 但固体激光材料依靠光激发能级反转产生激光 (见图 11.1-1 Nd:YAG 晶体激光能级图)。而固体激光材料吸收带宽度有限, 致使宽带泵源 (如灯) 的发射光谱与激光材料的吸收谱“匹配”很不好 (见图 11.1-2), 泵浦效率很低, 大部分泵浦功率变成了激光材料的废热, 加之固体材料热导率不高, 散热不易, 使固体激光材料产生对激光发射非常不利的热畸变 (如热透镜效应, 热致双折射, 热退偏和影响机械强度的热应力等) 和热淬灭。宽带闪光灯泵光的短波部分 (如紫外波段), 往往使固体激光介质性能退化而影响寿命; 另外固体激光器的泵浦光源要求高功率、高亮度, 灯泵大部分是气体放电光源, 其寿命是有限的, 且石英玻璃电真空器件机械强度低, 这势必造成灯泵固体激光器寿命短, 并难以模块化的缺点。

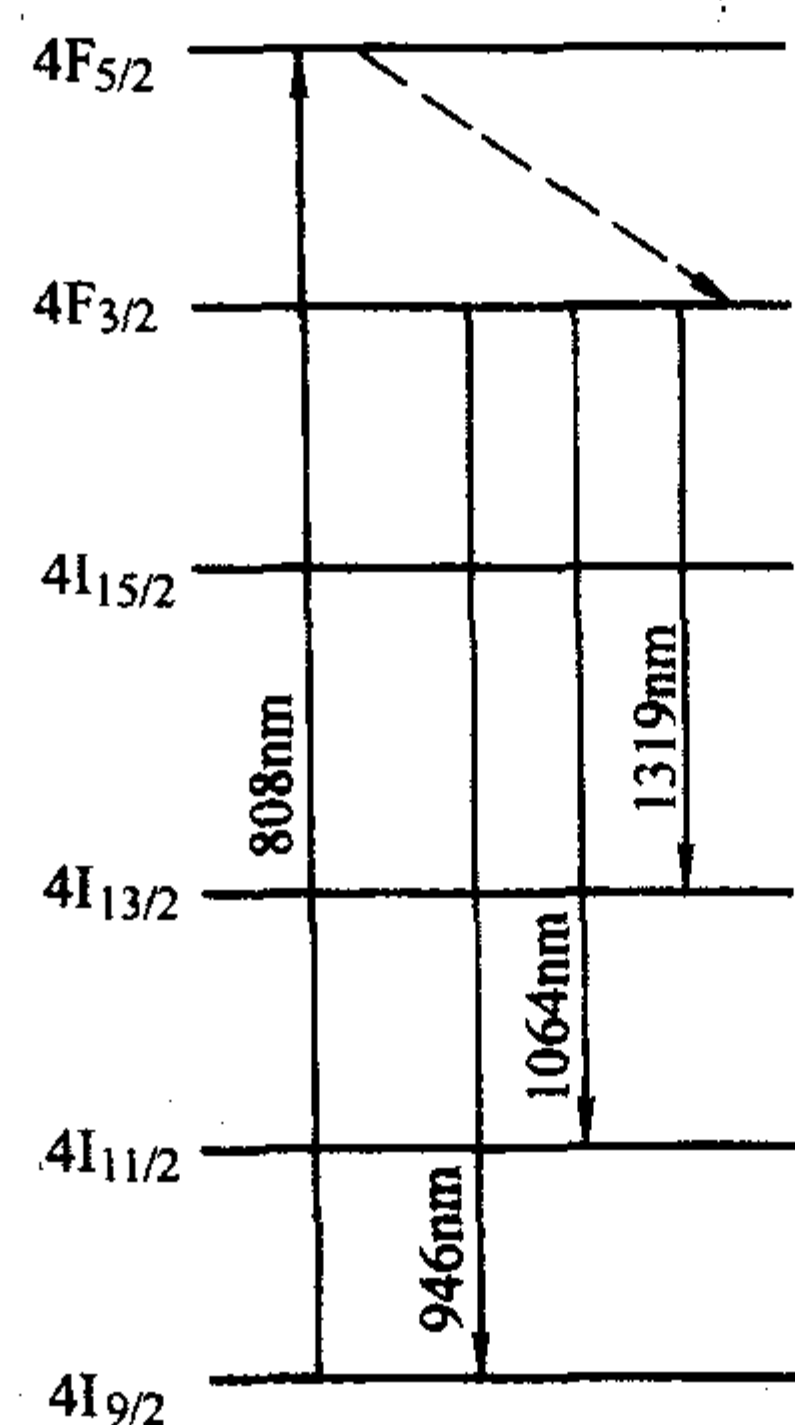


图 11.1-1 Nd 离子的能级图



向上称为快轴。光纤的快轴和慢轴就是在第7.1.2节中所介绍的二个主偏振态 (PSP)。

图10.9-3a中, 当一个线偏振光沿慢轴  $y$  (或快轴  $x$ ) 偏振注入光纤时, 在一个很长的距离内都会保持在这个轴上, 仅有少量光功率会耦合到另一个轴, 这就是消光比  $\eta$  (或偏振串音)。

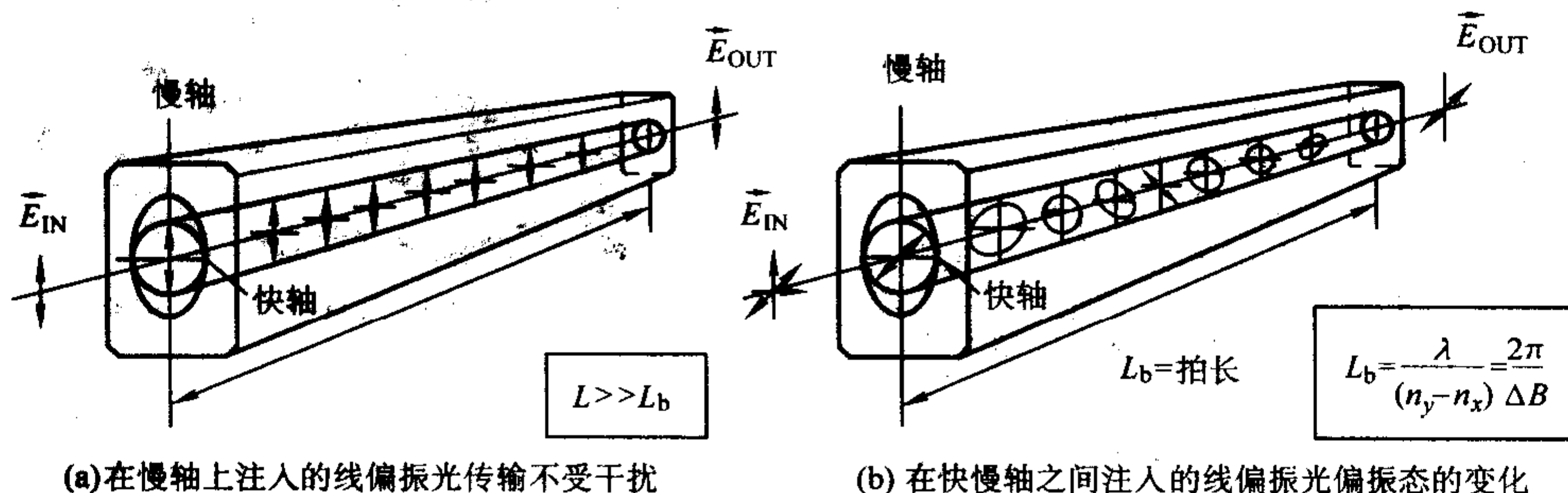


图 10.9-3 光在 PMF 中偏振态的变化

当注入光的偏振方向既不在  $x$  轴, 也不在  $y$  轴时, 光会同时存在两个偏振模, 即在  $x$  轴和  $y$  轴上存在并传输, 其传输常数分别为  $\beta_x$  和  $\beta_y$ , 由于两个模的相速度不同。其相位差  $[\Delta\beta \cdot z = (\beta_x - \beta_y) \cdot z]$  随光纤长度  $z$  而变, 因此, 整个光的偏振状态会呈现周期性的变化, 对应一个周期的光纤长度被称之为拍长  $L_b$ , 如图 10.9-3 所示。  $L_b = \lambda / (n_y - n_x) = 2\pi / \Delta\beta$ ,  $n_y$  和  $n_x$  分别为慢轴和快轴的折射率。通常令  $B = n_y - n_x$ , 它被称之为归一化模双折射, 显然为  $\lambda/B$ , 它与光波长  $\lambda$  成正比。

拍长是双折射的直接度量, 拍长越小, 双折射越大, 保偏性越好。它可用第7.3.1节介绍的 PMD 测量方法进行测试, 如图 10.7-19a 和 c 所示。对长度为  $L$  的 PMF, 测出其差分群时延  $\Delta\tau$ , 由定义知:  $\Delta\tau = L(n_y - n_x)/c$ , 由此即可求出  $(n_y - n_x)$ , 得出  $L_b$  值。目前市售较好 PMF 的指标是: 在 850 nm、1 310 nm 和 1 550 nm, 衰减系数分别为  $\leq 3$  dB/km、 $\leq 1$  dB/km 和  $\leq 0.5$  dB/km; 拍长分别为  $\leq 2$  mm、 $\leq 2$  mm 和  $\leq 3$  mm; 消光比分别为  $\geq 35$  dB (100 m 光纤)。拍长  $L_b$  小于 1 mm 的光纤也有。

这里还要提一下所谓真正的单模单偏振光纤。这种光纤双折射特别高, 两个主偏振态下的相速度差很大, 如果一个偏振模的衰减比另一个高很多, 则在光纤中实际上只有一个偏振模在传输。例如, 当快轴方向的  $\lambda_c$  相对于工作波长非常小时, 由于“单模截止效应”, 相应的工作波长光衰减就很大, 从而得到单模单偏振光纤。但这种光纤制作困难, 价高, 不适于市场销售。

### 3 掺稀土离子光纤

掺稀土离子光纤在光纤激光器、光纤放大器以及传感器中有着广泛的应用, 这些器件的优异特性越来越受到重视。掺稀土离子的材料在光学、激光方面的应用由来已久, 它是固体激光器常用的工作物质。掺稀土离子光纤在通信光纤问世不久就有较广泛的研究, 且从未中断。稀土离子有着不同于其他光活性离子的特性: 其发射或吸收的光波长范围很窄, 发射和吸收跃迁的波长与材料的关系不大。这些跃迁的强度很弱、亚稳态寿命长, 量子效率高, 这些性质使得稀土离子易于在许多光学技术方面应用。

掺稀土光纤所用掺杂剂有  $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$  和  $\text{Tm}^{3+}$  等, 其特点是芯径小, 表面与体积之比很高, 很容易实现高功率密度泵浦, 从而使激射阈值降低、散热性能好。通常它们也是单模光纤, 与通信光纤耦合容易且效率高, 相关的无源器件和有源器件 (如 980 nm、1 480 nm 等激光泵源) 已很成熟, 可以实现通信光纤和有源光纤一体化, 在光纤激光器和光纤放大器中被广泛采用。由于掺稀土光纤中的

它表征保偏光纤的偏振保持能力。其定义是:  $\eta = -10 \lg(p_x/p_y)$  (dB) 这里偏振光从  $y$  轴注入,  $p_x$  和  $p_y$  分别为在输出端  $x$  轴和  $y$  轴上检偏测得的光功率, (当然, 光从  $x$  轴注入也可)。由于  $p_x$  总是比  $p_y$  小, 故  $\eta$  总是正值, 它越大越好, 市售保偏光纤在 100 m 和 1 km 时,  $\eta$  值分别优于 30 dB 和 20 dB。

放大自发辐射 (ASE) 具有温度稳定性强、荧光谱线宽、输出功率高、寿命长等特点, 从而在光纤传感 (特别是光纤陀螺) 和某些信号处理上有广泛应用。例如, 掺 Er 光纤 ASE 光源谱宽已达 80 nm。

#### 3.1 掺铒光纤

由于掺铒 ( $\text{Er}^{3+}$ ) 光纤放大器 (EDFA) 具有增益高、光波频带宽、噪声低、效率高、连接损耗低、偏振不灵敏等特点, 在 20 世纪 90 年代初得以飞速发展, 顺应了光通信发展的市场需求 (DWDM 技术), 成为光纤通信技术上最突出的成就之一, 具有划时代的意义。

掺铒单模石英光纤是 EDFA 的工作物质, 它有两个吸收峰, 980 nm 和 1 480 nm。它是一种受激光纤, 它具有三能级系统, 处于基态能级的铒离子在 980 nm 或 1 480 nm 的泵浦光作用下, 跃迁到高能级, 然后停留  $1 \mu\text{s}$  后反转至亚稳态能级, 在信号光 (例如 1 550 nm) 的激励下, 铒离子从亚稳态跃迁到基态能级, 同时产生与信号光同频率 (即同波长) 同相位的光子, 从而使光信号得以放大。

EDFA 适于 C 波段 (1 530 ~ 1 565 nm) 或 L 波段 (1 565 ~ 1 625 nm) 应用。目前已有输出功率在 30 dBm 的产品以及 40 dBm 的实验室样品。

在 EDFA 中常常添加铝、镧、镱等离子以进一步优化 EDFA 的输出功率、转换效率和光谱性能。

#### 3.2 掺镱光纤

掺镱 ( $\text{Yb}^{3+}$ ) 单模石英光纤作为激光工作物质具有宽的增益带宽、长的上能级荧光寿命、高的量子效率和无浓度猝灭、无激发态吸收等特点, 激光输出波长在 1.01 ~ 1.162  $\mu\text{m}$  可调。

掺镱光纤激光器 (YDFL) 和放大器 (YDFA) 可工作在已广泛应用的 1.06  $\mu\text{m}$  波长, 因此很受欢迎。YDFL 可用于高功率激光系统和作为掺  $\text{Pr}^{3+}$  光纤放大器 (1.3  $\mu\text{m}$  波段)、掺  $\text{Tm}^{3+}$  光纤激光器 (S 波段) 以及拉曼放大器的泵浦源。YDFA 可以实现功率放大和小信号放大, 因而非常适用于光纤传感器、自由空间激光通信和超短脉冲放大等领域。YDFL 目前已实现了 10 kW 峰值和 2 ns 脉宽的激光输出。

YDF 结构除简单阶跃型单模外, 还有双包层 YDF, 内包层使激光 (例如约 1.06  $\mu\text{m}$ ) 约束在单模纤芯内, 外包层将泵浦光限制在内包层内并不断地进入纤芯, 不断地被吸收, 这样泵浦光无需单模, 可用高功率多模半导体激光器作泵浦源。大大提高了泵浦功率。2003 年有报道, 英国利用双包层 YDFL 在 1 080 nm 单模输出连续功率达 270 W 以上; 在 1 565 nm 利用 Er-Yb DFL 达到连续功率输出 100 W 以上。Er-Yb 共掺光纤激光器是在 1 550 nm 附近最有效的激光器。据称,



通过适当的改进有可能使输出功率达 1 kW! 它们在一些重要应用领域已可替代传统的激光器。

### 3.3 掺铥光纤

随着光纤通信应用波长范围不断扩大, 目前对 S 波段 (1 460 nm ~ 1 530 nm) 也提出了需求, 对此 EDFA 已无能为力, 它们的应用范围限于 C 和 L 波段。在 S 波段的放大器主要有掺铥 (Tm) 光纤放大器 (TDFA) 和拉曼放大器 (它在 C 和 L 波段已广泛应用)。TDF 一般都是氟化物玻璃光纤; 它是由熔融玻璃制棒, 由于氟化物熔融玻璃光纤的局限性, 如强度低、熔点低与石英光纤不匹配等。它在光通信领域的应用受到限制。近来有关于石英基掺铥光纤放大器的报道, 但小信号增益较小, 仅有 8 dB, 今后如果在理论上和工艺上有所突破, 提高 TDF 的性能, 将会推动光通信领域 S 波段应用的早日到来。

TDFA 可利用 YDFL 作泵浦源 (约 1 050 nm), 其应用尚处在研发阶段。

## 4 光子晶体光纤

### 4.1 光子晶体

它是一种由介电常数不同的介质材料在空间周期排列而形成的“晶体”材料 (通常由人工制成)。就像半导体中的晶格可控制电子的传播一样, 光子晶体也可以控制光的传播。半导体中的电子禁带的概念被引到光子晶体中, 这就是光子禁带或光子带隙。落在光子带隙 (photonic bandgap) 对应波长范围的光是被禁止传播的。半导体材料中的原子间距约为 0.25 nm, 而光子晶体的周期结构间距约数百 nm 与波长可比。如果光子晶体周期性结构受到破坏, 便成为不完全的光子禁带晶体, 这种光子晶体非常有用。光子晶体光纤的芯区就是周期性结构遭破坏造成的缺陷, 在缺陷中能传导光。光子晶体的概念产生于 1987 年。1990 年从理论上提出了光子晶体的可行性结构。1991 年制作出第一个光子晶体, 1995 年至 1998 年陆续制出各种各样的光子晶体光纤。2000 年初被 “SCIENCE” 杂志评为全球十大重大进展领域之一, 光子晶体有着许多奇异的特点, 有着广泛的应用前景。例如: 光纤布拉格光栅 (FBG) 就是一维光子晶体, 光子晶体光纤是二维光子晶体, 光子晶体激光器是三维光子晶体器件。目前, 光子晶体光纤的技术发展最有成效, 其潜在应用成果呈现逐月增长之势。类似于半导体材料的发展极大地推动了电子学和电子产业的发展一样, 光子晶体的发展也将在光学、光电子学引起革命性的变革, 推动其学科及产业的发展。

### 4.2 光子晶体光纤

光子晶体光纤, 从理论上讲它就是纤维状不完全二维光子晶体 (纤维轴线上结构不变)。实际上将石英玻璃毛细管 (有时还有细棒) 呈周期性地聚集在一起, 就像预制棒一样, 再将其拉成光纤, 光纤截面仍呈现周期性空心点阵, 其中心可以是空心, 如图 10.9-4 所示。也可以是实心, 如图 10.9-5 所示。它们能传导一定特性的光, 这就是光子晶体光纤 (Photonic Crystal Fiber, PCF) 或空心光纤 (Holey Fiber, HF)。图 10.9-5 是世界上第一根能导光的光子晶体光纤, 孔直径为 300 nm, 孔间距为 2.3  $\mu\text{m}$ 。1995 年由英国 Bath 大学研制。图 10.9-4 所示为芯直径 15  $\mu\text{m}$  的导光空心 PCF。

#### (1) 光子晶体光纤导光机理

1) 光子带隙导光理论 在理论上针对前述光子晶体光纤求解电磁波 (光波) 的本征方程即可导出实心 and 空心 PCF 的传导条件, 其结果就是前面提到光子带隙理论。如图 10.9-4 所示, 中心为空心, 虽然空心折射率比包层石英玻璃低, 但仍能保证光不折射出去, 这是因为包层中的小孔点阵构成光子晶体, 当小孔间距离和小孔直径满足一定条件时, 其光子带隙范围内就能阻止相应光传播, 光被限制在中心空

心之内传输。最近有研究表明, 这种空心光纤中可传输 99% 以上的光能, 而空间光衰减极低, 因此光纤衰减可能只有标准光纤的 1/2 ~ 1/4。

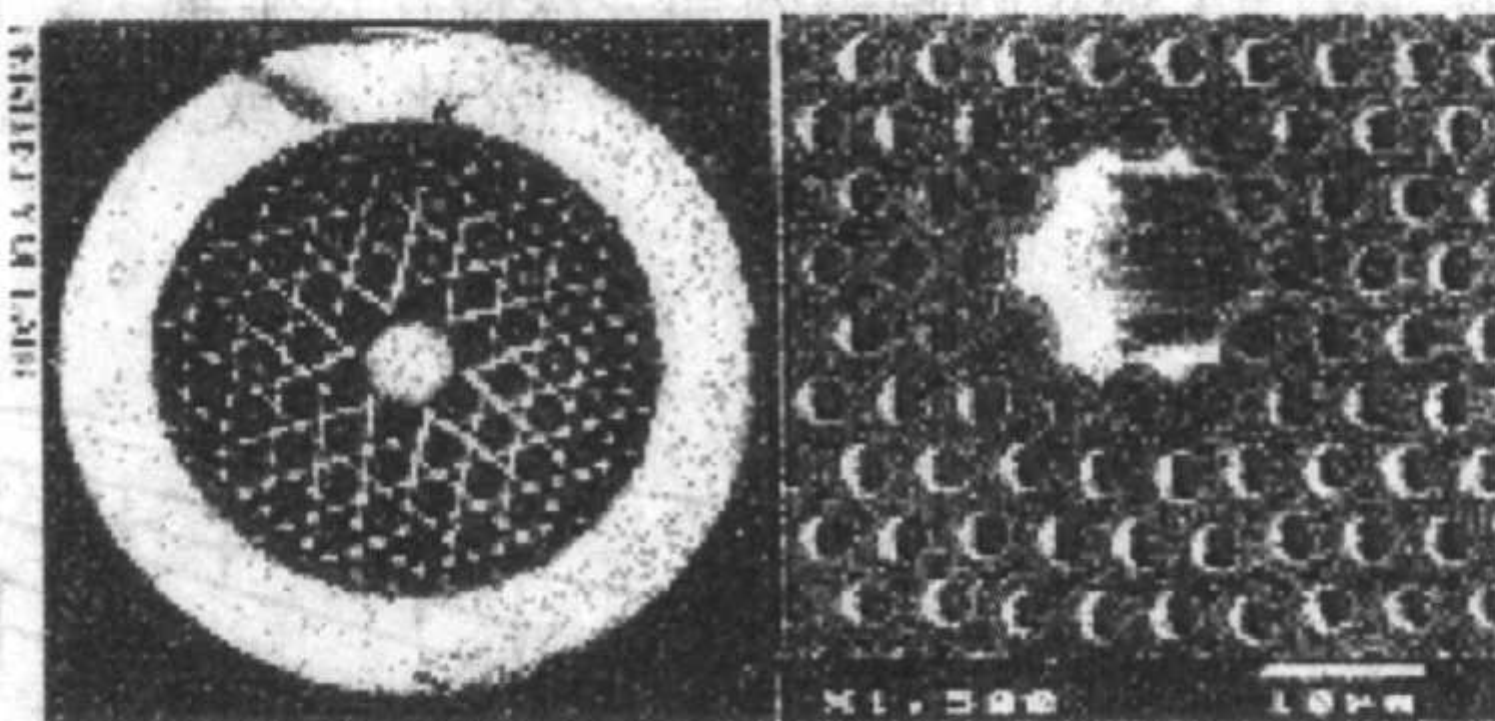


图 10.9-4 芯直径 15  $\mu\text{m}$  的导光空心 PCF

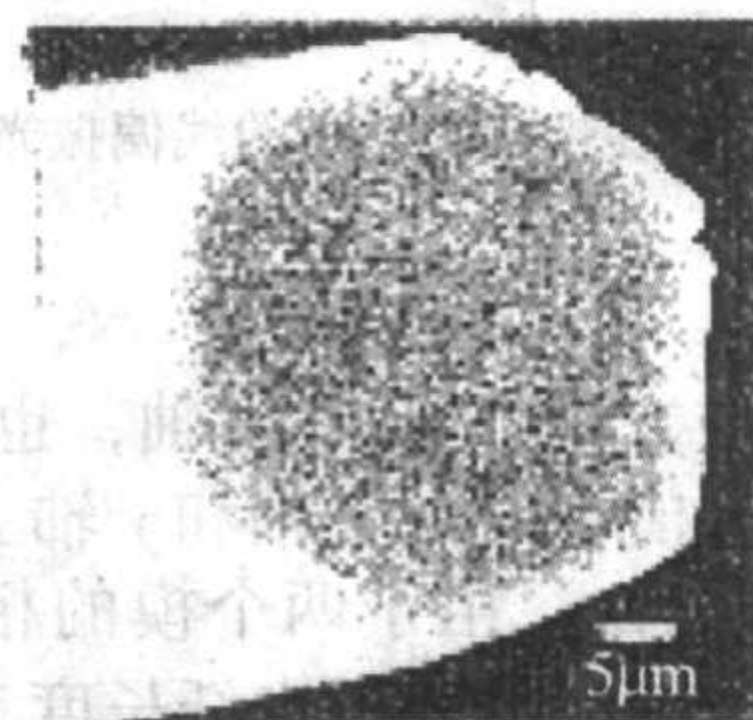


图 10.9-5 孔直径为 300 nm 的实心 PCF

空心光纤的光子带隙传光机理还可作如下物理解释: 中心空心虽然不能发生全内反射, 但包层中的小孔点阵结构像一面镜子, 这是由于光在许许多多的小孔的空气和石英界面多次发生反射, 总体看反射很强, 其作用就像薄膜滤光器 (TFF' S) 一样, 其差别仅在于 TFF' S 是一维结构 (平面镜), 而光纤是二维结构 (圆柱体)。

2) 有效折射率导光理论 其机理是基于光纤中的小孔尺寸比传导光的波长还小这一事实。结果在包层中表现为平均折射率或“有效折射率”。如果充满小孔的包层有比纤芯更低的平均折射率, 则光就会发生全内反射。这就像常规光纤一样。

#### (2) 空心光纤的分类和结构特点

有效折射率导光型空心光纤的结构特点: 空心孔仅在包层中 (不一定是周期性排列)、纤芯为实心、单一材料 (如石英玻璃)。这种结构的光纤通常称之为空心光纤 (HF), 或微结构光纤 (MOF), 也有称光子晶体光纤 (PCF); 如果结构为沉积纤芯 + 小孔、则称之为混合空心光纤, 或改进了的常规光纤。

光子带隙导光型空心光纤的结构特点: 小孔呈周期性排列的包层、纤芯由光子晶体的“缺陷”构成、纤芯为空心或玻璃。这种结构的光纤称为光子带隙光纤, 笔者认为这才是真正光子晶体光纤 (PCF)。

#### (3) 奇异特性和应用

光子晶体光纤特点: 结构设计很灵活, 具有各种各样的小孔结构; 芯/包层折射率差可以很大; 芯可以制成各种各样; “包层折射率”是强烈依波长而变的函数, 以及包层性能可以反映在波长尺度上。

正因为有以上许多特点, 它们可构成光子晶体光纤的许多奇异特性。

1) 无截止单模传输特性 普通单模光纤随着纤芯尺寸的增加会变成多模光纤。而对于光子晶体光纤, 只要其空气孔径与孔间距之比小于 0.2, 无论什么波长都能传输, 似乎不存在截止波长。这就是无截止单模传输特性。这种光纤可在从紫外到 2  $\mu\text{m}$  以上光波下单模传输。更为奇特的是这种特性与光纤的绝对尺寸无关, 因此通过改变空气孔间距可调节模场面积。在 1 550 nm 可达 1 ~ 800  $\mu\text{m}^2$ , 实际上已达



680  $\mu\text{m}^2$  的大模场。这对于提高或降低光学非线性有极重要的意义。这种光纤具有很多潜在应用,如激光器和放大器(利用高非线性光纤),低非线性通信用光纤等。

2) 不同寻常的色度色散 真空中材料色散为零,空气中的材料色散也非常小。这使得空气芯 PCF 光纤的色散非常特殊。

由于光纤设计很灵活,只要改变孔径与孔间距之比,即可达到很大的波导色散,还可使光纤总色度色散达到所希望的分布状态。如:零色散波长可移到短波长,从而导致在 1 300 nm 实现光孤子传输;具有优良性质的色散平坦光纤(数百 nm 带宽范围几近零色散);各种非线性器件以及色散补偿光纤(可达 2 000 ps/nm·km)都应运而生。

3) 目前水平 PCF 的发展非常快,以光纤衰减为例,有效折射率导光型(实心芯) PCF: 2002 年为 0.5 dB/km (1 550 nm); 2003 年即达 0.37 dB/km (1 550 nm)。光子带隙(空心芯) PCF: 2002 年为 13 dB/km; 2004 年为 1.7 dB/km。而 2002 年以前仅有 1 dB/m 的数量级,有数千倍之差!

PCF 保偏光纤也已进入实用研究,其双折射已达  $3.7 \times 10^{-3}$ , 数倍于现有熊猫光纤,并成功地进行了 10 Gb/s (1.5 km) 的传输实验,衰减为 1.3 dB/km。

其他与光通信相关的应用已经取得进展的还有:光波长变换、喇曼放大、光孤子激光器、光纤光栅、耦合器、连续谱光源发生器等。

此外, PCF 光纤涉及的应用领域还有航空、微加工、生物、军事、医药、环境、化学等。

4) 结束语 自 1970 年第一根石英光纤面世至今 30 多年来,虽然成绩巨大,有划时代的意义。但光纤的基本结构和理论并未有本质变化。光子晶体光纤才是真正的新型光纤,它使人们多年以来在空心波导中传导光的梦想变成了现实。“光子晶体光纤的概念产下了光纤文艺复兴的卵”有人如是说。随着 PCF 光纤的理论、制造工艺、技术的飞速发展,它必将发育、长大、成熟,它完全有可能部分替代常规光纤,成为真正的下一代光纤。

2000 年以后,已有不少新成立的公司专门从事 PCF 的应用研究,进展很快。可以相信, PCF 被大量实际应用的年代已为期不远了!

## 5 其他特种光纤

1) 敏感光纤 光纤光栅是用紫外光在光纤上“写入”光栅的。对紫外光的敏感性就特别重要。高掺锗、硼/锗共掺以及掺钽 (Ta)、掺铈 (Ce) 和掺铒 (Er) 都能提高光纤的光敏感性。特别前两项措施在实际中已广泛采用。

2) 其他光纤 其他尚有许多特种光纤,如提高抗疲劳强度的光纤(密闭涂层光纤)、抗辐射光纤、聚焦透镜光纤以及作宽谱光源用的高非线性光纤等。由于篇幅所限不再一一介绍。

编写: 刘有信 (武汉邮电科学研究院)



# 第 10 章 展望——通信光纤的技术发展动向及应用前景

## 1 通信光纤的技术发展动向

众所周知, 光纤通信技术是人类在 20 世纪所取得的最重大的科技成就之一。可以确切地说, 光纤通信是建立在以具有巨大带宽、小的衰减的光纤为传输介质的高速率、大容量通信技术。光纤、光器件和系统设备是构筑现代光纤通信网络的三大支柱。今天, 随着通信光纤制造水平的提高、生产成本的大幅度降低和通信光纤价格的日趋便宜等, 使得光纤通信技术正在由长途核心网、城域网、接入网逐步进入小区、大楼乃至家庭。

随着计算机的普及和互联网的迅速发展, 使得人们对信息的需求量与日俱增。这样光纤通信技术就义不容辞地承担起了海量信息的传输和交换。根据 20 多年的光纤通信技术工程应用经验, 我们应该根据不同类型的网络所承担任务的特点来选择不同性能的光纤品种来完成不同类型的网络应用所应该履行的各种各样业务职责。为此, 对于从事通信光纤的研究人员就应该针对通信光纤具体的网络应用环境问题, 积极开展对光纤的材料种类、制造工艺和性能测量研究, 以求能够用优越性价比的光纤来进一步满足核心网、城域网、接入网光纤通信技术发展的需求。

在长期从事通信光纤研究的实践工作中, 我们在掌握了可以用来制造光纤的材料有: 石英玻璃、多组分玻璃、红外玻璃、塑料、晶体、光子晶体等的基础上, 还应该积极开展对各种光纤材料性能、制造方法、性能测量方法等方面的深入细致地研究分析。今天, 为什么通信光纤大都选用石英玻璃, 其理由是石英玻璃具有优越的物理、化学性能, 原料提纯简单, 气相沉积和拉丝成型控制精度高等。通信石英玻璃光纤的技术发展动向是从材料方面应该以合成材料来代替天然材料, 以提高材料纯度, 降低光纤衰减; 在制造工艺上必须采用复合工艺 (如用 PCVD + OVD 等) 来代替单一工艺 (MCVD、AVD、PCVD 或者 OVD) 以提高生产效率, 降低光纤价格; 以特殊的脱水工艺来消除通信石英玻璃光纤在  $1883\text{ nm} \pm 3\text{ nm}$  的水峰来扩大通信石英玻璃光纤的可工作波长范围:  $1260 \sim 1670\text{ nm}$ , 以满足粗波分复用 CWDM 需求。

作者认为, 在一本介绍光纤材料专著中除了重点阐述光纤材料, 还应该兼顾通信光纤及其性能的研究和分析。因为不同的通信网络对光纤的性能要求各异, 所以通信光纤研究人员已经根据网络的特点开发出了许多不同类型的光纤, 以满足各个层次通信网络的光纤通信技术的需要。人们正是针对 DWDM 核心网的远距离、大容量、高速率的通信特点研究出了核心网用的 G.655 光纤。G.655 光纤的研究重点就是优化色散系数、色散斜率、有效面积、工作波长范围。为了更加适应 DWDM 系统的传输速率、信道间隔、工作波长的不断变化需要, 国际电信联盟第 15 研究组于 2003 年 1 月将 2000 年版的 ITU-T G.655A、B 两种光纤, 进一步细分为 ITU-T G.655A、B、C 三种光纤。他们细分的理由是 G.655A 光纤只支持 200 GHz 及其以上间隔的 DWDM 在 C 波段的应用, 也可以支持以 10 Gbit/s 为基础的 DWDM 系统。G.655B 光纤支持 100 GHz 及其以下间隔的 DWDM 在 C 和 L 波段的应用。G.655C 光纤既能满足 100 GHz 及其以下间隔的 DWDM 在 C 和 L 波段的应用, 又能使  $N \times 10\text{ Gbit/s}$  系统传输 3 000 km, 或者  $N \times 40\text{ Gbit/s}$  系统传输 80 km 以上。

城域网通信的特点是中距离、大容量、高速率。这样城域网光纤的研究重点是在光纤制造工艺中想方设法消除石英玻璃

光纤在  $1383\text{ nm} \pm 3\text{ nm}$  的水峰, 拓宽工作波长范围  $1260 \sim 1625\text{ nm}$ , 通过选择便宜的光源和工作波长稳定性光器件的方法来降低 DWDM 系统成本, 使价格低廉的 DWDM 能够应用于城域网的汇聚层和接入层, 以解决城域网发展中光纤严重匮乏的问题。例如, 2003 年 1 月国际电信联盟第 15 研究组又将 2000 年版的 ITU-T G.652 A、B、C 三种光纤, 进一步细分为 ITU-T G.652A、B、C、D 四种光纤。他们细分的理由是 G.652A 光纤支持 10 Gbit/s 系统传输 400 km, G.652B 光纤支持 10 Gbit/s 系统传输 3 000 km, G.652C 光纤消除在  $1383\text{ nm} \pm 3\text{ nm}$  附近的水峰, 系统可以在  $1360 \sim 1530\text{ nm}$  工作, G.652D 光纤的 PMD 属性与 G.652B 光纤相同, 而其他性能与 G.652C 光纤相同, 即系统可以在  $1360 \sim 1530\text{ nm}$  工作。2004 年 6 月国际电信联盟第 15 研究组又正式颁布 ITU-T G.656 光纤建议。G.656 光纤是一种适合于核心网 DWDM 或者城域网 CDWM 系统 S+C+L 波段工作的新型光纤, G.656 光纤的特点为非零色散波段范围大  $1460 \sim 1625\text{ nm}$ , 色散系数大, 有利于抑制 DWDM 系统的非线性效应等。

为了降低局域网光纤接入成本, 短距离局域网光纤多采用石英玻璃光纤多模光纤加发光管的配置方案。那么, 局域网石英玻璃光纤的研究重点是通过提高多模光纤梯度折射率分布控制精度和改善光源注入条件的方法来提高石英玻璃多模光纤的工作带宽和减小光纤的衰减, 以适应吉比特以太网和十吉比特以太网发展的需要。近几年, 国内外著名的光纤纷纷研究出了新一代的  $50/125\text{ }\mu\text{m}$  的多模光纤。这种多模光纤的主要特点是由于光纤制造中消除了梯度折射率分布中心的缺陷, 使得梯度折射率分布控制精度远远高于传统  $50/125\text{ }\mu\text{m}$  的多模光纤, 从而大大提高了多模光纤的工作带宽。新一代的  $50/125\text{ }\mu\text{m}$  的多模光纤与 850 nm 的 VCSEL 配合使用, 可以实现在 850 nm 波长上进行 10 Gbit/s 串行传输 300 m 距离。

随着半导体材料制造水平的不断提高和生产成本的大幅度的降低, 光纤、有源/无源光器件的价格日益便宜, 从而推动了光纤到大楼 (FTTB, Fiber To The Build)、光纤到家庭 (FTTH, Fiber To The Home)、光纤到桌面 (FTTD, Fiber To The Desk) 的实用化发展进程。特别是最近几年, 日本和美国等发达国家已经开发出了梯度折射率分布塑料光纤。由于塑料光纤制造工艺简单、材料便宜和连接成本低廉的新型光纤等, 所以其已经被应用于企业和大学校园局域网的内部通信系统。

与石英玻璃光纤相比, 塑料光纤 (POF, Plastic Optical Fiber) 以其芯径大、制造简单、连接方便、可用便宜光源等优点正在受到宽带局域网建设者的青睐。正是宽带局域网的迅速发展带来了 POF 技术的革命性进步, 特别是以全氟化的聚合物 (如, 商用产品名称为 CYTOP) 为基本组成的氟化塑料光纤 (PF-POF, Polyperfluorobutenylvinylether Plastic Optical Fiber) 在局域网的逐步使用, 从而标志着 PF-POF 正在由试验室步入局域网工程应用。

一般, 在局域网的工程应用的 POF 是以全氟化的聚合物为基本组成的 PF-POF。众所周知, PF-POF 的研究要点为: ①衰减; ②带宽; ③制造方法; ④性能测试等问题。

最早 POF 是用聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA, Polymethylmethacrylate) 材料制成的。由于 PMMA 材料中存在着大量的 C-H 键谐振会引起很大的光吸收, 所以 PMMA-POF 在 650 nm 的衰减系数高达 160 dB/km 以上。研究人员采用全氟化的聚合物材料为基本成分制造出了在 850 nm 和 1300 nm 的衰减系数小于 20 dB/km 的 PF-POF。究其原因是氟化的聚



合物中的 C - F 键大大减小了光吸收, 故全氟化的聚合物 PF - POF 的衰减系数十分小。

与石英玻璃光纤相同, 提高 POF 带宽主要方法有: ①采用梯度折射率分布结构; ②精确控制小的材料色散、高的模耦合和小的差分模衰减之间的作用。因此, 为了提高 POF 带宽和减小模间色散, POF 都采用梯度折射率分布结构; 再通过选择小的材料色散材料, 提高模耦合效率和减小差分模衰减等措施可以达到提高 POF 带宽的目的。表 10.10-1 列出了当前 PMMA-POF、PF-POF 和挤塑 PF-POF 的性能及其应用的最高水平, 供读者参考。

表 10.10-1 PMMA-POF 和 PF-POF 性能比较

| 性能      | PMMA-POF                         | PF-POF                        | PF-POF                |
|---------|----------------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| 衰减      | 650 nm,<br>160 dB/km             | 650 ~ 1 310 nm,<br>< 40 dB/km | 850 nm,<br>< 25 dB/km |
|         | 850 和 1 310 nm,<br>> 1 000 dB/km | 1 210 nm,<br>10 dB/km         | —                     |
| 带宽-距离乘积 | 650 nm, 2 GHz·km                 | 10 GHz·km                     | 850 nm,<br>400 MHz·km |
| 实现的传输距离 | 2.5 Gbit/s, 200 m                | 2.5 Gbit/s, 550 m             | —                     |

长期以来, POF 的生产采用的是 1982 年由日本庆应大学 Yasuhiro Koike 发明的“界面凝胶”工艺。该工艺利用作为包层的塑料管与塑料管内作为纤芯的混合液体之间发生的“界面凝胶”作用来形成 POF 的梯度折射率分布结构。但是, “界面凝胶”工艺生产 PF - POF 的“界面凝胶”反应需要很长的时间, 所以该工艺的生产成本比较高。为了进一步降低 POF 的制造成本, 美国 OFS 公司试验室的 Whitney R. White 等人开发出了一种简单挤塑工艺来生产 PF - POF。这种挤塑工艺是借助两台挤塑机分别挤出芯和包层材料熔体, 然后两种材料熔体在挤塑机头处合为一体形成一个同心的熔体流, 掺杂材料位于熔体的中心。在挤塑机头后, 这些熔体材料流过一个长加热扩散管, 从而允许来自熔体的中心的小分子掺杂剂扩散到包层材料熔体中。通过控制温度、停留时间和芯/包层材料的相对流速, 人们就可以制造出各种折射率分布结构和芯/尺寸的 PF-POF。挤塑 PF-POF 的性能及其应用的最高水平, 见表 10.10-1。

众所周知, 材料科学是光纤通信技术的基础, 即正是在半导体激光器和光纤的发明之后才诞生了光纤通信。由通信光纤研究的历程中, 我们可以得出结论: 通信光纤品种的不断更新、性能研究的突破, 这一切都是建立在通信光纤材料研究的突破上。例如石英玻璃光纤的诞生, 使得世界的通信由电通信进入光通信; 红外光纤的成功进一步减小了光纤的理论传输衰减; 塑料光纤的问世, 又大大降低了光纤和接续的成本, 从而推动了光纤通信到家庭、光纤到桌面的步伐。光子晶体光纤 (PCF, Photonic Crystal Fiber) 的结构特点, 使得其具有独特的色散等性能, 为光纤通信开发出新型光纤奠定了技术基础。随着 PCF 的导光理论、制造工艺和应用技术的成熟, PCF 有望成为下一代光纤维通信用的光传输介质。

1991 年, Russell 根据光子晶体传光原理又提出了光子晶体光纤的概念。最近, 人们又利用石英玻璃管和石英玻璃棒研究出了光子晶体光纤。光子晶体光纤是一种由单一介质 (通常为石英玻璃, 也可以为塑料) 构成、并且在二维方向上呈现周期性紧密排列 (周期性六角形)、而在三维空间 (光纤轴向) 基本保持不变的波长量级空气孔构成的微结构包层的新型光纤。与常规光纤不同, PCF 是由石英玻璃—空气孔微小结构组成的光纤, 其又可以分为实芯光纤和空芯光

纤, 即前者是由石英玻璃棒和石英玻璃毛细管加热拉制成的, 而后者则是由石英玻璃管和石英玻璃毛细管加热拉制成的。正是按照所需要的性能来设计 PCF 的基本结构: 按照预先设计的形状 (六角形) 将石英玻璃毛细管紧密地排列在作为纤芯的石英玻璃棒或一圈石英玻璃毛细管的周围, 即集束成棒, 再通过加热拉制就可以制成所需要的性能的 PCF。表征 PCF 性能的三个特征参数是: 纤芯直径、包层气孔直径、包层气孔之间距离。在 PCF 的拉制过程中, 改变拉制温度和速度就可以调整 PCF 的结构和性能, 使得 PCF 作为光传输介质和光器件具有许多诱人之处。实际上, 人们是通过调整纤芯直径、包层气孔直径、包层气孔之间距离方式来达到分别制造出具有低衰减、高色散、非线性效应小 (大模场直径或者大有效面积)、保偏和小弯曲损耗等性能的 PCF 的目的。

为了使 PCF 用作光信号传输介质, 人们特别需要的是 PCF 的衰减要小, 长度要长。2003 年, 日本电报电话公司 (NTT, Nippon Telegraph and Telephone) 接入网业务系统试验室的 K. Tajima 等研制出衰减为 0.37 dB/km、长度超过 10 km 的超低衰减、长长度的 PCF。他们研究发现, 通过合理设计结构参数, 如气孔直径  $d$  和气孔间距  $r$  尺寸, 以及  $d/r$  的比值, 从而达到既减小 PCF 的衰减, 又改善 PCF 的色散和色散斜率的目的。

PCF 具有的低损耗、小色散、低非线性效应特性, 使得其在光纤通信领域的应用是非常有前途的, 尤其是对于长途通信系统。随着 PCF 设计方法和制造工艺的不断改进, PCF 性能日趋完善。特别是 K. Tajima 等人通过合理设计结构参数, 如气孔直径  $d$  和气孔间距  $r$  尺寸, 以及  $d/r$  的比值, 从而达到既减小 PCF 的衰减, 又改善 PCF 的色散和色散斜率的目的。现在, PCF 已经进入了实验室的光纤通信系统传输试验研究阶段。

2003 年初的世界光纤通信 (OFC) 会议上, 日本电报电话公司 (NTT, Nippon Telegraph and Telephone) 接入网业务系统试验室的 K. Tajima 等研制出衰减为 0.37 dB/km、长度超过 10 km 的超低衰减、长长度的 PCF。PCF 具有完全的单模特性。PCF 的可用工作波长范围为 0.458 ~ 1.7  $\mu\text{m}$ 。只要对 0.458 ~ 1.7  $\mu\text{m}$  工作波长范围进行优化, PCF 的传输容量将会得到大大的提高。NTT 公司的研究人员利用 PCF 组成 10 km 的线路进行了 8 × 10 Gbit/s 的波分复用传输试验, 试验效果良好。C. Peucheret 等人的研究小组利用 5.6 km 的 PCF 线路进行工作波长为 1 550 nm 的 40 Gbit/s 的传输试验。这个试验系统所用的 PCF 的有效面积是 72  $\mu\text{m}^2$ 、其衰减为 1.7 dB/km、色散系数为 32 ps/km.nm。试验表明, PCF 作为光信号传输介质, 系统的性能没有明显的劣化。这充分证明, 与普通单模光纤相比, PCF 作为光信号传输介质最大的优势是: 在保证很小的偏振模色散系数的前提下, 色散系数、有效面积和非线性系数可以灵活设计。随着 PCF 的导光理论、制造工艺和应用技术的成熟, PCF 有望成为下一代光纤通信用的光传输介质。

如上所述, 通信光纤技术的发展过程是光纤材料、制造技术、性能测试和光纤品种发展过程。为此, 我们可以得到三个结论: ①光纤通信的发展是光纤、器件、系统三者彼此发展, 共同促进的结果。②不同种类的通信光纤是为不同层次的网络服务的。③为了满足新的通信系统应用, 光纤研究人员一定会不断地开发出新型的通信光纤。

## 2 应用前景

当前, 世界发达国家的光纤干线的建设已经比较完善。在发展中国家, 尚有部分地区还需要光纤干线的建设。除此之外, 由于光纤的潜在传输带宽巨大, 其未来的应用尚有巨大的发展空间。



利用多波长的波分复用技术可以充分利用光纤的传输带宽。图 10.10-1 是单模光纤的衰减-波长曲线。目前正在使用可作为长距离传输的波段 1 310 nm 和 1 550 nm, 1 310 nm 和 1 550 nm 波段具有 20 THz 的可用带宽。如果改进技术工艺可以把 1 380 ~ 1 490 nm 间的 OH 吸收衰减峰降低或除去, 长距离传输的波段可达 50 THz。实际上, 衰减为 0.6 dB/km 的光纤可用于中、短距离传输, 例如城域网、接入网等, 则单模光纤的可用带宽为 140 THz ( $1 \text{ THz} = 10^{12} \text{ Hz}$ )。

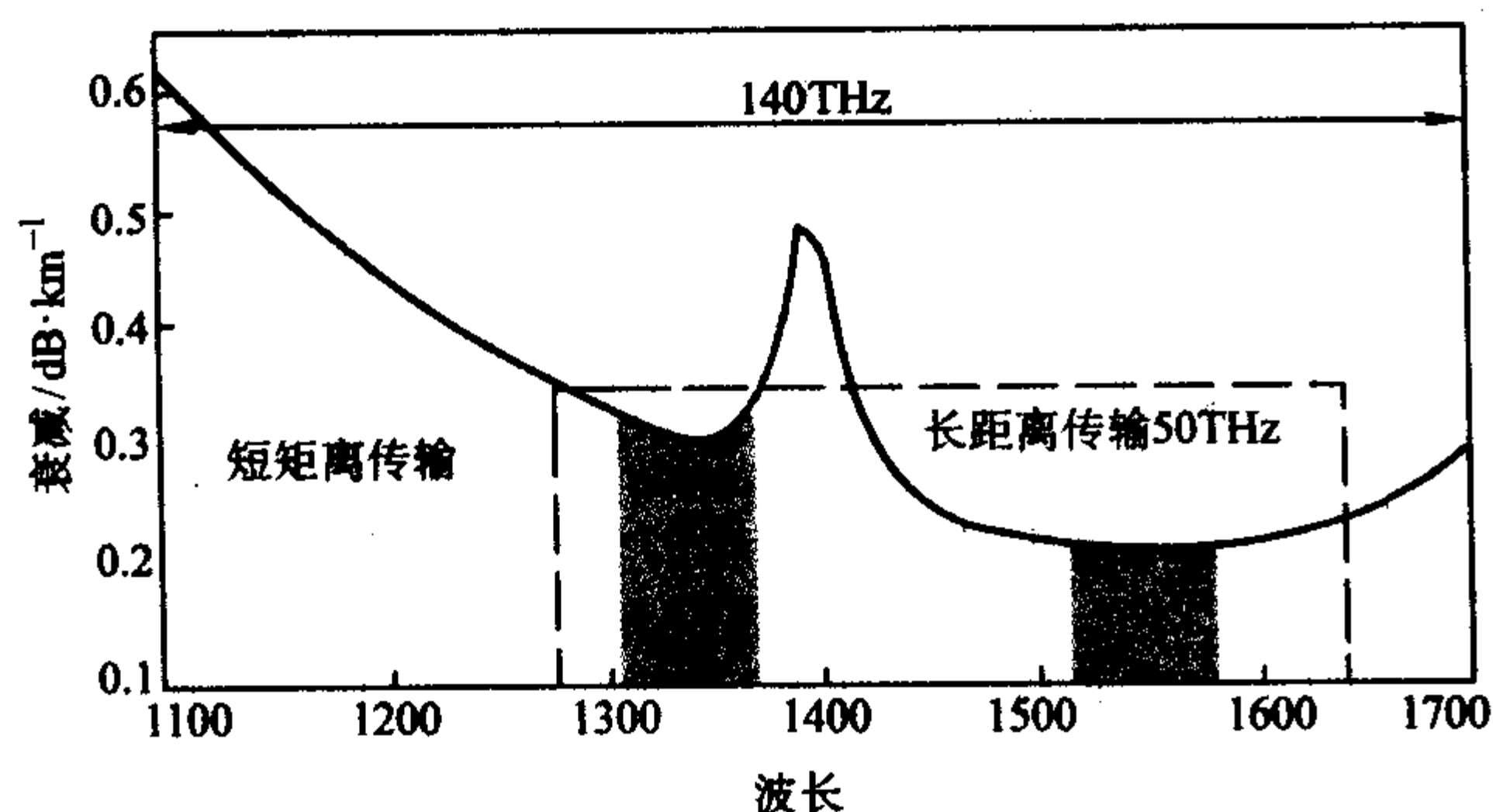


图 10.10-1 单模光纤的衰减-波长曲线

近代计算机的诞生, 它具有巨大的处理信息的能力, 以及光纤具有几乎用不完的带宽, 解决信息的传输。计算机技术和光纤通信共同支持着所谓“信息社会”或“信息时代”的形成。用“信息高速公路”来表征光纤的作用, 十分恰当。目前光纤不但横跨大洋、连接大洲和大小城市, 在城市内构筑四通八达的光通信网络也都是光纤。

目前, 在城市内, 光纤广泛用于连接大楼和通信中心或节点, 即所谓光纤到大楼 (Fiber To The Build, FTTB)。随着无线移动电话的普遍采用, 大楼内的无线电信号因受建筑金属结构的屏蔽, 严重妨害移动电话的畅通。现在, 大楼内采用“光纤直放站”来解决移动电话信号被屏蔽的问题。光纤直放站实际上是光纤引入大楼内, 光纤接入无线接收机, 中转收发大楼内的移动电话信号。由光纤引出大楼, 与移动电话基站接续, 保证了移动电话的畅通。当然, 直放站也适用于地铁, 矿井等无线电波受屏蔽的环境。可以想象, 以光纤网为基础结合无线接入是最终的接入网。

信息社会的特征是信息成为人们日常工作和生活的必须。在充分发达的信息社会里, 人们可以开展如下活动: 家庭办公、网上购物、远程教育、家庭影院、网上政府、网上图书馆、远程医疗等。“光纤到家庭 (Fiber To The Home, FTTH)”将会普遍采用, 以满足家庭对带宽的更大需要。特别是, 数字高清晰电视 (High Definition Television, HDTV) 的发展, 需要 FTTH 来支持。FTTH 的建设, 要把光纤敷设到家庭, 所需要的光纤数量比现在干线已敷设的光纤的数量大若干倍。光纤具有巨大的潜在市场。

光纤除用于通信外, 正在开发其他用途, 特别是光纤传感的应用, 近来有比较大的发展。在建筑物里埋设传感光纤以检测建筑结构的所受的应力, 可以判断和预测建筑物的安全和寿命问题。光纤传感开始在桥梁、水坝、摩天楼建设中采用。其用量日益增大, 十分可观。光纤传感技术用于油面探测, 高温探测, 高压探测和激光陀螺等, 正在蓬勃发展, 有良好的应用前景。特种光纤“晶体光纤”特别适合光能量的传输。可用于工业加工, 医疗手术, 军事等方面。虽然传感光纤和晶体光纤不属于通信光纤范畴, 但其材料相似, 可借鉴制造工艺。

编写: 胡先志 (武汉邮电科学研究院)  
赵梓森 (武汉邮电科学研究院)



## 参 考 文 献

- 1 赵梓森编著. 院士科普丛书: 玻璃丝的神通. 北京: 清华大学出版社, 2002
- 2 Arnab Sarkar. Trends in optical-fiber technologies. *Lightwave Technology*, No.7, July, 1999
- 3 Clodis P.F. et al.. The application of synthetic silica tube for large preform manufacturing using MCVD. *Proc.41th International Wire & Cable Symposium*, 1994, pp105 - 115
- 4 Noane G.L. et al.. Preform manufacturing by FCVD (Furnace CVD) using very large and precisely bored synthetic silica ingots. *Proc.40th International Wire & Cable Symposium*, 1993, pp 479 - 4
- 5 Kang, S.H., et al.. Thermophoretic transport in the outside vapor deposition process. *Int.J.of Heat and Mass Transfer*, 1993, vol.36, pp1007 - 1018
- 6 Emilia Balabanova. Mechanism of nano particle generation by high-temperature method. *Vacuum*, 58, 2000, pp174 - 182
- 7 KI-HYUCK HONG, et al.. Three-dimensional analysis of heat transfer and thermophoretic particle deposition in OVD process. *Int. J.of Heat and Mass Transfer*, 1998, vol.41, pp1339 - 1346
- 8 查健江. 光纤制备中的外气相沉积工艺研究. 第三届中国光通信技术与市场研讨会, 2003年9月, pp243 - 254
- 9 林亦珍等. 光纤预制棒加套管技术的研究. 第五届全国光纤通信学术会议论文集, 1991 p114
- 10 Aeraeus Holding GmbH. New Production Process for Optical Fiber. Hanau, Germany, February 17, 2004, www.heraeus.com
- 11 Clodis P.F. et al.. The application of synthetic silica tube for large preform manufacturing using MCVD. *Proc.41th International Wire & Cable Symposium*, 1994, pp105 - 115
- 12 Noane G.L. et al.. Preform manufacturing by FCVD (Furnace CVD) using very large and precisely bored synthetic silica ingots. *Proc.40th International Wire & Cable Symposium*, 1993, pp479 - 486
- 13 C.J. Brinker and G.W. Scherer. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Inc.: New York, 1990
- 14 Robert H. Pelton Andrea Osterroth and Michael A. Brook. Silicone Stabilized Poly (methyl methacrylate) Nonaqueous Latexes, *J. Colloid Interface Sci.*, 137, 1990 pp120 - 127
- 15 胡先志等编著. 玻璃工艺学. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1992
- 16 胡先志等译. 光导纤维. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1994
- 17 胡先志等编著. 光缆及其工程应用. 北京: 人民邮电出版社, 1997
- 18 胡先志等译. 光缆——基本原理光缆结构系统设计. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2001
- 19 陈炳炎著. 光纤光缆的设计和制造. 杭州: 浙江大学出版社, 2003
- 20 代康. 紧套光纤的关键制造技术. 光缆与电缆及其应用技术, 2002, No 1
- 21 吴国盛. 光纤带和骨架式光纤带光缆. 光缆与电缆及其应用技术, 1999.No 4
- 22 胡先志等编著. 粗波分复用技术及工程应用. 北京: 人民邮电出版社, 2005
- 23 白崇恩. 刘有信编著. 光纤测试. 北京: 人民邮电出版社, 2001
- 24 胡先志等. 光纤光缆工程测试. 北京: 人民邮电出版社, 2001
- 25 Gerd Keiser. *Optical Fiber Communications*. 3rd Edition. McGraw-Hill Companies, Inc. Chapter 5: Power Launching and Coupling, 2000
- 26 李玲, 黄永清编著. 光纤通信基础. 北京: 国防工业出版社, 2000
- 27 K. Hogari, K. Kurukawa, I. Sankawa. Influence of High-Optical Power Light Launched Into Optical Fibers in MT Connector. *J. Lightwave Technol.*, Vol. 21, No. 12, pp3344-3348, 2003
- 28 S. Asakawa, M. Kobayashi, R. Nagase, T. Kominato. PLC Connector With PLC-Fiber Physical Contact for Multi-channel Receptacle PLC Modules for Optical Circuit Board Integration. *J. Lightwave Technol.*, Vol. 21, No. 3, pp821 ~ 830, 2003
- 29 M.Takaya, K.Shibata. Design and Performance of Very-High-Density 60 - Fiber Connectors. *J. Lightwave Technol.*, Vol. 21, No. 6, pp1548 ~ 1556, 2003
- 30 G. Nykolak, G. Wilder, L. Eskildsen, N. Patel, T. Strasser, M. Tsuda, H. Kobayashi, and D. Carter. Elimination of Self-Contamination in High-Density Low-Loss Single-Mode Fiber Array Connectors. *J. Lightwave Technol.*, Vol. 22, No. 1, pp24 ~ 28, 2004
- 31 李进延. 掺稀土光纤的研究现状与发展趋势. 光纤通信技术, 2002 (7)
- 32 Philip Russell. Holey Fiber Concept Spawns Optical-fiber Renaissance. *Laser Focus World*, p77 ~ p82, September 2002
- 33 Atsunori Imamura et al. Positive-Medial Dispersion Fiber of Ring-core profile with attenuation as low as 0.21dB/km and Aeff about 125 $\mu\text{m}^2$ , OFC, 2004, TuB6, 2004
- 34 T.Okuno et al. Negative dispersion-flattened fiber for full-spectrum signal transmission in metropolitan. OFC, 2004, TuB7, 2004
- 35 Shoichiro Matsuo et al. Bend-Insensitive and Low-Splice-Loss Optical fiber for Indoor Wiring in FTTH. OFC, 2004, TuB13, 2004
- 36 Whitney R.White et al. Manufacture of Perfluorinated Plastic Optical Fibers. OFC, 2004, TuB11, 2004
- 37 K.Tajima et al. Ultra Low Loss and Long Length Photonic Fibers. OFC, 2004, W17, 2004







中国材料工程大典  
CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON

第12卷 信息功能材料工程(中)

第  
11  
篇

全固态激光器及相关材料

主 编 许祖彦 沈德忠

编 写 许祖彦 彭钦军 沈德忠 赵 卫  
邹快盛 李玮楠 陆 敏 王继扬  
徐 军 承 刚 马骁宇 方高瞻  
林 涛 王 俊 郑 凯 吴以成  
王晓阳 李世忱 张国春

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会  
中国材料研究学会  
中国材料工程大典编委会







# 第 1 章 概 述

全固态激光器指半导体激光二极管 (Laser Diode, 简称 LD) 泵浦的固体激光器 (diode pumped solid-state laser, 缩写为 DPSSL 或 DPL), 相对于灯泵浦的固体激光器, DPL 的元部件均为固态, 因此被称作“全固态激光器”。

固体激光介质很多, 如以红宝石 ( $\text{Cr:Al}_2\text{O}_3$ ) 和掺钕钇铝石榴石 ( $\text{Nd:YAG}$ ) 为代表的激光晶体, 掺钕玻璃为代表的激光玻璃, 以至陶瓷激光材料, 掺有机染料的聚合物材料, 用 LD 泵浦的量子阱材料和有机材料等; 还有用于全固态激光变频的以磷酸钛氧钾 (KTP), 偏硼酸钡 (BBO) 和三硼酸锂 (LBO) 为代表的非线性光学晶体。在全固态激光器中, 固体激光材料的结构也是多种多样的, 如棒状、块状、盘片状、碟片状、光纤结构 (常称光纤激光器)、行波结构 (常称行波激光器)、量子阱结构, 甚至微、纳结构等。其运转模式也各不相同, 如连续波运转, 准连续运转、脉冲运转和热容运转等。总之, 用 LD 泵浦固态激光材料产生激光的器件 (含频率变换、光纤激光器等) 统称为全固态激光器。

自 1960 年美国休斯研究实验室的梅曼 (T.H.Maiman) 博士研制成第一台激光器——红宝石激光器以来, 各种类型的固体、液体、气体、半导体激光器以及化学激光器和自由电子激光器, 原子激光器相继问世, 这些激光器各具特色 (见表 11.1-1)。

表 11.1-1 各种激光器特性

| 激光器特性 | 气体激光器   | 化学激光器   | 自由电子激光器 | 灯泵固体激光器 | 半导体激光器 | 全固态激光器  |
|-------|---------|---------|---------|---------|--------|---------|
| 功率    | 较高      | 超高      | 高       | 较高      | 低      | 高       |
| 寿命    | 短       | 一般      | 一般      | 短       | 长      | 长       |
| 体积    | 较大      | 大       | 大       | 较大      | 小      | 小       |
| 波段    | 深紫外至中红外 | 近红外和中红外 | X 光至毫米波 | 紫外-红外   | 紫外-红外  | 深紫外至中红外 |
| 光束质量  | 好       | 好       | 好       | 较好      | 差      | 好       |
| 状态    | 气体      | 液体和气体   | 固体      | 气体和固体   | 固体     | 全固态     |

气体激光器是以气体或蒸汽作为激光介质, 通过放电、电子束激励、化学激励和光泵浦方式来获得激光输出, 1962 年, White 和 Rigden 获得 He-Ne 的 632.8 nm 可见气体激光运转, 1963 年 Mathias 和 Parker 观察到氮分子的激光跃迁, 1964 年 Patel 发现了  $\text{CO}_2$  分子的激光作用, 由于它光电转换效率高, 很快就发展成为高功率激光器, 并广泛用于材料加工和医疗等领域, 目前输出功率已达到万瓦。1970 年, Basov 等人首先利用强流电子束激发液态 Xe, 获得了 176 nm 深紫外激光输出, 从此以后, 短波长紫外、深紫外准分子激光研究很活跃, 并在医疗、材料退火和光刻方面获得了广泛应用。20 世纪 80 年代初, 气体激光的发展由器件向应用扩展, 气体激光具有功率大、线宽窄的优点, 然而它体积大、寿命短。

化学激光器与其他激光器不同的是它的泵浦能源是化学能, 不是光、电或核能等物理能。在一个释放能量的化学反应中, 其释放的能量转变为产物激发态的内能并形成其粒子布居数反转, 从而实现激光输出, 化学激光器的设想首先是由加拿大的诺贝尔奖获得者 J.C.Polanyi 提出的, 美国的 G.

C.Pimental 领导的小组于 1965 年研制成功世界首台 HCL 化学激光器, 其功率很小, 但在这之后, 化学激光器发展很快。出光的工作物质已有数 10 种, 输出波长从近红外到中红外, 特别是超音速气动技术的引入, 使激光器输出功率达到非常高的水平, 如美国研制的 HF 化学激光器 (ALPHA) 输出功率 2.2 MW, DF 化学激光器 (MIRACL) 输出功率达 5 MW, 但是化学激光器造价很高, 体积大, 有毒气体处理困难。

自由电子激光器是利用相对论电子束通过一个称为摇摆器的周期变化的横向磁感应场来与电磁辐射相互作用产生激光的装置。1968 年 R.H.Pantell 等建议用加速器产生的电子束和微波腔中的场相互作用来产生波长更短的受激辐射, 这些概念可认为是自由电子激光器发展的先驱。1976 年 J. Madey 和他的同事用超导直线加速器首先在 10.6  $\mu\text{m}$  波长上实现了自由电子激光放大器实验, 稍后又在同样的装置上进行了波长为 3.4  $\mu\text{m}$  的振荡器实验, 并获得成功。现已实现 10 kW 以上激光输出, 调谐范围从 X 激光到毫米波, 目前自由电子激光器设备庞大和价格昂贵, 还有部分关键技术需要突破。

半导体激光器和固体激光器应用最为广泛, 且品种很多, 固体激光介质可产生大能量, 高功率激光, 且光束质量好, 波长覆盖宽, 波长较短 (高能波长在 1  $\mu\text{m}$  附近), 易产生高亮度光束, 便于高功率密度定向传能, 也有利于非线性频率转换, 获得多波长, 宽调谐, 有不少固体激光介质本身即可产生可调谐激光。由于是固体材料, 储能密度高, 且寿命长, 机械强度好, 有利于发展小型化、模块化应用器件, 但固体激光材料依靠光激发能级反转产生激光 (见图 11.1-1 Nd:YAG 晶体激光能级图)。而固体激光材料吸收带宽度有限, 致使宽带泵源 (如灯) 的发射光谱与激光材料的吸收谱“匹配”很不好 (见图 11.1-2), 泵浦效率很低, 大部分泵浦功率变成了激光材料的废热, 加之固体材料热导率不高, 散热不易, 使固体激光材料产生对激光发射非常不利的热畸变 (如热透镜效应, 热致双折射, 热退偏和影响机械强度的热应力等) 和热淬灭。宽带闪光灯泵光的短波部分 (如紫外波段), 往往使固体激光介质性能退化而影响寿命; 另外固体激光器的泵浦光源要求高功率、高亮度, 灯泵大部分是气体放电光源, 其寿命是有限的, 且石英玻璃电真空器件机械强度低, 这势必造成灯泵固体激光器寿命短, 并难以模块化的缺点。

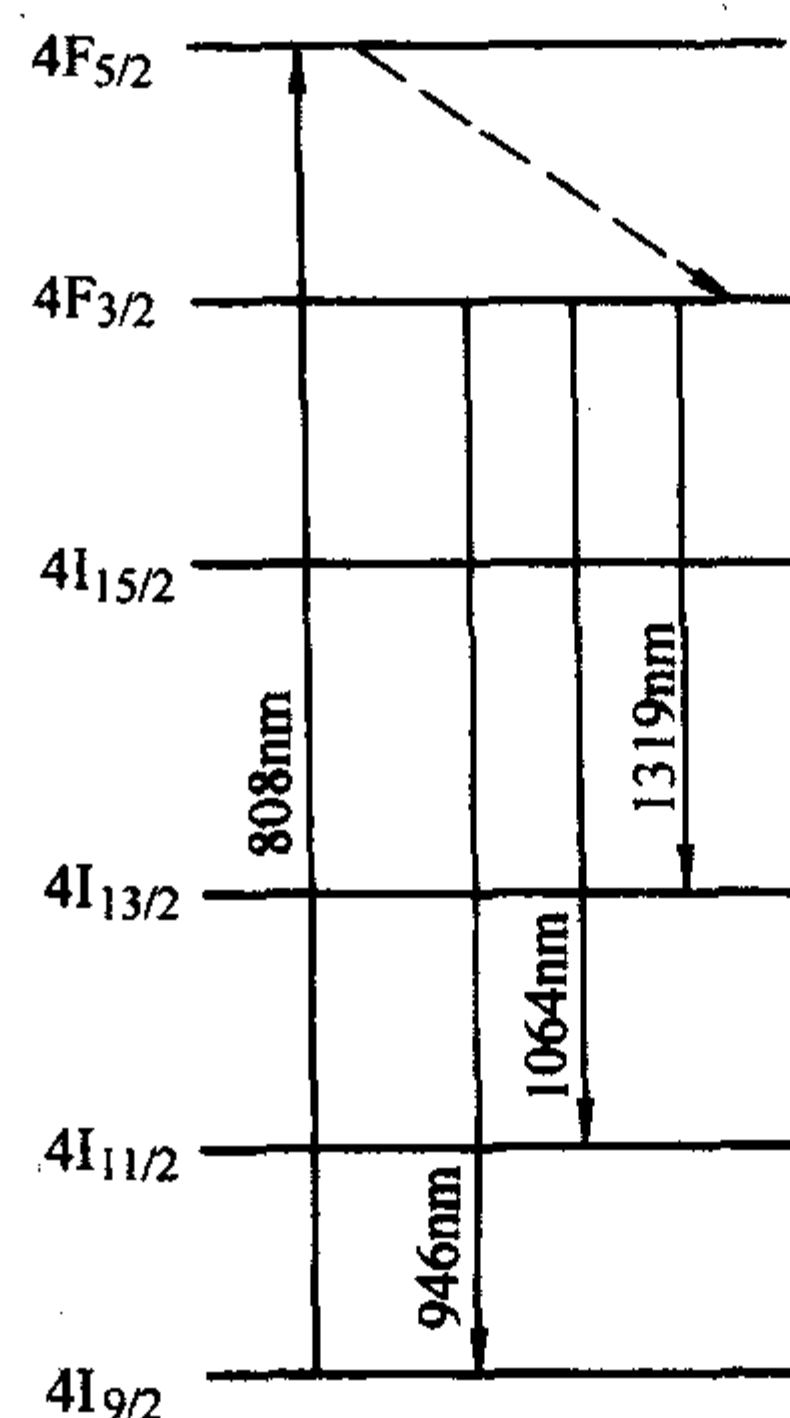


图 11.1-1 Nd 离子的能级图



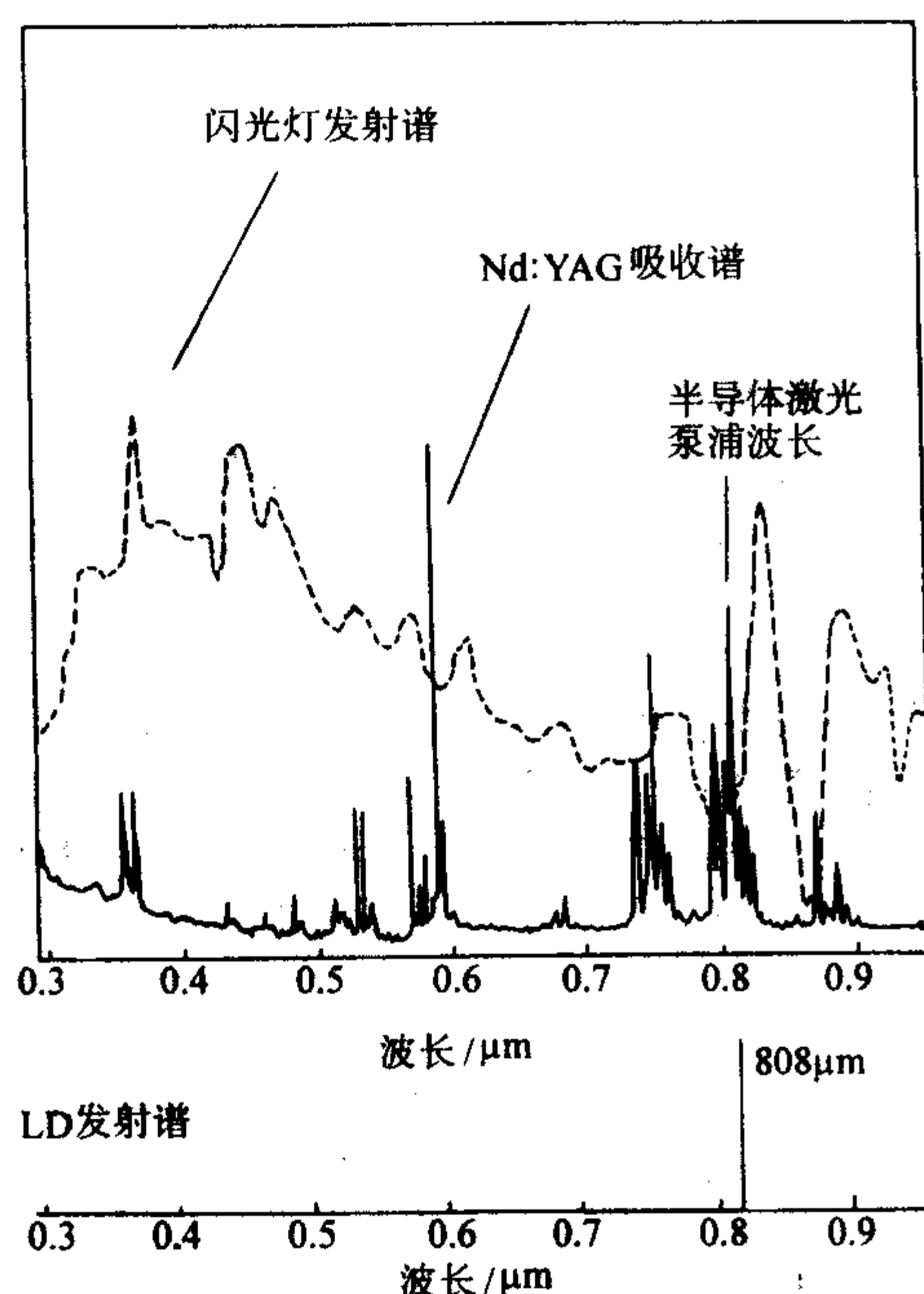


图 11.1-2 闪光灯、LD 的发射谱和 Nd:YAG 的吸收谱

半导体激光器是以半导体材料为工作物质的激光器，1962 年，通用电器、IBM 和麻省理工大学林肯实验室的几个研究小组几乎同时报道了半导体激光的产生；1963 年美国的克罗默（H. Kroemer）和前苏联科学院的阿尔费洛夫（Zh. I. Alferov）提出了异质结的概念，即把一个窄带隙的半导体材料夹在两个宽带隙半导体之间形成异质结构，以便在窄带隙半导体中产生高效率的辐射复合；1975 年，第一个光泵浦的量子阱激光器由范德尔（J. P. Vander Ziel）利用 MBE 研制成功的。1977 年，迪普伊（Dupuis）和达普斯（Dapkus）等人利用 MOCVD 方法第一次研制成功室温工作的量子阱激光器，其阈值为  $3 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ 。1979 年，曾焕添（W. T. Tsang）利用 MBE 生长出 AlGaAs 多量子阱注入激光器；量子阱结构材料生长技术的成功以及能带工程的有效运用，半导体激光器的发展进入了一个辉煌灿烂的黄金时代。进入 20 世纪 80 年代，由于材料生长技术和器件工艺技术的大幅度提高，大功率激光二极管阵列进入发展与成熟期，并且形成了产品。1982 年，Spectra Diode Labs 研制出第一支室温连续工作的阵列，其输出光功率为 700 mW。到 80 年代中后期，出现了 cm-bar 的概念（标准 1 cm bar 条的填充密度以及各发光单元之间的电光隔离是两个主要的参数），并且逐步被使用者和研制者认可。经过十多年研究到了 90 年代初期，单 cm-bar（也称线阵列）的连续输出功率可达 80 W，准连续输出功率可达 200 W，而且器件寿命也超过了 5 000 h。2001 年，M. Mikulla 等报道了单 bar 连续输出 267 W 的 980 nm 大功率激光器。经过 40 多年的研究和开发，半导体激光器无论从波长的覆盖范围、输出功率、器件结构的优化以及可靠性的提高等都取得了很大发展，应用也很广泛，遍及通信互联，测距、制导、精密测量、信息处理、存储等方面，更重要的是，其大功率半导体激光作为固体激光器的泵浦源开拓了激光器发展的新方向。

自 1962 年第一支激光二极管问世的第二年，R. Newman 就提出用激光二极管作为泵浦源泵浦固体激光器的思想。1964 年，美国 MIT 林肯实验室的 R. J. Keyes 和 T. M. Quist 报道了采用 LD 泵浦  $\text{U}^{3+}:\text{CaF}_2$  晶体，首次实现半导体激光器泵浦的固体激光器，1968 年，美国麦道宇航公司的 M. Ross 报道了液氮冷却的 867 nm LD 泵浦 Nd:YAG 激光晶体实验，

实现了第一台 Nd:YAG DPL。尽管当时 LD 研制水平很低，输出功率小，光束发散角大，发射光谱宽，而且需要工作在低温条件，DPL 实验获得的激光效率也不高，但是结构紧凑，高转换效率等优点已经呈现。紧随而来的 70 年代，DPL 研究的先驱们的工作主要集中在寻求适合 LD 泵浦的固体激光材料和基本的理论研究上，例如：研制掺杂浓度可高于 Nd:YAG 而又没有激光上能级寿命淬灭的  $\text{NdP}_3\text{O}_4$ （NPP）和  $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ （LNP）等新型固体激光材料，这些新的激光材料可以在较小的体积内吸收更多的泵浦光能量，以期获得较高的激光转换效率和功率输出；1972 年，N. P. Barnes 发表侧面泵浦 DPL 激光阈值和斜效率的近似方程方面的研究；1974 年，G. I. Farmer 和 Y. C. Kiang 报道了采用速率方程和矩阵光学对 LD 泵浦的固体激光器开展了更深入的理论研究工作。此外在 70 年代研究者们也开始探索 LD 泵浦耦合技术的研究。例如：1974 年，J. Stone 和 C. A. Burrus 采用波导结构，首次实现了 LD 泵浦光纤激光器，1973 年 L. J. Rosenkrantz 等研究者开启了 LD 端面泵浦 DPL 研究的先河。总体而言，由于受到 LD 发展水平的限制，这个阶段 DPL 技术发展缓慢。进入 80 年代以来，由于大功率半导体激光器研究的进步和广阔市场应用需求的积极带动下，在高效率大功率 LD 制备工艺和生产技术逐渐成熟等条件的支持下，DPL 进入了快速发展阶段，1992 年，报道了半导体激光器阵列侧面泵浦的 Nd:YAG 激光器输出能量为 1 J 的巨脉冲。1994 年，U. J. Greiner 等人用 6 个 10 W 的二极管激光器阵列侧面泵浦 Nd:YAG 棒，得到 14 W 多模激光输出；1995 年，侧面泵浦 Nd:YAG 板条，获得 40 W 单模激光输出，72 W 多模激光输出。同年，侧面泵浦 Nd:YAG 棒，获得 45 W 单模激光输出，300 W 多模激光输出；1996 年，D. Golla 等人将二极管激光器阵列光纤耦合输出后作为泵浦源，端面泵浦 Nd:YAG 棒，最大输出 235 W。1997 年，日本 Mitsubishi Electric 公司的研究人员采用侧面泵浦 Nd:YAG 棒结构，得到了 80 W 单模激光输出；1999 年，该公司改进了泵浦结构，得到了 208 W 的单模激光输出；2004 年，美国劳伦兹利弗莫尔国家实验室采用 LD 泵浦 Nd:GGG 晶体实现 30 kW（150 J/200 Hz）热容运转 DPL 激光输出，目前正在向 100 kW 级以上发展。

半导体激光器的优缺点正好和灯泵固体激光器（图 11.1-2 Nd:YAG 晶体吸收谱与闪光灯光谱和 LD 发射谱）相互优势互补，LD 电激励效率高（超过 60%），寿命很长（超过  $10^5$  小时），输出波长可调（控制量子阱材料组分、厚度以及工作温度等），但单个器件功率低（瓦级），且光束质量很差（发散度约  $40^\circ \times 5^\circ$ ，谱宽约 2 nm），因此用 LD 替代泵浦固体激光的强光灯，使多个 LD 器件对准激光材料的某个吸收带激发（见图 11.1-2）。这就使 DPL 与灯泵固体激光相比泵光产生废热很少，激光器的热畸变大大降低，从而导致光束质量明显提高，而激发效率成量级增加（光-光效率可超过 70%，总体电光效率可高达 28% 以上），DPL 的寿命主要取决于 LD，目前脉冲 LD 寿命约  $10^9$  脉冲，比闪光灯长 100 倍，连续波 LD 寿命  $10^5$  小时量级，比气体放电灯长 1 000 倍，即是说，DPL 的寿命比灯泵固体激光器长 100 ~ 1 000 倍，另外 LD 为小型固态结构，用于泵浦固体激光，使固体激光器实现了全固化，小型化和模块化，其可靠性又比灯泵固体激光器提高约 100 倍。

因此，DPL 集半导体激光和固体激光优势于一身，成为一种高效、高功率、高光束质量、高可靠性、长寿命、小型化、模块化的一类新型激光器，可实现多功能、多样化产品，当前，单台 DPL 已实现输出功率  $\mu\text{W}$  级到 10 kW 级，正在向 100 kW 级超高功率发展；光束质量可近衍射极限，覆盖波长从深紫外到远红外（含变频），在科学研究、产业发展和军事应用各大领域已获或将获更大应用，如图 11.1-3



所示。

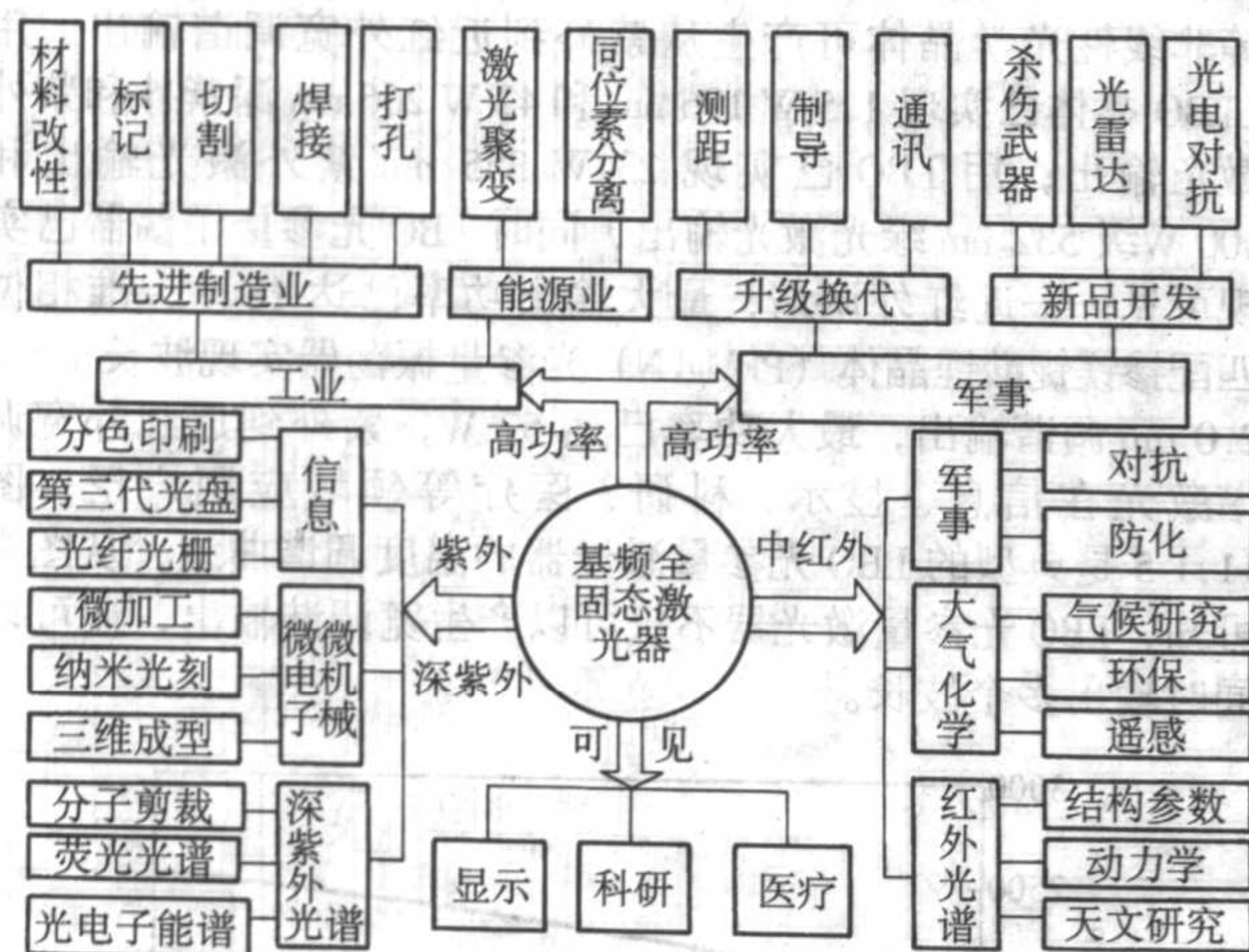


图 11.1-3 DPL 的应用和发展

产生基频全固态激光输出的优良激光介质目前有 Nd:YAG, Yb: YAG, Nd: GGG, Nd: Glass, Nd: YVO<sub>4</sub>, Yb 光纤和 Er 光纤等, 输出波长包括 1  $\mu\text{m}$ 、1.3  $\mu\text{m}$  和 1.5  $\mu\text{m}$  左右, 可产生  $\mu\text{W}$  至 10 kW 级以上的激光输出, 能用于先进制造、能源和军事等领域。其运转方式有传统运转方式和热容运转方式, 其中热容运转是指将固体激光的发射和冷却过程在时间上分开, 这样激光增益介质可以承受更高的温度, 从而能有效地克服激光热效应对功率提高的限制, 改善光束质量, 大大减少散热系统的体积。原理上热容激光可以提供平均功率十千瓦乃至百万瓦的输出, 能适合热容运转典型的几种激光介质的性能比较见表 11.1-2。目前, 从综合因数考虑, GGG 激光晶体具有较好的热容运转特性, 因为它的效率高, 能生长大的晶体, 单位体积能量输出最大, 但是发展新的晶体或者改进已有激光介质的性能仍然是重要的课题, 对 DPL 的发展具有重要作用。

表 11.1-2 几种典型激光介质的性能比较

| 性能指标  | 玻璃     | YAG                  | GGG                    |
|---|--------|----------------------|------------------------|
| 比热容/ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ | 约 0.75 | 0.59                 | 0.38                   |
| 密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$                   | 约 2.6  | 4.56                 | 7.05                   |
| 激射允许温度/K  | 约 100  | 约 90                 | 约 90                   |
| 效率  | 低      | 中                    | 高                      |
| 大尺寸/ $\text{cm}^3$                                  | 易      | $2\times 2\times 25$ | $20\times 20\times 20$ |
| 热膨胀系数/ $10^{-6}\text{K}^{-1}$                       | 10     | 7.5                  | 8                      |
| 热骤冷能力   | 差      | 好                    | 中                      |
| 单位体积能量输出/ $\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$             | ~ 300  | 450                  | 450                    |

激光介质的形状可以是多种多样, 如有圆棒形、板条形、盘片形等, 其特性比较见表 11.1-3, 在热透镜方面, 圆棒形的最强, 盘片最弱; 在热致双折射方面, 圆棒形的最大, 盘片最小; 在模式匹配方面, 圆棒形的在 100 W 内很好, 盘片较好; 在基模填充因子方面, 板条最差, 盘片较好。由此可见, 要输出更大的功率, 盘片形状是一个好的选择, 但在功率要求不高的情况下, 选择圆棒形也是较好的选择, 因为加工、使用等方面比较简单。盘片 DPL 又可以分为三类: 薄盘激光器、有源镜激光器和盘状放大器, 其各种特性和现状见表 11.1-4。

表 11.1-3 各种形状激光介质产生激光的特性

| 激光介质形状  | 圆棒                    | 板条                  | 盘片                 |
|---------|-----------------------|---------------------|--------------------|
| 热透镜效应   | 强 (可双棒补偿)             | 中                   | 弱                  |
| 热致双折射   | 大 (可双棒补偿)             | 小                   | 小                  |
| 模式匹配    | 好 ( $<100\text{ W}$ ) | 差 (较大宽高比)           | 好                  |
| 基模填充因子  | 80%                   | 78% ( $\pi/4$ )     | 95%                |
| 功率及光束质量 | 500 W, $M^2\sim 1.5$  | 3 kW, $M^2\sim 2.4$ | 30 kW, $M^2\sim 4$ |

表 11.1-4 各种盘片激光器和放大器

| 分类      | 薄盘激光器 TDL       | 有源镜激光器 AML          | 盘状放大器 DA       |
|---------|-----------------|---------------------|----------------|
| 英文名称    | Thin Disk Laser | Active Mirror Laser | Disk Amplifier |
| 盘片厚度/mm | 0.2~0.4         | 1~3                 | 10~50          |
| 盘片直径/cm | 0.2~1           | 3~15                | 20~80          |
| 泵浦方式    | 纵向/多通           | 面泵或侧泵               | 面泵             |
| 冷却方式    | 铜热沉、水冷          | 微通道                 | 风冷             |
| 运转方式    | 实时冷却            | 实时冷却                | 热容             |

目前将 Yb 或 Er 离子等掺杂在光纤里做成激光光纤, 用其作为激光介质的激光器叫光纤激光器。1964 年世界上第一代玻璃激光器就是光纤激光器。由于光纤的纤芯很细, 一般的泵浦源 (例如气体放电灯) 很难聚焦到芯部, 所以在以后的 20 余年中光纤激光器没有得到很好的发展。随着半导体激光器泵浦技术的发展, 以及光纤通信蓬勃发展的需要, 1987 年英国南安普顿大学及美国贝尔实验室实验证明了掺铒光纤放大器 (EDFA) 的可行性。它采用半导体激光泵浦掺铒单模光纤对光信号实现放大, 现在这种 EDFA 已经成为光纤通信中不可缺少的重要器件。由于要将半导体激光泵浦入单模光纤的纤芯 (一般直径小于 10  $\mu\text{m}$ ), 要求半导体激光也必须为单模, 这使得单模 EDFA 难以实现高功率, 报道的最高功率仅几百毫瓦。

20 世纪 80 年代末, 英国南安普顿大学的 E. Snitzer 等采用双包层结构光纤, 吸收效率显著增加, 改善泵浦均匀性, 提高了泵浦输入功率和泵浦效率, 从而使得光纤激光器的功率大大提高, 初期的设计是圆形的内包层, 但由于圆形内包层完美的对称性, 使得泵浦吸收效率不高, 90 年代初, 研究人员将内包层设计成矩形, 使激光转换效率提高到 50%, 输出功率达到 5 瓦, 最后又设计出了多种形状的内包层来提高激光转换效率, 如 D 型等。1999 年用四个 45 W 的半导体激光器从两端泵浦, 获得了 110 W 的单模连续激光输出。光纤激光器发展迅速, 与化学激光器比较, 它具有体积小、效率高、寿命长、易在恶劣的环境下工作、可调谐等优点。与其他固态激光器比较, 具有亮度高、效率高、散热方便等优点, 但单根光纤输出高光束质量大功率激光仍是困难的, 需要多路激光相干合成输出超高功率激光。目前传统光纤激光器单根已实现 1 360 W 输出, 光束质量近衍射极限; 10 kW



级多模光纤激光器已有产品。

1991年,英国巴士大学的 Russel 提出了光子晶体光纤(PCF)的概念,PCF与传统光纤相比是多了微结构这一自由度,拓宽了光子晶体光纤激光器的可设计性,可实现更大的单模面积,可以在近紫外到近红外提供全波段单模运转。由于PCF中传输模的结构不像传统光纤那样与芯半径和波长之比有关,而是由其结构决定。因此,在维持光子晶体结构的前提下,只要包层结构合理,是否维持单模运转与光纤的绝对尺寸无关,仅受宏弯曲损耗与微变形限制。考虑这些限制,理论上PCF模场能比传统大模场光纤大3~7倍(对不同波长有不同的倍数)。因此,可有效地用于高功率激光产生和传输,而且具有损耗低、色散低、非线性效应低等优点。2003年已实现260 W连续波单模输出,2004年用约 $1\,000\,\mu\text{m}^2$ 模场的PCF作为放大器实现60 kW峰值功率输出。在考虑了其输出功率将受到光纤材料的损伤阈值,热效应,非线性效应(主要包括受激布里渊散射效应、受激拉曼散射效应、自聚焦和多光子吸收等)等因素的限制之后,单根PCF获得单模近万瓦连续波输出是有可能的,目前已经实现1 530 W激光输出。

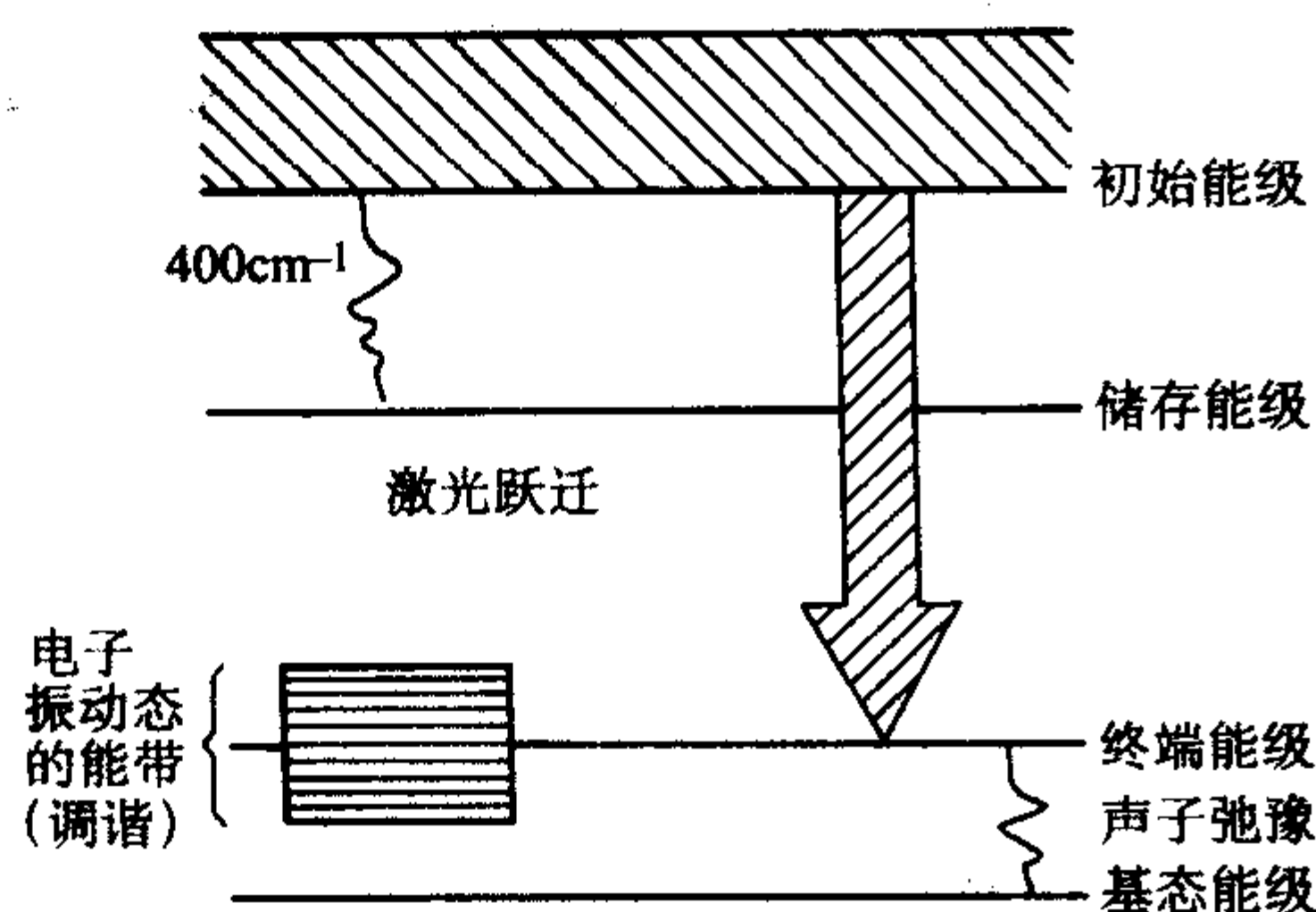


图 11.1-4 终端声子能级激光器能级模型

上述全固态激光器可产生固定波长激光输出,要实现可调谐激光输出目前主要有三个方向:色心激光技术、终端声子激光技术和非线性变频激光技术。色心激光器的激活体是晶体中原子缺陷所形成的色心,晶格与色心相关的电子作用,导致电子能级大大加宽,从而产生可调谐激光辐射。色心激光器利用多种色心已实现紫外到红外室温调谐输出,但色心激光材料存在寿命短、稳定性差等缺点。终端声子激光器的工作原理与固定波长激光器类似,不同的是在于终端声子激光器激活离子电子态和基质材料晶格声子场之间有强耦合使电子跃迁的下能级成了宽能带,这一宽带增益使这类激光器的激光输出可调谐,图 11.1-4 是终端声子激光器能级模型,激光产生过程是光泵将激活离子激发到上电子带,快速无辐射弛豫到电子态的下端(上能级),由于振动弛豫使下能级粒子数快速减少而造成粒子数反转产生宽带增益。经过40多年的研究,已发展出几十种终端声子激光材料,其激光输出覆盖波段主要在近紫外和近红外,输出功率100 W级,例如紫翠宝石激光器、氟铝铈类激光器、镁橄榄石激光器、掺钛蓝宝石激光器等。

基于高综合性能非线性光学晶体和大功率高光束质量DPL的发展,以各种非线性光学效应为原理的高平均功率宽调谐/多波长激光器也逐步发展起来,成为新的一类激光器件,这类新器件调谐宽度大(如用一块BBO晶体即可实现近紫外到红外全波段输出),输出功率高(脉冲峰功率和平均功率),并可同时输出多波长。非线性变频技术包括倍频、和频、差频、参量效应、拉曼效应等,其中非线性光学晶体变频技术发展最快,应用也最广泛。如利用KBBF晶体已实现深紫外激光输出,最短激光波长156 nm,开拓能谱学和深

紫外光谱学研究新领域,同时可成为新一代深紫外光刻的光源和DNA切割“刀”;利用KTP、BBO、LBO、CLBO、CBO等非线性光学晶体可产生从紫外到近红外宽调谐输出,用CLBO晶体已实现1.5 W 196 nm和42 W 266 nm深紫外和紫外激光输出;用LBO已实现23 W 355 nm紫外激光输出和100 W级532 nm绿光激光输出,同时LBO光参量振荡器已实现可见——近红外调谐,最大输出功率已达18 W;准相位匹配掺镁铌酸锂晶体(PPMgLN)光参量振荡器实现波长1.5~2.0  $\mu\text{m}$ 调谐输出,最大功率已达57 W,紫外到近红外宽调谐激光在信息、显示、科研、医疗等领域应用广泛;图 11.1-5 是典型的LBO光参量激光器的温度调谐曲线,从图中可知,LBO光参量激光器不仅可以产生宽调谐输出,还可以同时输出多个波长。

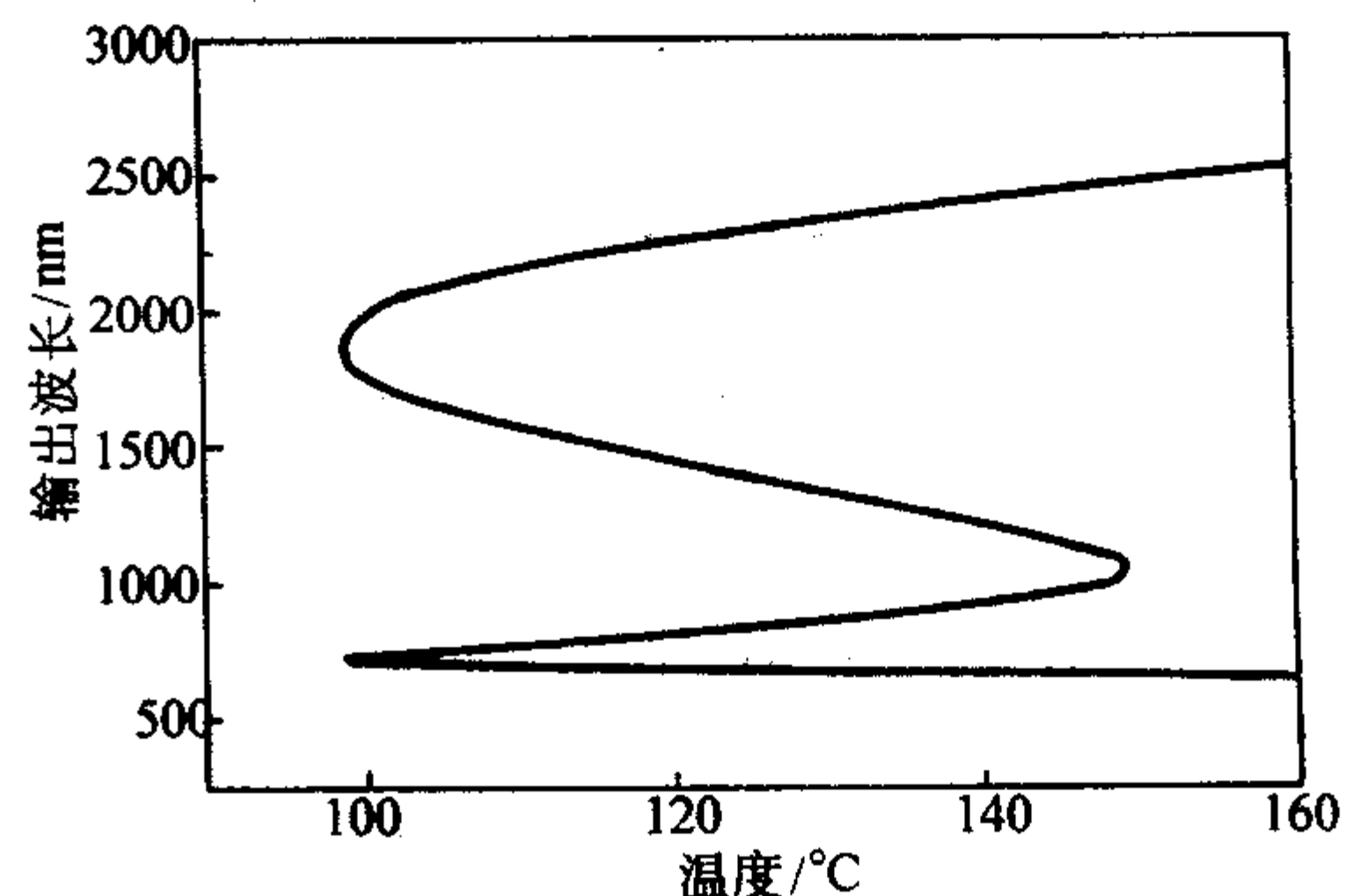


图 11.1-5 LBO 光参量激光器的温度调谐曲线(泵浦波长 532 nm)

由于中红外DPL在军事、大气化学、天文研究等领域应用广泛,因此其研究也颇受重视,如准相位匹配铌酸锂晶体PPLN光参量激光器可输出3~5  $\mu\text{m}$ 的中红外可调谐激光,其典型调谐方式可采用周期调谐,其调谐曲线如图 11.1-6 所示,ZGP晶体光参量激光器可输出4~12  $\mu\text{m}$ 宽调谐范围,输出功率已达22 W。其典型调谐方式是角度调谐,如图 11.1-7 所示。

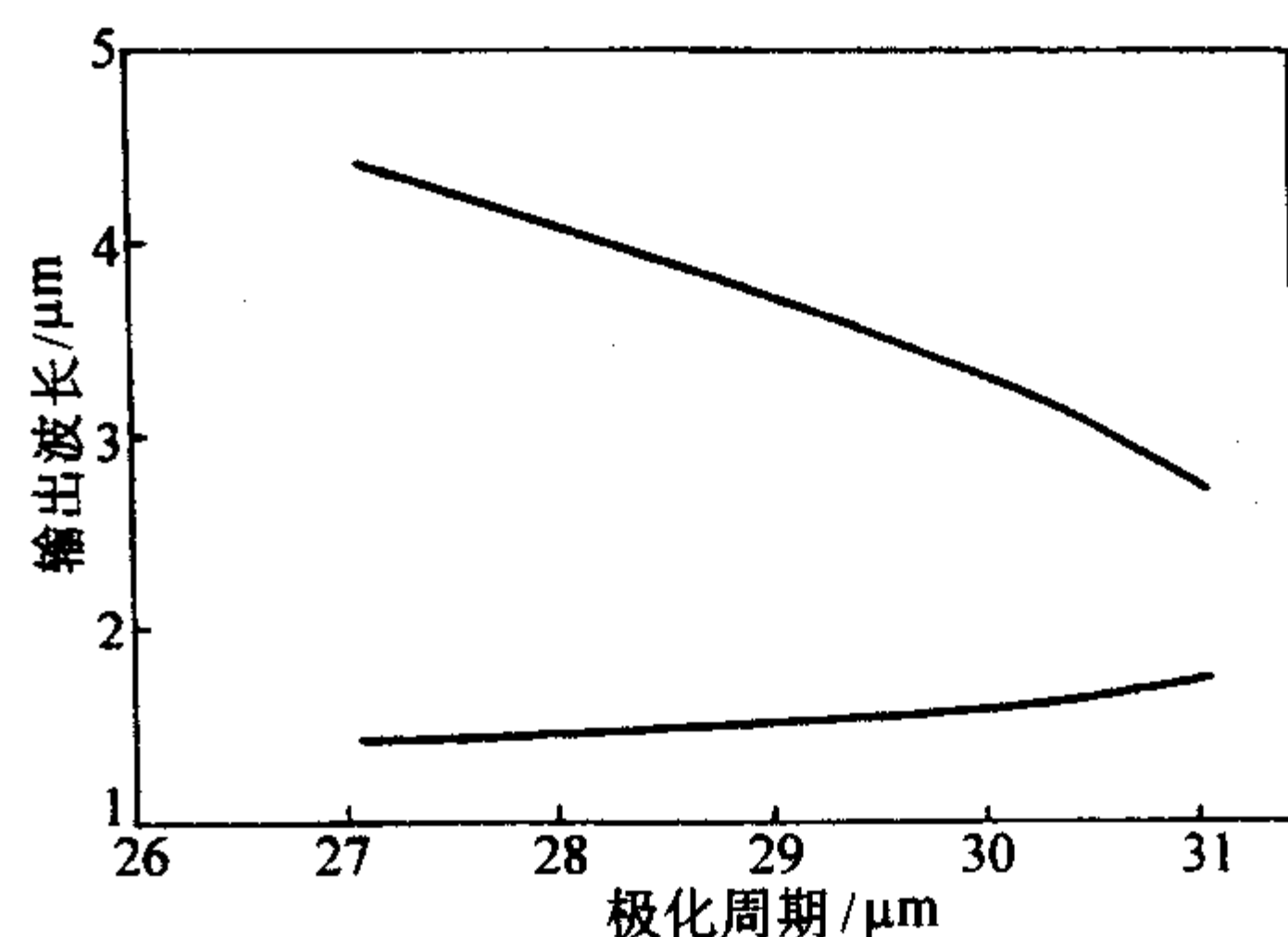


图 11.1-6 PLN 光参量激光器周期调谐曲线(泵浦波长 1 064 nm)

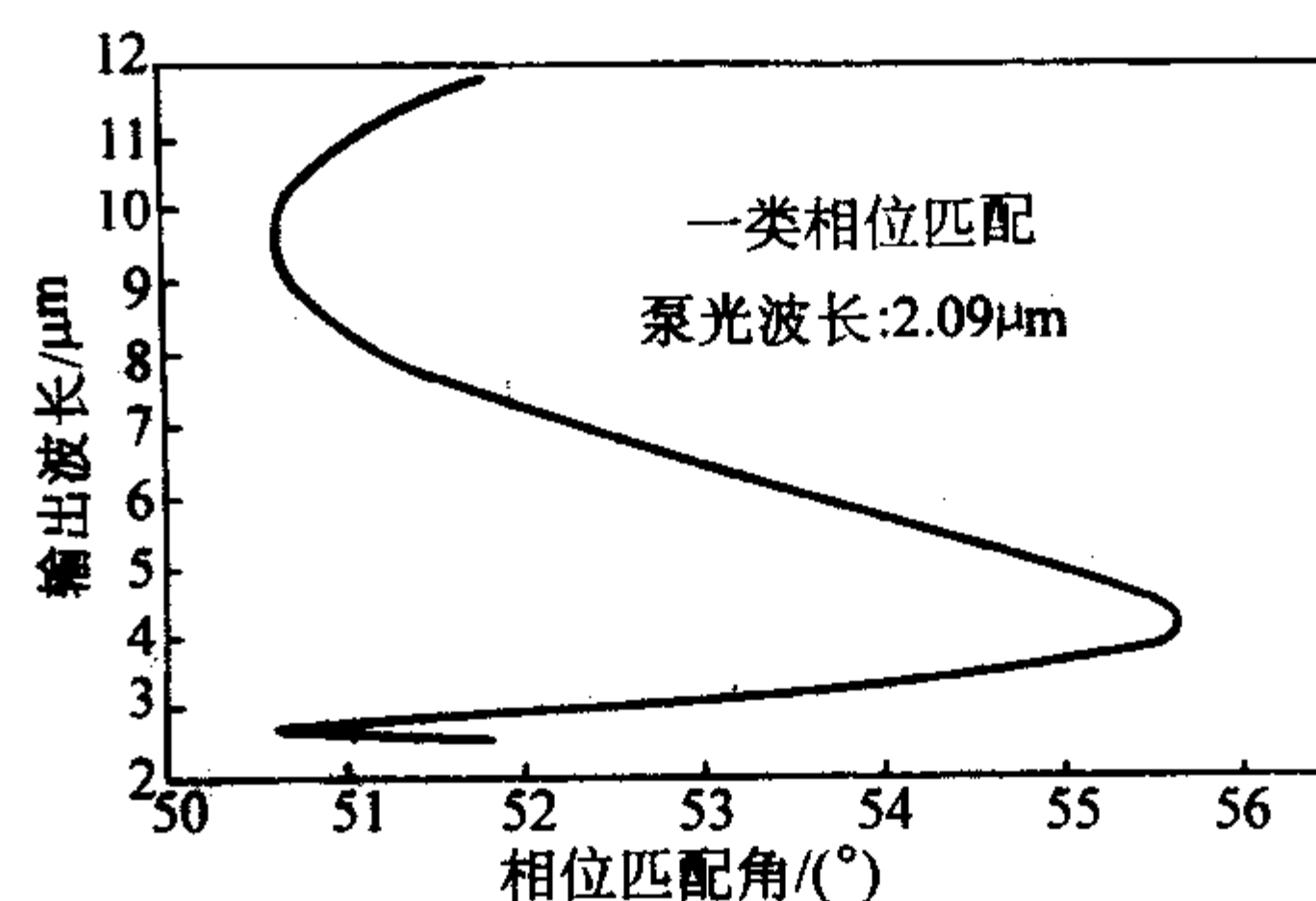


图 11.1-7 ZGP 晶体光参量激光器角度调谐曲线(一类匹配)

对于光纤激光器来说,新型非线性PCF和新型非线性晶



体(如PPLN)的应用也极大地拓展了光纤激光的频率范围,如利用PPLN已实现了约为 $1.55\text{ }\mu\text{m}$ 波长光纤激光的倍频和可调谐光参量产生,且脉冲短至 $55\text{ fs}$ 。目前光纤激光波段可覆盖可见光至红外区域。

在全固态激光器产生超短脉冲激光方面,目前有掺钛蓝宝石Ti:S, Nd:玻璃,光纤和新晶体等。利用Ti:S已实现 $100\text{ TW}$ 峰值功率激光输出,脉冲短至亚飞秒,这将对生物化学、学科发展等方面起重要推动作用。利用掺铒光纤激光器已直接产生飞秒脉冲最短 $85\text{ fs}$ ;利用掺镱光纤直接产生飞秒脉冲最短 $36\text{ fs}$ ;飞秒掺镱光纤振荡器直接产生单脉冲能量达 $5\text{ nJ}$ (脉宽 $50\text{ fs}$ );同时利用光子晶体光纤(PCF)进行腔内色散补偿也已实现 $1.1\text{ }\mu\text{m}$ 波长 $100\text{ fs}$ ,  $1.07\text{ }\mu\text{m}$ 波长 $20\text{ fs}$ 脉冲输出,用PCF对钛宝石激光器脉宽的压缩已获得 $5.5\text{ fs}$ 脉冲输出。在利用光纤放大飞秒激光脉冲方面:采用双包层掺镱光纤和啁啾脉冲放大(CPA)技术,已实现 $76\text{ W}$ ( $75\text{ MHz}$ )的平均功率输出,脉宽 $400\text{ fs}$ ;采用掺镱大模场PCF和空芯光子带隙光纤实现了全光纤飞秒CPA放大和压缩,压缩后脉宽为 $100\text{ fs}$ ;采用空芯光子带隙光纤也已实现了掺铒光纤的超短脉冲CPA放大,压缩后脉宽 $1.1\text{ ps}$ 。另外,一些新晶体也被研发用于产生超短脉冲激光,如Yb:YVO<sub>4</sub>等晶体。

此外,还有一类激光器是采用复合功能激光材料(如自倍频、自调Q激光材料等)作为激光介质,这类激光器兼有激光产生、变频或调制等功能,这种新型激光器将使当前的中小型全固态激光器实现整体化、多功能化,即一台多功能激光器仅一块晶体构成,将为信息、军事、高技术研究等领域提供新一代相干光源。

DPL的众多优越性和广阔用途使其成为激光领域的研究热点和前沿研究方向,并得到了各国的高度重视和支持,它涉及从材料到器件等多种关键技术的发展,其DPL系统集成如图11.1-8所示:包括固体激光泵浦源LD、激光材料(晶体、陶瓷、光纤、玻璃等)、非线性光学晶体、DPL激光技术与器件等。材料技术的进步对DPL的发展和应用有极其

重要的作用,对LD泵浦源的研究主要是大功率半导体量子阱材料研究、激光泵浦模块及其批量生产技术开发,特别是高效率、高亮度、低成本、标准化的LD泵浦源及相关材料。

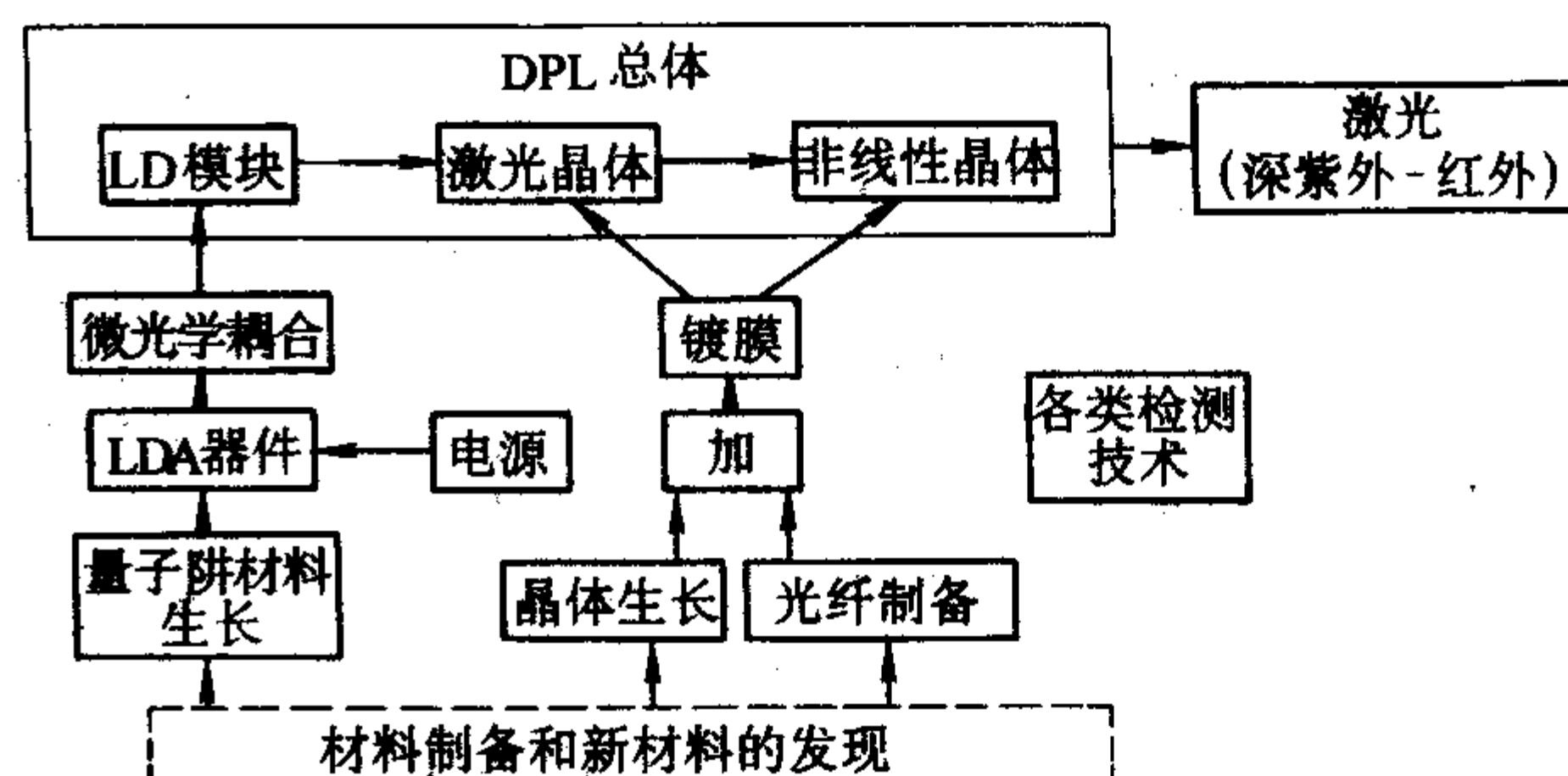


图 11.1-8 DPL 系统集成

激光材料和非线性光学材料作为DPL激光载体,将在物质基础层面上决定激光输出诸多性能,如波长、运转形式、复合功能等。对激光晶体和材料来说,需要发展大尺寸、高储能、高热光性能激光晶体和材料用于超高/高平均功率DPL,可用于军事、核聚变点火等战略领域,同时向新型陶瓷激光材料、热容激光材料和新型可见光激光材料方向发展;由于先进微型亚纳秒脉冲DPL发展需要,需开展复合功能激光材料研究,用于产生高稳定性、高可靠性、功能灵活的DPL,如发展自倍频激光晶体、自调Q激光晶体等复合功能激光材料。对于光纤激光材料,需发展低损耗、高增益、高损伤阈值、高均匀性的光纤材料,适合于单根光纤产生kW级单模激光输出和便于向相干合成以及光纤激光可调谐方向发展。基于高平均功率宽调谐DPL发展需要,应开展新型非线性光学晶体和高光损伤阈值、高光学质量、低吸收、紫外/可见/红外/中红外非线性光学晶体以及大尺寸、高光学质量准相位匹配非线性光学晶体等,以保证激光变频优良介质。

编写:许祖贻(中国科学院物理研究所)  
彭钦军(中国科学院物理研究所)



## 第2章 激光光纤的材料及其制备

光纤激光器是当前激光技术研究领域中的前沿课题，它的研究与应用亦日趋活跃，其应用领域也已从目前最为成熟的光纤通信网络方面迅速地与其他更为广阔的激光应用领域扩展，例如：金属和非金属材料的加工与处理；激光雕刻和激光产品打标；激光焊接，焊缝清理，精密打孔；激光检测和测量激光图形艺术成像；激光雷达系统，传感技术和空间、海洋技术、污染控制和激光医学等等。目前用于激光产生、传输与变换光纤也存在多种，如用于高功率激光产生和放大的传统稀土离子掺杂双包层光纤和掺镱双包层光子晶体光纤；可产生可见激光的塑料光纤；用于高功率传输用的空气芯光子带隙光纤和大模场超低水峰光纤；用于超连续谱产生的非线性光纤等。

光纤的基本结构是两层圆柱状媒质，内层为纤芯，外层为包层，纤芯的折射率比包层的折射率稍大。当满足一定的人射条件时，光波就能沿着纤芯向前传播。图 11.2-1 为单根光纤结构示意图。实际的光纤在包层外面还有一层保护层，其用途是保护光纤免受环境污染和机械损伤。有的光纤还有更复杂的结构，以满足使用中不同的要求。光波在光纤中传输时，由于纤芯边界的限制，其电磁场解是不连续的。这种不连续的场解称为模式。

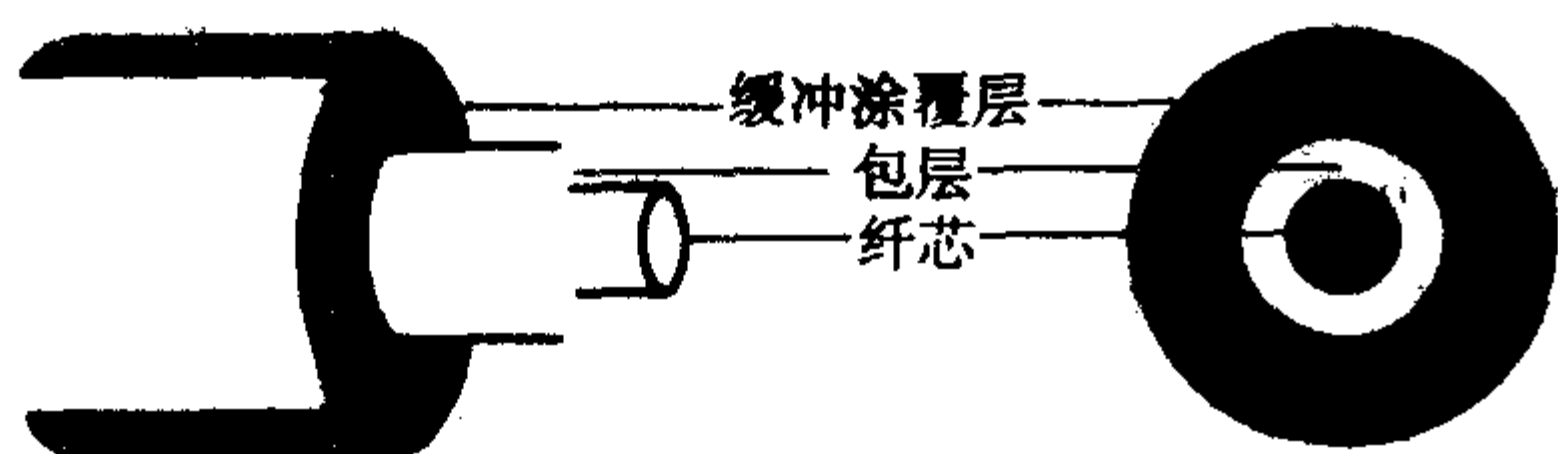


图 11.2-1 单根光纤

### 1 光纤的分类

光纤分类的方法有多种。按传输的模式数量可分为单模光纤和多模光纤：只能传输一种模式的光纤称为单模光纤，

能同时传输多种模式的光纤称为多模光纤。单模光纤和多模光纤的主要差别是纤芯的尺寸和纤芯—包层的折射率差值。多模光纤的纤芯直径大 ( $2a = 50 \sim 500 \mu\text{m}$ )，芯—皮折射率差大 [ $\Delta = (n_1 - n_2) / n_1 = 0.01 \sim 0.02$ ]；单模光纤纤芯直径小 ( $2a = 2 \sim 12 \mu\text{m}$ )，芯—皮折射率差也小 ( $\Delta = 0.0005 \sim 0.01$ )。

按纤芯折射率分布的方式可分为阶跃折射率光纤和梯度折射率光纤。前者纤芯折射率是均匀的，在纤芯和包层的分界面处，折射率发生突变（或阶跃）；后者折射率是按一定的函数关系随光纤中心径向距离而变化。图 11.2-2 给出了这两类光纤的示意图，图 11.2-2a 和图 11.2-2b 分别是多模阶跃和梯度折射率光纤，图 11.2-2c 是单模阶跃折射率光纤。

按传输的偏振态，单模光纤又可进一步分为非偏振保持光纤（简称非保偏光纤）和偏振保持光纤（简称保偏光纤）。其差别是前者不能传输偏振光，而后者可以。保偏光纤又可再分为单偏振光纤、高双折射光纤、低双折射光纤和圆偏振光纤 4 种。只能传输一种偏振模式的光纤称为单偏振光纤；只能传输两正交偏振模式、且其传播速度相差很大者为高双折射光纤；而其传播速度近于相等为低双折射光纤；能传输圆偏振光的则称为圆双折射光纤。

按制造光纤的材料分，有：①高纯度熔石英光纤，其特点是材料的光传输损耗低，有的波长可低到 0.2 dB/km，一般均小于 1 dB/km；②多组分玻璃纤维，其特点是芯—皮折射率可在较大范围内变化，因而有利于制造大数值孔径的光纤，但材料传输损耗大，在可见光波段一般为 1 dB/m；③塑料光纤，其特点是成本低，缺点是材料损耗大，温度性能较差；④红外光纤，其特点是可透过近红外（1~5  $\mu\text{m}$ ）或中红外（约为 10  $\mu\text{m}$ ）的光波；⑤液芯光纤，特点是纤芯为液体，因而可满足特殊需要；⑥单晶光纤，特点是纤芯为单晶，如红宝石光纤，可用于制造各种有源和无源光纤器件。

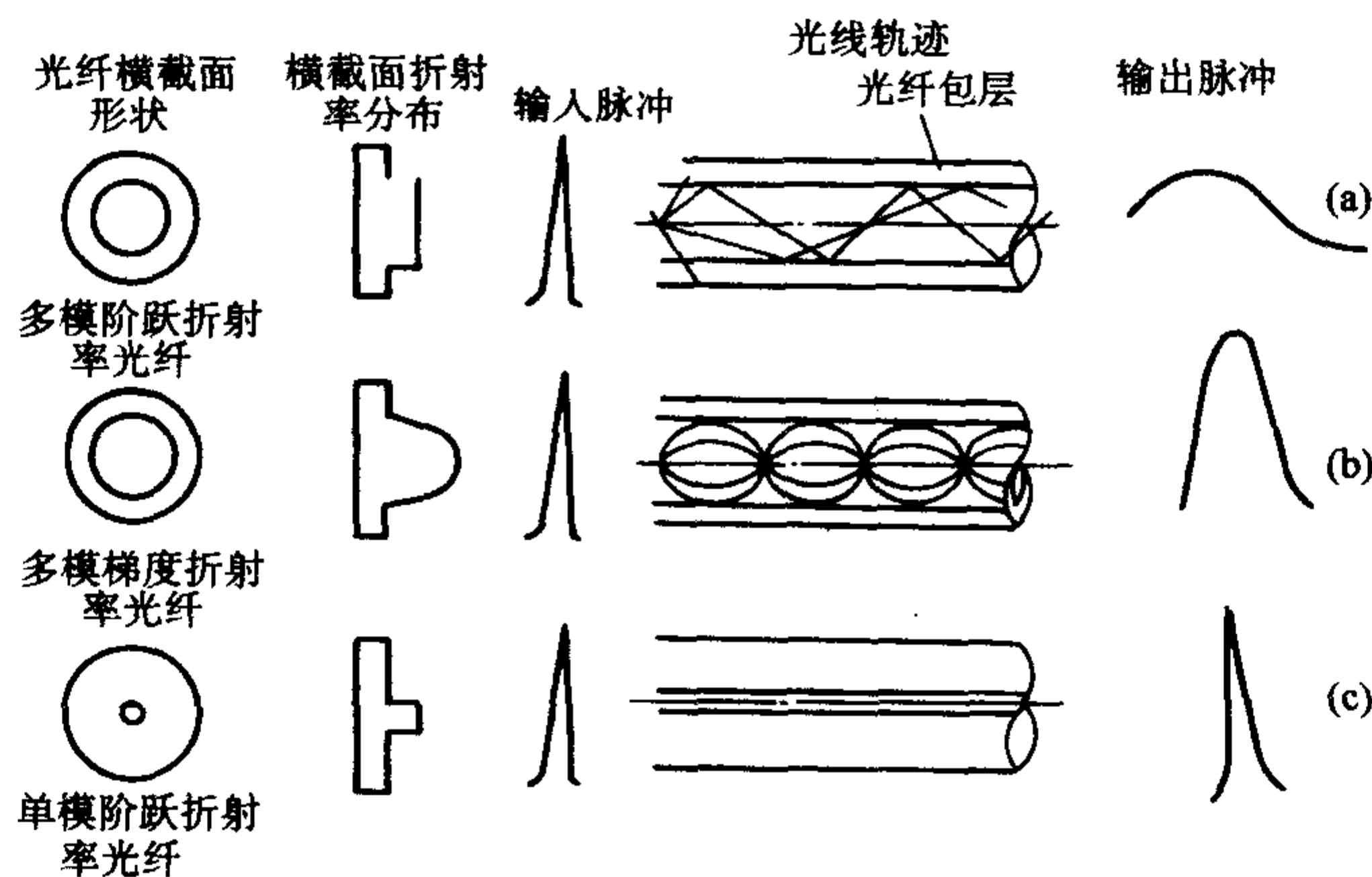


图 11.2-2 单模和多模光纤结构示意图

单模光纤的基本参数如下。

(1) 几何尺寸

不同种类光纤，其传输性能要求不同，故影响其传输性能的尺寸不尽相同。

(2) 截面形状误差

1) 包层不圆度

$$N = \frac{d_{\max} - d_{\min}}{1/2 (d_{\max} + d_{\min})} \leq 2\% \quad (11.2-1)$$

2) 同心度误差：纤芯与包层的轴线偏离量  $C \leq 1 \mu\text{m}$

(3) 相对折射率差

由于实际光纤芯层与包层的折射率相差并不大，所以



$$\Delta = \frac{n_1^2 - n_2^2}{2n_1^2} = \frac{(n_1 + n_2)(n_1 - n_2)}{2n_1^2} \approx \frac{n_1 - n_2}{n_1} \quad (11.2-2)$$

#### (4) 数值孔径

$$NA = \sin\theta_0 = n_1 \cos\theta_0 = n_1 \sqrt{2\Delta} = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \quad (11.2-3)$$

入射到光纤端面的光并不能全部被光纤所传输,只是在某个角度范围内的入射光才可以。这个角度就称为光纤的数值孔径。光纤的数值孔径大些对于光纤的对接是有利的。数值孔径 NA 值的大小,从几何上表示光纤接收光线满足全反射传导的能力,如图 11.2-3 所示。NA 值对光源与光纤的耦合、光纤间的光耦合有重要影响。

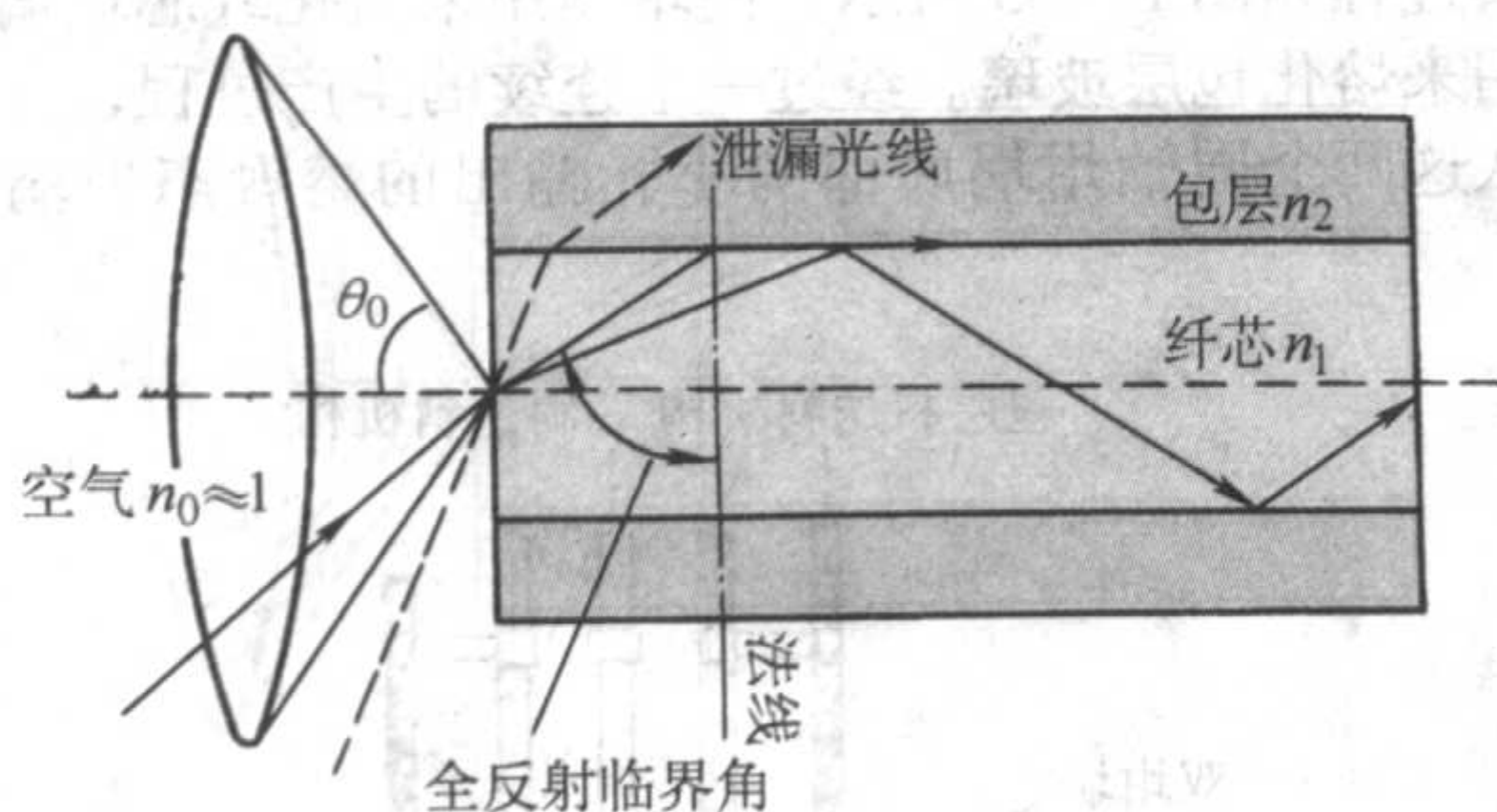


图 11.2-3 光纤的导光机理

#### (5) 模场直径

单模光纤的模场直径是一个重要的参数,它与单模光纤的损耗、色散特性都有关。单模光纤中只有基模传播。基模的场分布是高斯型的,即轴线处光场强度最大,离轴  $r$  处的电场强度  $E(r)$  与  $r$  成反比。模场直径的物理定义是  $E(r) = \frac{1}{e} E_0$  时的  $2r$  值,也就是通常说的光斑尺寸。ITU-T 建议的模场直径的测量定义为

$$d = \frac{2}{\pi} \left[ \frac{\int_0^\infty F^2(q) q^2 dq}{\int_0^\infty F(q) q dq} \right]^{-1/2} \quad (11.2-4)$$

式中,  $F(q)$  为基模的远场强度分布,而  $q = \frac{\sin\theta}{\lambda}$ ;  $\lambda$  为波长;  $\theta$  为远场角。

同一根光纤在不同光波长下会测得不同模场直径值。

模场直径的大小与光纤的连接损耗、弯曲敏感性有密切关系。

#### (6) 归一化频率与截止波长

截止波长是评定单模光纤传导模式的一个重要参数。若工作波长大于光纤截止波长,光纤就是单模工作的。下式给出了光纤的归一化频率

$$v = \frac{\pi}{\lambda} (N_{\max} + 1) = \frac{2\pi a}{\lambda} \sqrt{n_1^2 - n_2^2} = \frac{2\pi a}{\lambda} gNA \quad (11.2-5)$$

式中,  $\lambda$  为工作波长,由此可以导出光纤的截止波长

$$\lambda_c = \frac{2\pi a n_1}{v_c} \sqrt{2\Delta} = \frac{2\pi a}{v_c} gNA \quad (11.2-6)$$

对于理想的阶跃单模光纤,取  $v_c = 2.40483$ ,按照此式,可以通过测量折射率分布或者数值孔径,计算出  $\lambda_c$  而实际光纤的截止波长除了与光纤的纤芯折射率,纤芯半径和折射率差有关外,还与光纤的传播特性有关,也就是说式(11.2-6)给出的只是光纤的理论截止波长,或者说  $\lambda_c$  只是光纤长度趋于零(排除传输特性的影响)时的截止波长。

## 2 光纤材料要求

作为光纤的候选材料,必须满足一系列的要求,例如:

① 这种材料必须能拉制成沿长度方向均匀分布的具有明显纤芯—包层结构的很长、很细、可卷绕的纤维,且纤芯

折射率与包层折射率仅有稍许差异。

② 这种材料必须对特定的光波长是透明的,以便光纤可以有效地导光。

③ 能经受住所需要的工作环境。

可以满足上述要求的材料有玻璃和塑料。多年以来,石英玻璃和某些塑料被认为是制造光纤的最佳材料,尽管制造低损耗通信光纤需要特种玻璃和塑料。在可见区 ( $0.4 \sim 0.7 \mu\text{m}$ ) 和近红外区 ( $0.7 \sim 2 \mu\text{m}$ ) 的有限波长范围内,这些材料几乎是透明的。玻璃光纤的透明窗口为  $1.2 \sim 1.7 \mu\text{m}$ ,但它们不能用于其他波长。塑料光纤在  $0.65 \mu\text{m}$  处有一个透明窗口,而且对其他可见光的透明性也比较好。如果要传输  $2 \mu\text{m}$  以上波长的信号,就需要采用特殊的聚合物光纤或氟化物光纤;塑料光纤由于损耗较大,不能用于长途传输,但如果要用于几百米以内的短距离传输和一些恶劣环境中,塑料光纤因其机械强度大,比起玻璃纤维将更具有优势。

## 3 多组分光学玻璃光纤及其制备方法

光学玻璃由氧化物、硫化物、硒化物等经高温熔融制成。最后形成的材料是通过分子网格随机连接而成,而不是像晶体材料那样具有很好的、可预知的有序结构。这种无序结构导致玻璃材料没有预知的、完全确定的熔点。当玻璃材料从室温加热到好几百摄氏度时都保持为坚硬的固体形态,如果温度进一步升高,则玻璃将逐渐变软,当温度很高时玻璃就成为一种黏稠的液体。“熔融温度”这个术语常用于玻璃的制造,这个术语仅指玻璃成为具有充分流动性的物质所要达到的一个温度范围。

大部分光学玻璃的折射率在  $1.44 \sim 1.8$  之间。简单的玻璃包层光纤是通过将低折射率玻璃管塌陷到高折射率棒上制成的。为了制造极端透明的玻璃,要从获得极纯的二氧化硅等原材料入手,因为这种材料实际上在可见光到  $1.6 \mu\text{m}$  的近红外波长范围内没有吸收。一些杂质,如铁、铜、钴、镍、镁和铬,能吸收  $0.6 \sim 1.6 \mu\text{m}$  的光,而这些杂质在玻璃生产所用的原料和生产过程中极易引入,造成多组分玻璃光纤的损耗高达  $1 \text{ dB/m}$  或  $1000 \text{ dB/km}$ ,限制了多组分玻璃光纤的激光传输性能,因此必须将这些杂质含量降至  $0.001 \times 10^{-6}$  的水平。

### 3.1 氟化物玻璃光纤

氟化物玻璃光纤是当前研究最多的超低损耗远红外光纤,1975年 Rennes55 大学的研究人员发现氟化物玻璃在光波频谱的中段直到红外波段 ( $0.2 \sim 8 \mu\text{m}$ ) 有极低的传输损耗,其最低损耗窗口在  $2.55 \mu\text{m}$  附近  $1 \times 10^{-3} \text{ dB/km}$ ,无中继距离可达到  $1 \times 10^5 \text{ km}$  以上。氟化物玻璃是卤化物玻璃家族中的一员,卤化物中的负离子来自于元素周期表中的第 VII 组元素,例如氟、氯、溴、碘。

研究人员对这类材料的注意力主要集中于重金属氟化物玻璃,这种玻璃以  $\text{ZrF}_4$  作为主要成分并构成玻璃网格框架。还有另外几种成分需要添加进去,以便使玻璃的晶化过程有适度的阻力。例如 ZBLAN 氟化物玻璃(其主要成分  $54\% \text{ ZrF}_4$ 、 $20\% \text{ BaF}_2$ 、 $4.5\% \text{ LaF}_3$ 、 $3.5\% \text{ AlF}_3$  和  $18\% \text{ NaF}$ ),这种玻璃可以构成玻璃光纤的纤芯;为了得到有较低折射率的玻璃,只需部分地将  $\text{ZrF}_4$  替换为  $\text{HfF}_4$ ,即可得到 ZHBLAN 包层。

尽管这类玻璃具有低至  $0.01 \sim 0.001 \text{ dB/km}$  的极低损耗,但要制备这类玻璃的长纤维却十分困难。首先,要达到如此低的损耗,必须使用超纯材料;其次,氟化物玻璃是一种易于失去透明特性的材料。在光纤制造方法中必须考虑这些问题,以防止微晶化结构的形成,这样的结构会导致强烈的散射损耗;另外,氟化物光纤易受潮气的影响,因此应在低



湿度条件下保存和使用。由于氟光纤具有一些比较可取的光学特性,因此能用在某些掺铒光纤放大器中。但是,由于氟光纤的折射率高于2,因此端面反射比较严重。

### 3.2 硫属化合物玻璃光纤

硫化物玻璃光纤具有较宽的红外透明区域(1.2~12  $\mu\text{m}$ ),有利于多信道复用,其温度对损耗的影响较小,其损耗水平在6  $\mu\text{m}$ 波长处为0.2 dB/km,是非常有前途的光纤。

硫属化合物玻璃以其很高的光学非线性及很长的互作用长度而成为全光交换、光纤激光器等应用领域的候选材料之一。这类玻璃至少含有一种硫属元素(S、Se或者Te),同时还含有诸如P、I、Cl、B、Cd、Ba、Si或Tl等元素中的一种,以便改善其热特性、化学特性及光学特性。在所有的硫属化合物玻璃中, $\text{As}_2\text{S}_3$ 是人们最为熟知的材料。利用 $\text{As}_{40}\text{S}_{58}\text{Se}_2$ 作为纤芯材料并用 $\text{As}_2\text{S}_3$ 作为包层材料的光纤已经制作出来,这类玻璃材料的典型损耗值在1 dB/m左右。用硫化物玻璃光纤制作的非线性器件,由于具有很大的非线性系数,用它可以有效地提高光开关的速率,使开关速率达到数百Gb/s以上。

多组分玻璃光纤的制造主要是通过熔融的光学玻璃直接拉制的方法制造,包括管棒法、双坩埚法和相分离法等。

1) 管棒法 管棒法是第一种制造玻璃包层光纤方法,也是最简单的方法,即将具有较高折射率的超纯玻璃芯棒插入作为包层用的较低折射率的玻璃管中,将它们加热,使二者熔合在一起成为预制棒:然后将此棒(预制棒)的一端加热熔融,从底端就能拉出细纤维。这一过程如图11.2-4所示,这种方法能用于生产大芯径阶跃折射率多模光纤。

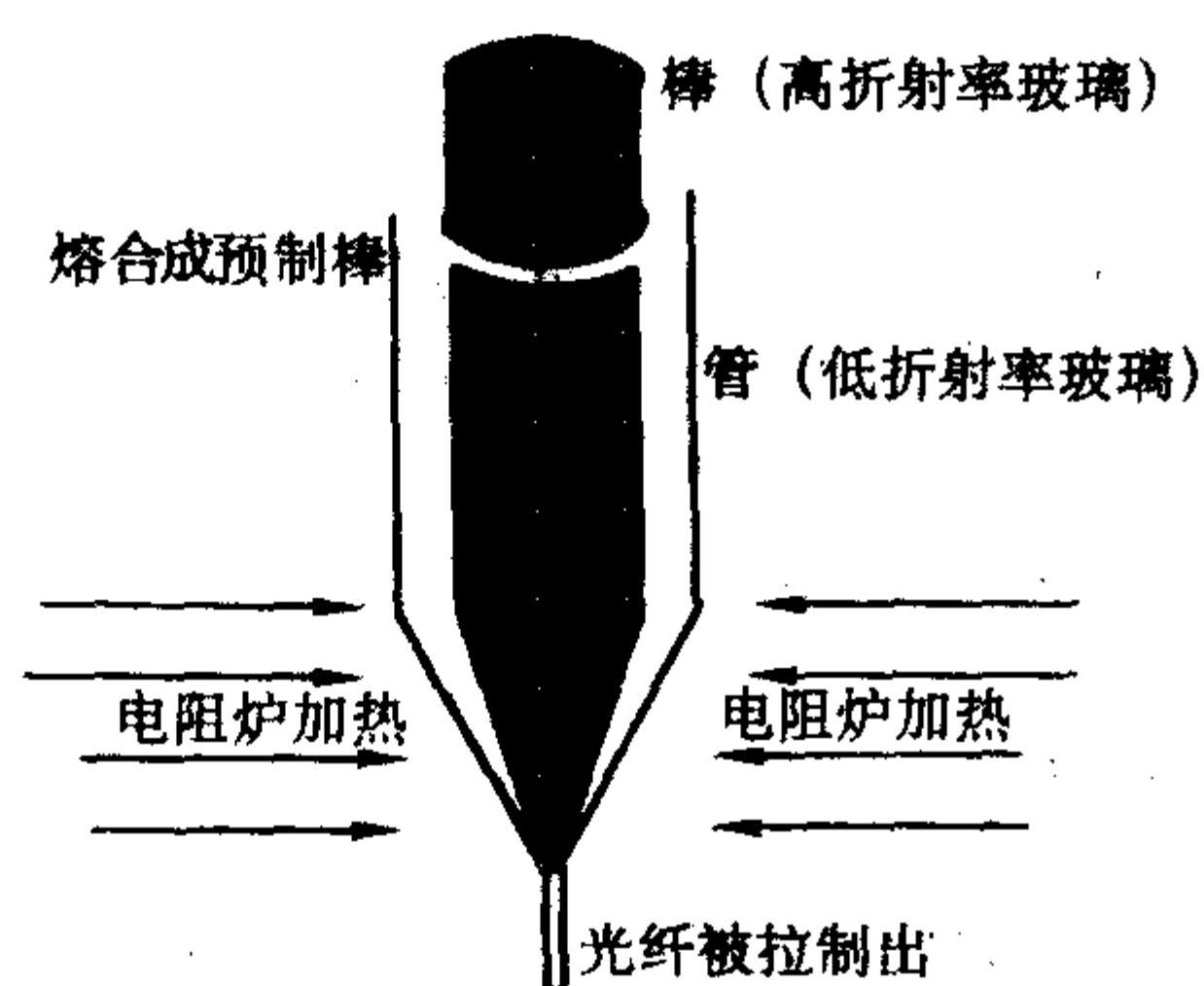


图 11.2-4 管棒法光纤拉制

一根大芯径阶跃折射率光纤的直径通常为400  $\mu\text{m}$ ~1 mm,能将激光束从光源传送到目标物体或者工业加工件上。采用大芯径有两个目的:一方面,大芯径光纤收集光功率的效率比小芯径光纤更高;另一方面,激光功率在端面的分布区域更大,在光纤中穿过的空间也更多。这都是非常重要的,因为光在光纤表面和内部都不可避免地要损失掉一部分。假如光束聚焦后汇聚在光纤中,其功率密度(单位面积上的功率)可能会达到材料的损伤阈值,从而造成光纤损伤。

大芯径阶跃折射率光纤用于传送激光能量。

2) 双坩埚法 为了避免管棒法界面杂质所带来的光纤衰减过大的影响,人们采用芯玻璃和包层玻璃一起熔化成熔融状态直接拉制成光纤的方法,这种方法由于芯料和包层料是在两个不同的坩埚中熔化被称为双坩埚法。这种方法主要用于生产多组分玻璃光纤,如铅硅酸盐玻璃光纤、碱硼硅酸盐光纤,其过程为:利用一对底部开有小孔的嵌套的坩埚,从坩埚顶部加料(未加工的玻璃),纤芯玻璃和包层玻璃分别加到里面的和外面的坩埚内。从坩埚底部就可以连续地拉

制出光纤,包层玻璃覆盖在从里面的坩埚流出的纤芯玻璃的表面上。通过芯玻璃和包层玻璃之间的离子交换或扩散可用于生产梯度折射率光纤。由于坩埚内壁难以保持绝对干净,使过渡金属杂质很容易进入光纤,使光纤损耗增加,因此这种双坩埚工艺今天已非常少见,且只能与一些特殊材料结合使用。

石英光纤、硫属化合物光纤和卤化物玻璃光纤都可以通过直接熔化双坩埚法制造。在这种方法中,首先通过熔化含有合适玻璃成分的纯净粉末,分别制成纤芯材料玻璃棒和包层材料玻璃棒。然后将这些玻璃棒作为两个同轴坩埚的坯料,其过程如图11.2-5所示。内坩埚用来熔化纤芯玻璃,外坩埚用来熔化包层玻璃。经过一个连续的生产过程,光纤则通过从这两个同轴坩埚底部的小孔输出的熔融态玻璃拉丝而成。

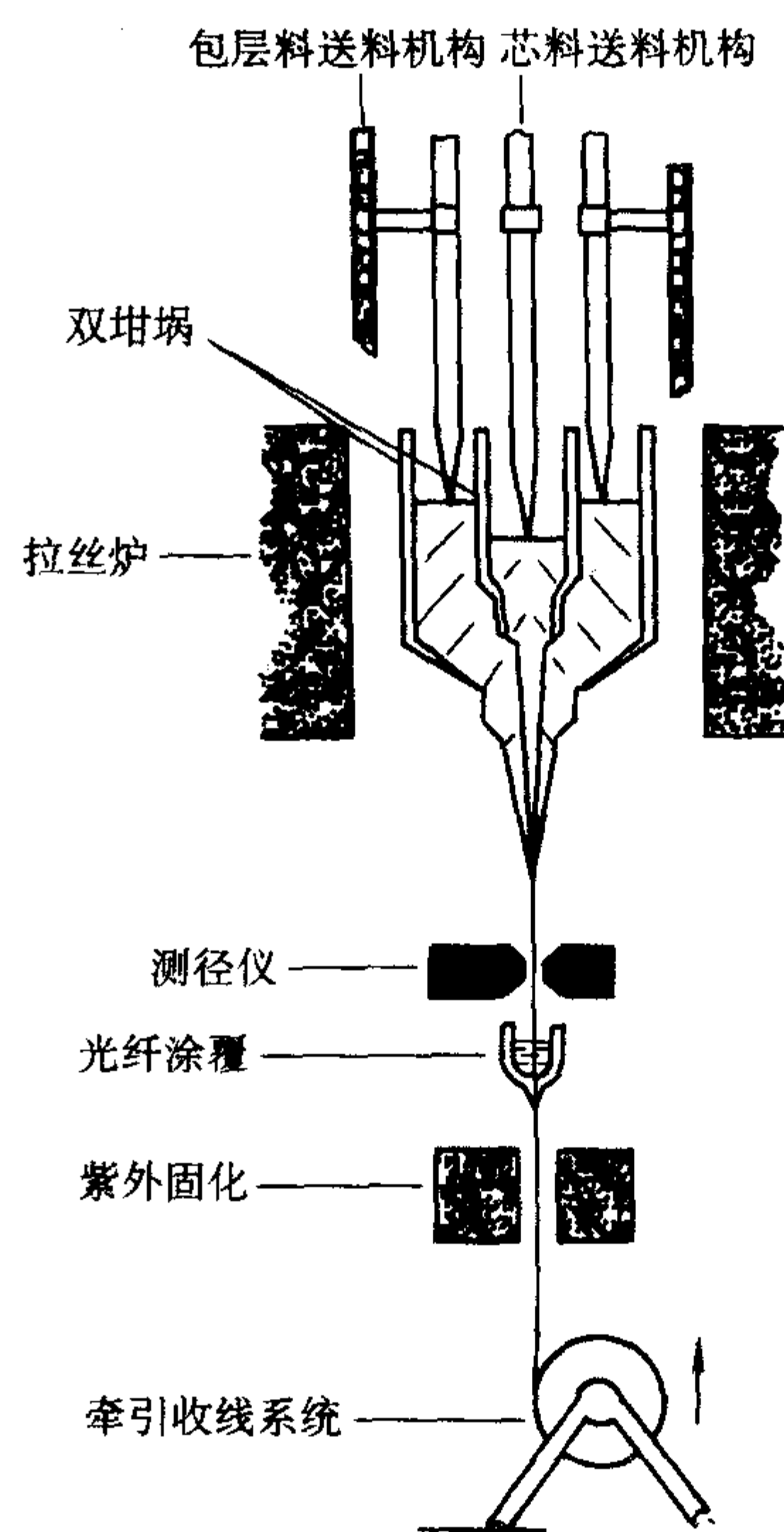


图 11.2-5 利用双坩埚法从熔融玻璃拉制光纤示意图

虽然这种方法有连续制造的优点,但在熔化的过程中必须非常小心地避免引入杂质。主要的杂质来源是加热炉物质和坩埚自身。在准备玻璃坯料棒时,一般采用石英坩埚,而加热炉中的同轴坩埚一般由铂金制成。

3) 相分离法 这种方法过程如下:第一步在1200℃左右进行钠硼硅酸盐玻璃的熔制;第二步使熔制好的钠硼硅酸盐玻璃在600℃左右保温数小时,使玻璃中的钠硼玻璃相与二氧化硅玻璃相发生分离,Fe/Cu等过渡金属离子聚集在钠硼玻璃相中;第三步,把该玻璃浸泡在酸溶液中进行酸洗,钠硼玻璃相溶于酸从主体玻璃中分离出来,分离后形成疏松多孔的纯二氧化硅玻璃相结构构成预制棒的包层;利用这种生产的光纤在850 nm波长的损耗为10~50 dB/km。

## 4 低水峰石英光纤

光纤耦合输出的高功率激光器在工业上有很好的利用前景。如作为核反应堆辐射物拆除,可利用几十米或百米耦合光纤远距离作业。可以用于隧道爆破的定向打洞。

碘激光器(coil)作为高功率激光器,一方面是由于coil的波长(1.315  $\mu\text{m}$ ),接近石英光纤的最小损耗,特别适合在光纤中传输,有可能实现光导纤维的高功率低损耗长距



离传输；另一方面 coil 可以实现很好的光束质量适合光纤的耦合需要，这样就为工业 coil 激光器的应用奠定了良好的基础。对于传输光纤上千米的氧碘激光器，主要有两大应用。

1) 水下沼气水合物的激发分解。一般传输需要超过 1 km 传输距离。

2) 应用于石油天气钻探，由于其深度一般超过 2 km，要求光纤低损耗超过 2 km。

要传输千瓦，甚至万瓦的功率，光纤纤芯就要有能力承受如此高的功率密度。石英的高功率损伤阈值约为  $20 \text{ W}/\mu\text{m}^2$ ，保守估计石英光纤损伤阈值为  $1 \text{ W}/\mu\text{m}^2$ 。要实现万瓦输出，光纤纤芯直径约为  $110 \mu\text{m}$ ，实际选用纤芯直径往往大于此值。单模光纤由于纤芯小于  $10 \mu\text{m}$ ，不适合高功率传输。

而作为高功率激光器的耦合传输光纤要考虑以下因素：

- 1) 纤芯的散射和吸收；
- 2) 包层和涂覆层吸收；
- 3) 光纤宏弯曲损耗；
- 4) 光纤纤芯和包层间的微弯曲损耗；
- 5) OH 基浓度非常低， $\text{OH}^{-1}$  394 nm 的吸收损耗。

因此要求：过渡金属离子杂质 ( $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{V}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}$  等) 小于  $1 \times 10^{-9}$ ；羟基离子 ( $\text{OH}^{-}$ ) 小于  $10 \times 10^{-9}$ ；然而普通的光纤生产方法所生产的光纤杂质含量都在  $1 \times 10^{-6}$  以上，因此需要采用化学气相沉积法 (CVD)，该方法为现代商用光纤所普遍采用的简单有效的方法。其杂质的去除是通过化学蒸汽压的原理实现的。

当液体处于外界环境中时，会部分蒸发成气态以维持液体表面的常压，称为蒸汽压  $P_v$ 。如果外界气压  $P$  和液体表面蒸汽压相等，则称为蒸汽压平衡；如果  $P < P_v$ ，则液体将会沸腾，使更多液态分子跑出液面形成气态；如果  $P > P_v$ ，则液体表面的蒸气分子将会凝聚成液态分子。当液态溶液中含有不同种类的材料分子时，需要调整外界环境的压力 (如加热液体使  $P_v$  增加)，以使液体表面维持合适的蒸汽压。

光纤所用掺杂剂和液态原材料化合物的标准：可有效地调整玻璃的折射率、高纯、易于液化、其蒸汽压与过渡金属离子的蒸汽压差别较大、易于玻璃化且能长期稳定地保持玻璃态、热膨胀系数与  $\text{SiO}_2$  匹配。如果掺杂剂的热膨胀系数与  $\text{SiO}_2$  不匹配，则所拉制的光纤在常温变化的环境下易于产生应力不均而碎裂。

例如熔石英是用 CVD 合成方法制成的，即在氢氧火焰中燃烧四氯化硅 ( $\text{SiCl}_4$ )，产生氯化物蒸气和二氧化硅，然后沉淀成白色、蓬松的粉尘状物。这一过程能产生极高纯度的材料，因为四氯化硅在室温下是液体，在  $58^\circ\text{C}$  时就会沸腾。铁和铜等杂质的氯化物的沸点要比四氯化硅的沸点高得多，因此当四氯化硅变成蒸气与氧气反应时，这些氯化物仍是液态，结果比用湿化学方法可得到更高的纯度，可以将杂质降低至  $1 \times 10^{-9}$  的水平，以满足生产极高透明玻璃光纤的需要。

#### 4.1 掺杂、纤芯和包层

不能只利用纯石英来制造光纤，因为光纤需要高折射率的纤芯和低折射率的包层，而所有纯石英具有单一的折射率，从  $0.55 \mu\text{m}$  处的 1.46 减小到  $1.81 \mu\text{m}$  处的 1.444。因此需要对石英掺杂，例如 F、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$  或  $\text{P}_2\text{O}_5$  等，改变它的折射率，如图 11.2-6 所示，以用于光纤纤芯或包层。但掺杂物必须小心选择，以避免吸收光或对光纤质量和透明性产生其他有害影响。

大部分玻璃要比熔石英有更高的折射率，同时大部分掺杂物能使石英的折射率增加。这使得掺杂物可用于光纤的高

折射率纤芯，而纯石英包层有较低的折射率。最常见的纤芯掺杂物是掺入  $\text{GeO}_2$  或  $\text{P}_2\text{O}_5$ ，获得的最大折射率增加分别为 3.5% 和 1.2%。

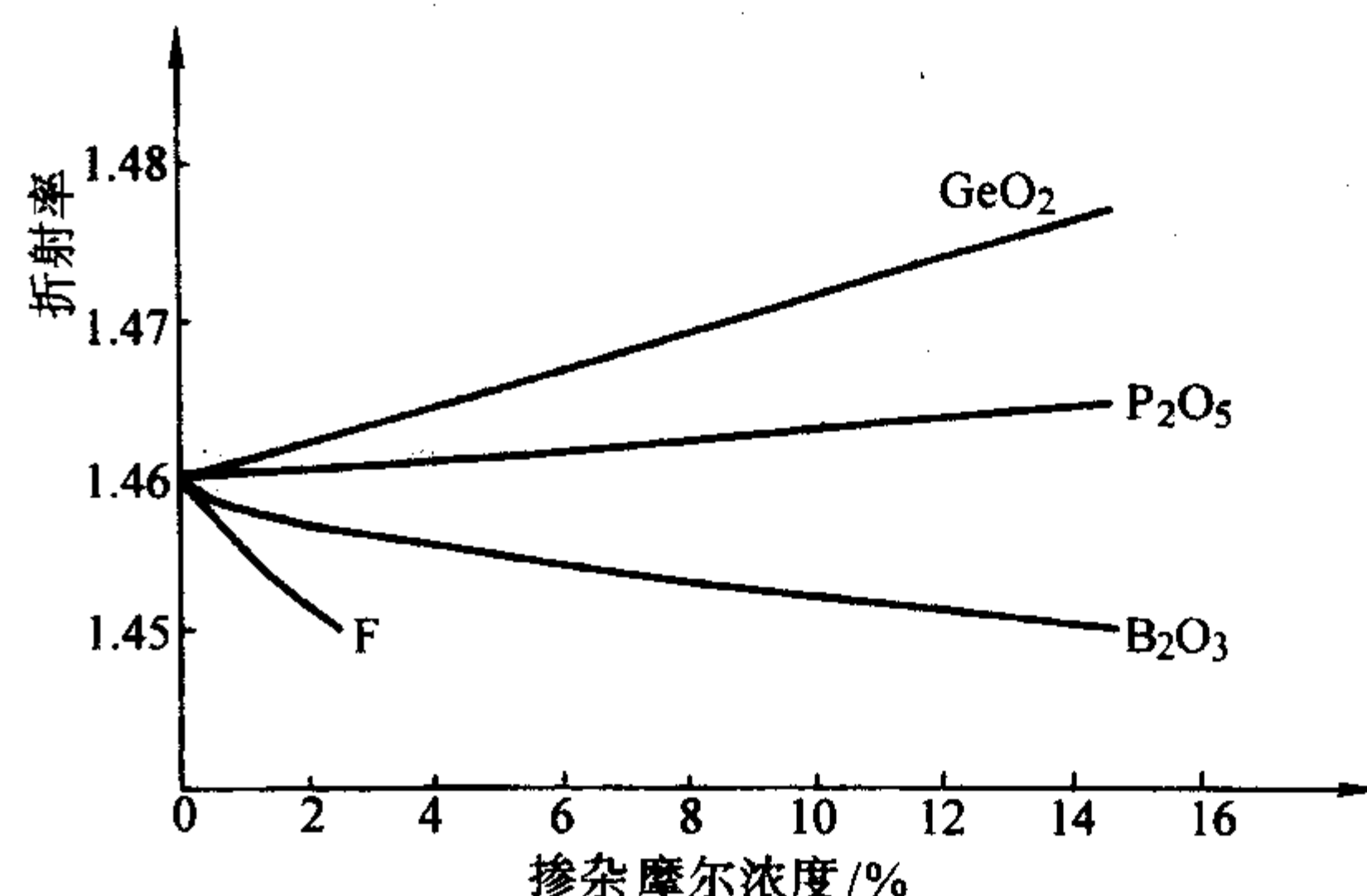


图 11.2-6 二氧化硅折射率作为掺杂成分函数的变化规律

包层折射率可以与纯石英匹配，或者通过掺氟制成凹陷包层。

仅有几种材料能降低石英的折射率，其中最常用的是氟，它可以降低包层的折射率，从而使采用纯石英纤芯成为可能。硼也可以降低纯石英的折射率，但不像氟那样明显。在二氧化硅中掺入氟或  $\text{B}_2\text{O}_3$ ，可以获得的最大折射率减小分别为 0.7% 和 0.5%。也可对光纤纤芯掺杂，使其折射率高于纯石英的折射率，而后者可用于整个包层；反过来，更少的掺杂使光纤纤芯的折射率增加较小，但可以对包层掺杂 (通常用氟)，以降低包层的折射率。这种设计称作凹陷包层光纤，通常氟掺杂区被纯石英外包层包围着 (掺杂要适当，这使工艺变得更复杂，因此制造商宁愿尽可能地利用纯石英制造光纤)。这两种设计都能用来制造单模光纤，另一种制造阶跃折射率多模光纤的方法是采用纯石英纤芯和具有更低折射率的塑料包层。

所以光纤的组成可以是：

- 1)  $\text{GeO}_2$ - $\text{SiO}_2$  纤芯， $\text{SiO}_2$  包层
- 2)  $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{SiO}_2$  纤芯， $\text{SiO}_2$  包层
- 3)  $\text{SiO}_2$  纤芯， $\text{B}_2\text{O}_3$  (F)- $\text{SiO}_2$  包层
- 4)  $\text{GeO}_2$ - $\text{B}_2\text{O}_3$  (F)- $\text{SiO}_2$  纤芯， $\text{B}_2\text{O}_3$  (F)- $\text{SiO}_2$  包层

这里的标识方法如  $\text{GeO}_2$ - $\text{SiO}_2$  代表在二氧化硅玻璃中掺入  $\text{GeO}_2$ 。

#### 4.2 低水峰石英光纤预制棒制造

低水峰石英光纤的制造分成三步：

- 1) 预制棒的制作；
- 2) 光纤的拉制；
- 3) 涂覆及成缆过程。

生产熔石英光纤最棘手的步骤是制造预制棒，光纤正是由预制棒拉制出来的。目前已有几种不同的制作预制棒的工艺，这些工艺有共同的特征，但也有重要区别。其中一个重要的共性是都能生成疏松层，这是四氯化硅 (掺杂时同时有四氯化锗) 与氧气反应生成的二氧化硅形成的。主要不同点在于疏松层如何沉积，以及如何熔化为最终的预制棒。

最常使用的工艺是两步法：第一步采用五种气相沉积工艺，即改进的化学气相沉积 (Modified Chemical Vapor Deposition, MCVD)、等离子体增强的化学气相沉积 (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PMCV)、等离子化学气相沉积 (Plasma-activated Chemical Vapor deposition, PCVD)、外气相沉积 (Outside Vapor Deposition, OVD)、轴向气相沉积 (Vapor Axial Deposition, VAD) 中的任一工艺来生产光纤预制棒的芯棒，MCVD、PMCV 和 PCVD 是在衬管中沉积，衬管



外购。第二步是在气相沉积获得的芯棒上施加外包层制成大光纤预制棒。值得强调的是, 光纤预制棒的光学特性主要取决于芯棒的制造技术, 光纤预制棒的成本主要取决于外包技术。存在着三种商用办法以增加包层玻璃。最简单的就是套管法, 另外两种在芯棒或拉伸了的芯棒上增加包层玻璃的工艺被称之为沉积外包法 (OVD) 和等离子外喷法, 不同方法的选取组合如图 11.2-7 所示。

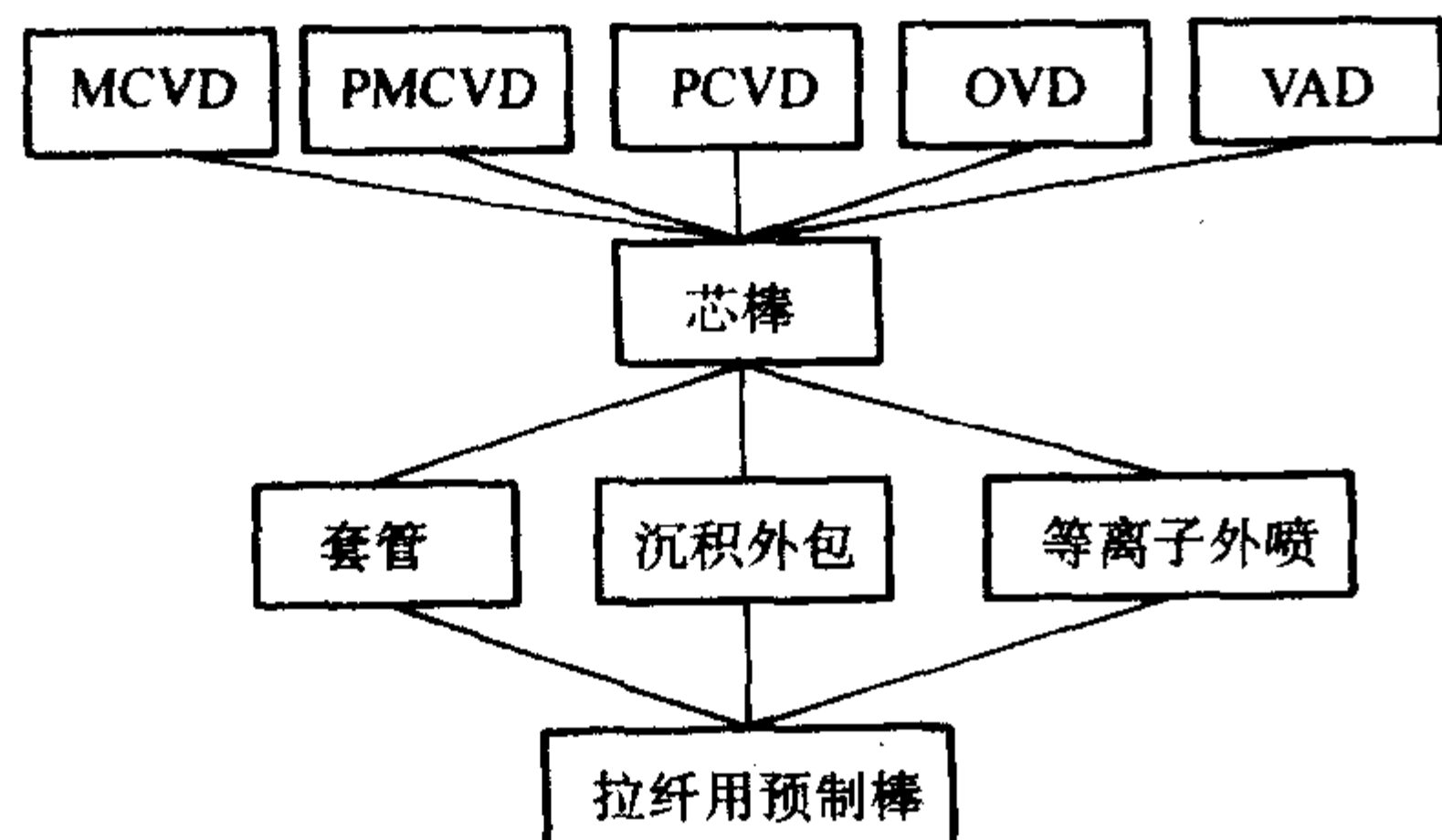
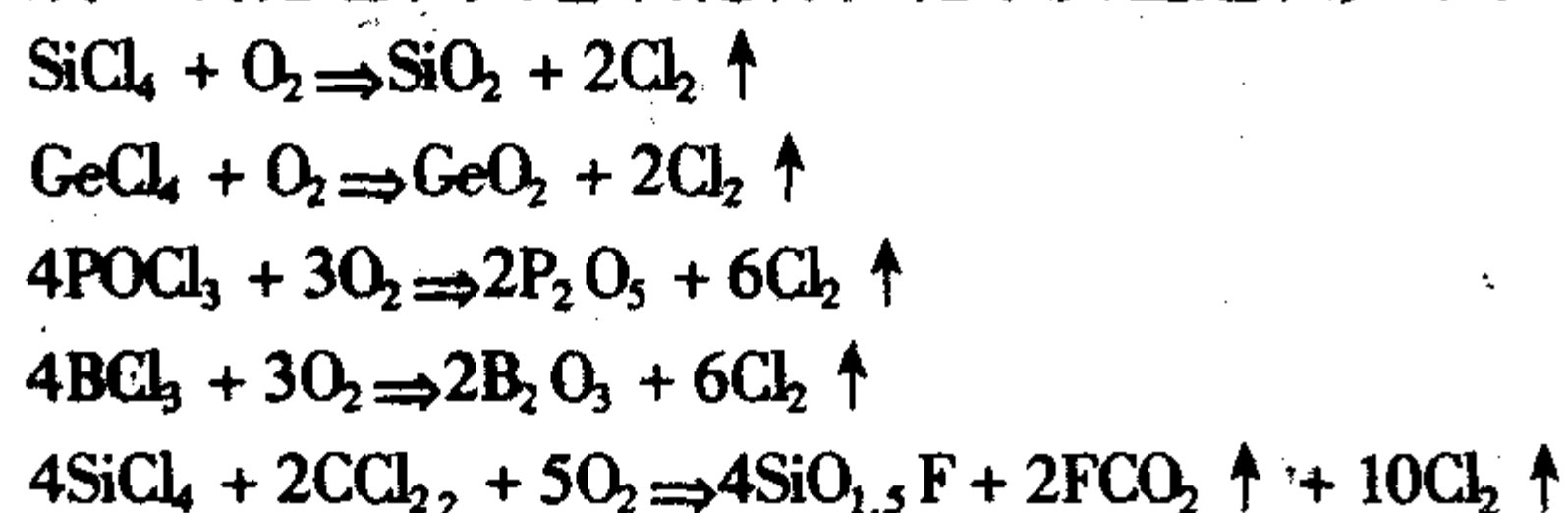


图 11.2-7 光纤预制棒制造方法

所有这些方法都是基于热化学气相反应, 在旋转的靶棒外部或玻璃管内壁沉积反应所生成的粉尘状氧化物玻璃粒子。液态  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{POCl}_3$  和 气态  $\text{BCl}_3$ 。被气化与氧气混和形成二氧化硅和其它氧化物, 化学反应过程如下:



#### (1) 改进的化学气相沉积法——MCVD

MCVD 工艺 (如图 11.2-8 所示) 是 1974 年由美国 AT&T 公司贝尔实验室的 Machesney 等人开发的经典工艺, 为朗讯等公司所采用的方法。其化学反应机理为高温氧化。高纯氧气通过主体原料  $\text{SiCl}_4$  和掺杂剂  $\text{GeCl}_4$ , 将这些液体原料的蒸气带出。氟化物气体 (如高纯的氟里昂) 也是掺杂剂。由计算机程序控制精密流量计, 按不同层次的沉积要求, 自动控制各路气体流入气体混合管道的先后和流量, 混合的反应物气体通入旋转的高纯度石英玻璃反应管。管外由轴向移动的火焰加热。管内混合气体发生化学反应, 生成的粉尘状氧化物 (soot) 沉积在管的内壁, 火焰经过时便被熔融成透明玻璃薄层。管壁上首先沉积出的是包层材料, 没有反应完全的气体和生成物中的气体成份从石英管的尾端排出。火焰每轴向移动一次, 管壁上沉积上大约  $8 \sim 10 \mu\text{m}$  厚的玻璃薄膜, 来回重复, 直到沉积到所需的厚度后, 自动关掉氟里昂气路, 通入  $\text{GeCl}_4$ , 生长芯层材料。

用 MCVD 方法制作低水峰光纤需要注意很多地方, 综合考虑工艺、设备和原料方面等各种因素, 生产出来的光纤水峰能进一步降低。

1) 提高反应温度去除基管内壁杂质 研究发现, 不仅基管的外表面的杂质 (包括  $\text{OH}^-$  离子) 会对光纤的损耗产生影响, 基管内表面的杂质也很有影响。沉积内包层时, 提高管壁的温度, 将管壁温度上升到  $1700^\circ\text{C}$  以上, 有利于内表面的易挥发杂质的去除。

2) 采用高纯的原料 由于 MCVD 工艺中没有脱水过程, 沉积时直接玻璃化, 所以有必要采用  $\text{OH}^-$  离子含量极低的原料。随着原料提纯工艺的不断进步, 目前的原料中杂质含量可达到几个 ppb 以下, 为生产无水峰光纤提供可能。

3) 增加  $b/a$  的比值 为阻止基管中的水分在高温下扩散到芯层, 有必要采用较大的  $b/a$  的比值, 即加厚包层的厚

度, 来阻止水分的扩散。

4) 采用低水峰的基管 低水峰基管的运用也是十分必要, Heareus 已经向客户提供低  $\text{OH}^-$  离子含量 ( $< 10 \times 10^{-9}$ ) 的基管和套管。

5) 采用无  $\text{OH}^-$  离子的热源 在 MCVD 工艺中, 原先采用的氢氧火焰会将水分带到基管外表面, 在套管后水分将留在芯棒界面上, 拉丝过程中会扩散到芯部, 造成光纤水峰的增加。传统的表面处理方法有机械磨抛、化学腐蚀和等离子蚀洗。

采用无  $\text{OH}^-$  离子的热源如等离子火炬, 用于沉积包层、芯层和塌缩芯棒等步骤, 可避免  $\text{OH}^-$  离子对基管的污染。等离子火炬作为热源是朗讯的专利, 具有温度高, 温度场集中稳定等特点, 火焰中心的温度高达  $9000^\circ\text{C}$ , 边缘温度也有几千度。作为 MCVD 工艺热源, 必须控制好缩径、均匀性, 解决的方法有提高转速, 改变卧式车床为立式车床。

6) OD 置换法 另外, 意大利 CSELT 实验室 E. MODONE 等人曾经报道一种方法, 在基管内和/或玻璃化的沉积层内通入  $\text{D}_2$ , 可以将内表层的  $\text{OH}$  离子置换为  $\text{OD}$  离子, 反应式如下



$\text{OD}$  的键能为  $466 \text{ kJ/mol}$ , 而  $\text{OH}$  的键能为  $460 \text{ kJ/mol}$ , 所以激发置换反应必须在  $300^\circ\text{C}$  以上的温度。置换后, 水峰发生位移, 使  $1385 \text{ nm}$  处的水峰下降。

$\text{GeO}_2$  的含量越高, 制出玻璃层的折射率越高, 而  $\text{SiO}_{1.5}\text{F}$  的含量越高则玻璃层的折射率越低。经过几个小时的沉积就形成了一根中空壁厚的石英管。然后加大火焰, 使反应管外壁温度达  $1700^\circ\text{C}$ , 并保持石英反应管的旋转状态。于是石英管在高温下软化收缩, 与沉积的石英玻璃体熔融成为一体, 最终形成一个中心区折射率较高、外层折射率较低的光纤预制棒。这时石英反应管拉丝之后将成为光纤的外包层。

现 MCVD 工艺采用大直径合成石英玻璃管和外包技术, 例如用火焰水解外包和等离子外包技术来制作大预制棒。这些外包技术弥补了传统的 MCVD 工艺沉积速率低、几何尺寸精度差的缺点, 提高了质量、降低了成本, 增强了 MCVD 工艺的竞争力。

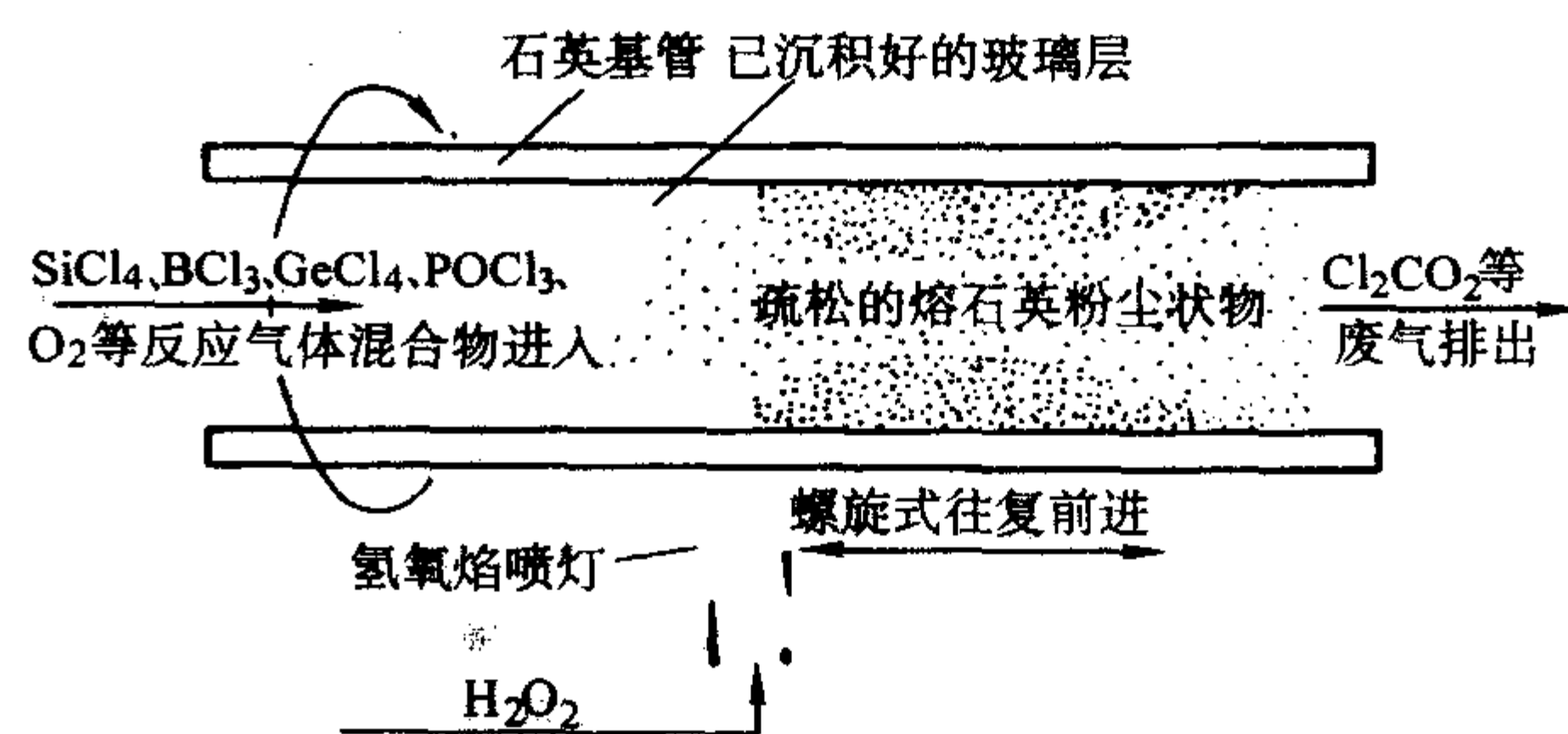


图 11.2-8 改进的化学气相沉积法 MCVD 沉积过程

#### (2) 等离子体化学气相沉积法——PCVD

PCVD 工艺 (如图 11.2-9 所示), 是 1975 年由荷兰飞利浦公司的 Koenings 提出的微波工艺。长飞公司采用的就是这种工艺。

PCVD 与 MCVD 的工艺相似之处是, 它们都是在高纯石英玻璃管管内进行气相沉积和高温氧化反应。所不同之处是热源和反应机理, PCVD 工艺用的热源是微波, 其反应机理为微波激活气体产生等离子使反应气体电离, 电离的反应气体呈带离子。带离子重新结合时释放出的热能熔化气态反应物形成透明的石英玻璃沉积薄层。PCVD 工艺制备芯棒的工艺有两个具体步骤, 即沉积和成棒。沉积是借助低压等离子体使流进高纯石英玻璃沉积管内气态卤化物和氧气在大约



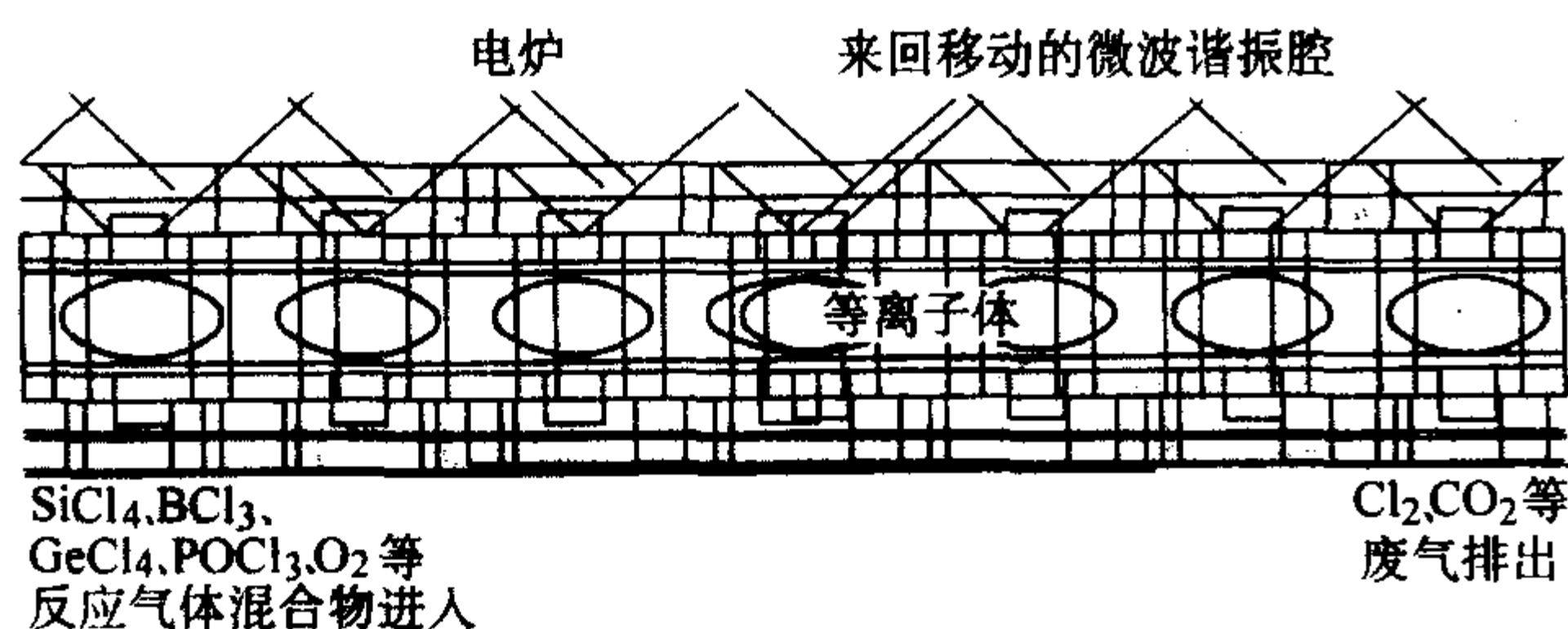


图 11.2-9 等离子体化学气相沉积法 PCVD 沉积过程

1000℃的高温下直接沉积成设计要求的光纤芯玻璃组成。成棒则是将沉积好的石英玻璃管移至成棒用的玻璃车床上，利用氢氧焰高温作用将该管熔缩成实心的光纤预制棒芯棒。PCVD 工艺的最新发展是采用大直径合成石英玻璃管为沉积衬底管，沉积速率提高到了 2~3 g/min，沉积长度达到 1.2~1.5 m。PCVD 工艺是管内低温等离子体，化学气相沉积工艺。该方法具有如下特点：(A) 负压等离子工作；(B) 反应生成物是透明的玻璃而非粉尘；(C) 沉积速率低，沉积效率高（对于氟和硅接近 100%）；(D) 沉积区短，有效棒子长；(E) 预制棒的几何均匀性与光学均匀性（芯包相对折射率差）均极佳。

在低压等离子体的作用下，进入反应管的原料气体被部分电离，其气体分子被激化成活性状态，能量大大增加；因其工作压力极低（约为 10 mbar），这些活性物能快速地扩散到管内壁周围，温度较低的石英管壁吸收了这些活性物的能量，依靠该能量，反应物来不及形成晶体排序，便以玻璃态沉积在管壁周围；反应物的组成及结构几乎不再受周围参数的影响。因其谐振腔的微波功率易于耦合进反应管内，谐振腔可快速移动。沉积区的快速移动，加上沉积速率低，单层沉积厚度薄，所以其沉积层数非常多，易于制造精细而复杂的剖面，从而保证了径向沉积的均匀性；因其高沉积效率，故其沉积的状态非常稳定，几乎不受温度的影响，从而保证了轴向沉积的均匀性和掺杂物的稳定性。PCVD 的另一特点是其沉积区很短，棒子的两端的不均匀的部分短，有效棒子长。

PCVD 沉积完后，使用  $H_2/O_2$  喷灯进行熔缩。因为  $H_2/O_2$  焰的冲蚀，管外壁的  $SiO_2$  会发生一定程度的挥发，但只要沿管子的轴向挥发量是均匀的，则不会影响棒子的均匀性。由于使用了多个喷灯，来控制火焰的气流与温度分布；而且熔缩过程中不停地旋转管子，故通过  $H_2/O_2$  的比例，管内的压力，气流量的调节可以很好地控制熔缩棒子的各向的均匀性。

PCVD 工艺可以生产出低水峰光纤，但需要在如下几个问题上进行控制：①原料，包括氟气、氧气和基管。②机械部件，如气体密封装置、旋转接头。③工序中表面沾污，如管子安装、塌缩、芯棒储存、套管等。另外，报告也指出，塌缩工艺中引用  $O_2/C_2F_2$  等离子体蚀洗。不同的是 PCVD 在管子中心通入  $C_2F_2$  刻蚀掉中心线上的污染物。塌缩以后还要用 HF 湿化学侵蚀法去除外表面的污染物。目前报道 PCVD 可以把水峰控制在 0.30 dB/km。

### (3) 等离子体增强的化学气相沉积法——PMCVD

PMCVD 法（如图 11.2-10 所示）也是由荷兰飞利浦公司提出的，是 MCVD 方法的一种改进增强，类似于 PCVD 法，该方法是在常规 MCVD 法技术基础上在沉积石英管的周围增设射频线圈在其内部产生高温等离子体，该高温等离子体是在常压下形成的。该方法加热源功效更高，标准功率为 10~20 kW，频率为 1~10 MHz。玻璃粉氧化物气体以高达 6~20 g/min 的沉积速率形成玻璃粉尘状物质。该方法能够非常精确地控制预制棒的折射率。与 MCVD 法和 PCVD 法相

比，应为其沉积管的内径高达 50~60 mm，在加上其高效的沉积，该方法可用于生产长达 50 km 的长光纤。

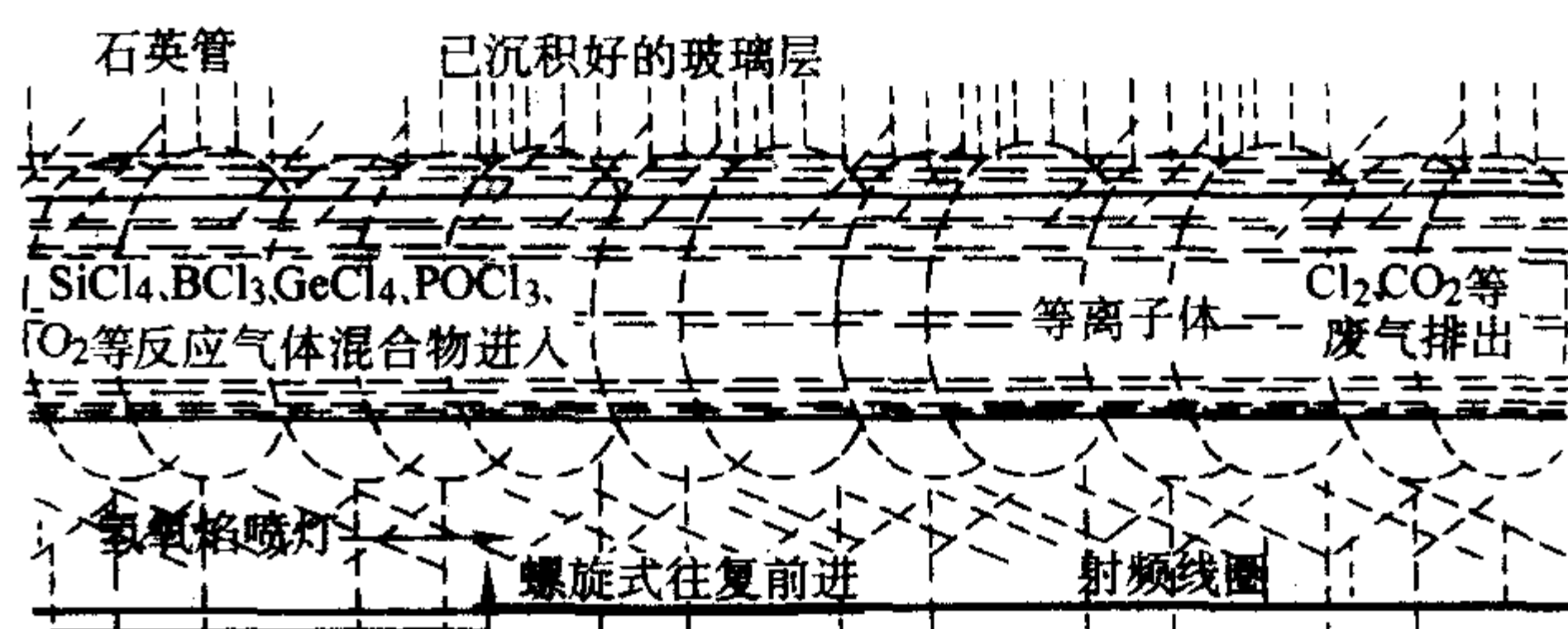


图 11.2-10 等离子体增强的化学气相沉积法 PMCVD 沉积过程

由于沉积管在常压下工作，该方法很容易在 MCVD 设备的基础上实现。该方法主要缺点是沉积层厚且不均匀，只能用于生产单模光纤。

### (4) 外气相沉积法——OVD

OVD 工艺（如图 11.2-11 所示）是 1970 年美国康宁公司的 Kapron 研发的简洁工艺。

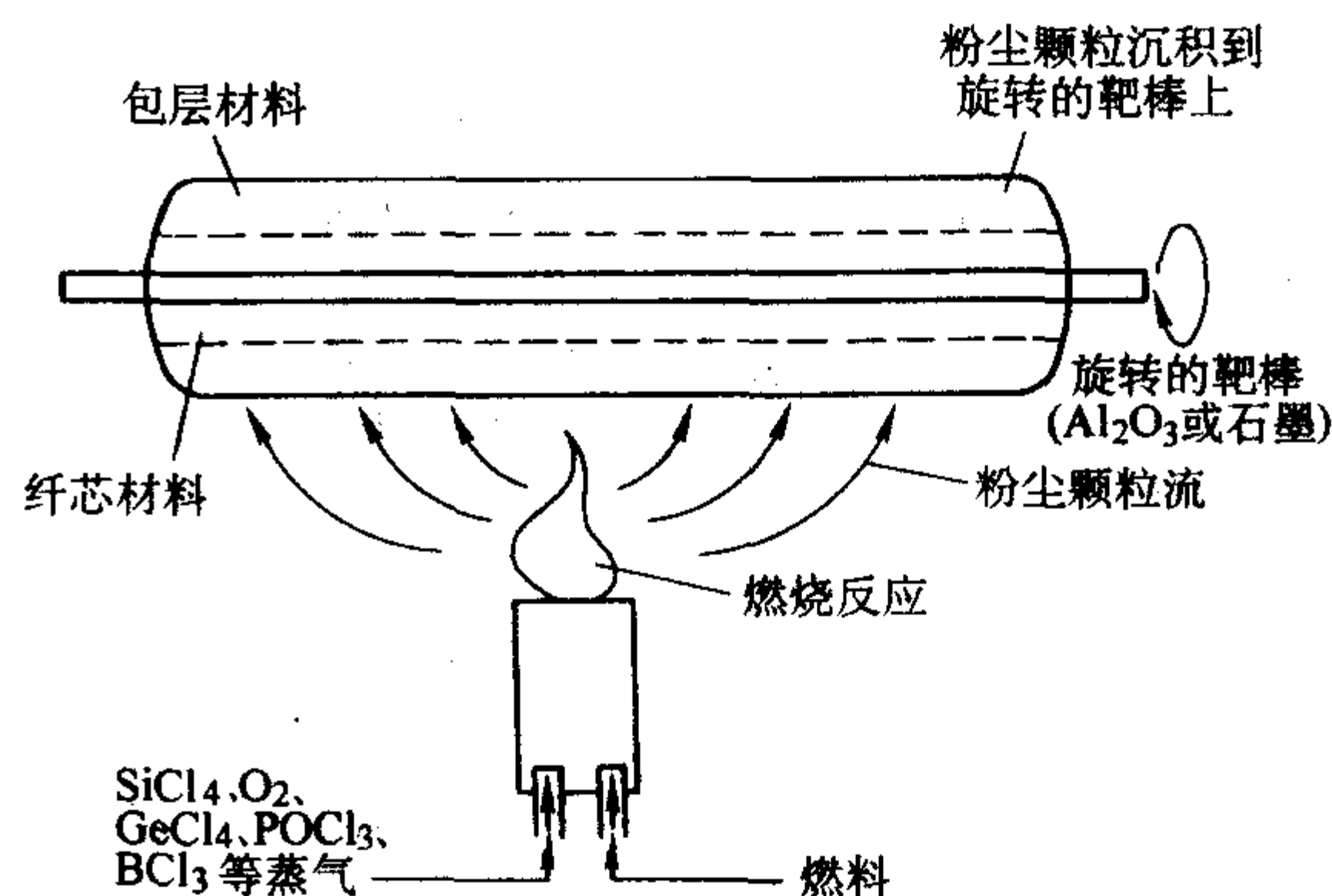


图 11.2-11 外气相沉积法 (OVD) 沉积过程

OVD 工艺的化学反应机理为火焰水解，即所需的芯玻璃组成是通过氢氧焰或甲烷焰中携带的气态卤化物（ $SiCl_4$  等）产生“粉末”逐渐地一层一层沉积而获得的。OVD 工艺有沉积和烧结两个具体工艺步骤：先按所设计的光纤折射分布要求进行多孔玻璃预制棒芯棒的沉积（预制棒生长方向是径向由里向外），再将沉积好的预制棒芯棒进行烧结处理，除去残留水分，以求制得一根透明无水分的光纤预制棒芯棒，OVD 工艺最新的发展经历从单喷灯沉积到多喷灯同时沉积，由一台设备一次沉积一根棒到一台设备一次沉积多根棒，从而大大提高了生产率，降低了成本。

OVD 各工序简单介绍如下。

1) OVD 法制作芯棒 在旋转的靶棒（ $Al_2O_3$ ）外沉积一层碳，而后沉积芯层和内包层。靶棒的一端有一特制的抽芯管，沉积结束后，需要将靶棒从疏松体中抽出。

2) 芯棒脱水和烧结 OVD 的芯棒疏松体中心有抽去靶棒而留下的中心孔。研究表明，水峰主要由于中心孔闭合前残留其内的水份造成的。虽然芯棒疏松体经过了脱水和烧结，但中心孔周围的部分在脱水以后很容易吸收水分。当脱水后的芯棒疏松体遇到含氢气氛（不仅限于  $H_2O$ ）时，中心孔那表面就会产生物理吸附水（ $H_2O$ ）和化学吸附水（ $\beta-OH$ ），从而导致光纤水峰的增加。

严格控制中心孔部分的暴露于含氢环境是降低水峰的关键。方法一是在悬挂着的芯棒疏松体底端插入一个玻璃塞，然后放入炉内进行脱水。马弗管和中心孔先分别通  $He$  进行吹扫。炉内温度控制在 1000~1200℃，在炉内再通入氟气进行脱水，氟气和氦气的比例大约为 1:25。随后将温度逐



渐上升为  $1500^{\circ}\text{C}$  进行烧结, 中心孔上端加  $10\text{Torr}$  的负压, 有利于孔在烧结中闭合, 这种方法可以将芯棒的水分控制在  $1 \times 10^{-9}$  以内。

方法二是在脱水过程中先用  $\text{He}$  进行吹扫, 然后用  $\text{He}$  作为载气从装  $\text{D}_2\text{O}$  的鼓泡瓶中载带一定量的  $\text{D}_2\text{O}$  进入马弗管, 接着再通入  $\text{He}$  进行吹扫, 最后通入氯气和氦气的混合气体进行脱水。

3) 延伸芯棒 烧结好的芯棒需要经过和 VAD 芯棒相同的延伸过程, 以获得直径较小的适合套管或外沉积的芯棒。有的芯棒不在烧结过程中闭合中心孔, 而是在延伸过程中闭合, 芯棒顶部一直施以负压。

4) 在芯棒外沉积外包层 在延伸好的芯棒外沉积疏松体, 而后进行脱水和烧结。此方法已经较为普遍, 不再复述。也有文献报道采用 (Rod-in SOOT tube) 工艺进行套管成棒, 但还未见详细描述。

#### (5) 轴向气相沉积法——VAD

VAD 工艺 (如图 11.2-12 所示) 是 1977 年由日本电报电话公司的伊泽立男等人, 为避免与康宁公司的 OVD 专利的纠纷所发明的连续工艺。VAD 工艺的化学反应机理与 OVD 工艺相同, 也是火焰水解。与 OVD 工艺不同的是, VAD 工艺沉积获得的预制棒的生长方向是由下向上垂直轴向生长的。烧结和沉积是在同一台设备中不同空间同时完成的, 即预制棒连续制造。VAD 工艺的最新发展由 20 世纪 70 年代的芯、包同时沉积烧结, 到 80 年代先沉积芯棒再套管的两步法, 再到 90 年代的粉尘外包层代替套管制成光纤预制棒。其工艺过程如下。

用 VAD 工序制作芯棒:

在旋转的芯棒顶部用火焰水解法沉积芯层和内包层, 制成疏松体。内包层直径  $D$ /芯层直径  $d$  的比值略小于 7.5。由于 VAD 制芯工艺是成本较高的工艺, 沉积量和  $(D/d)$  成正比。 $D/d$  越小, 对外套管的要求越高。因为  $D/d$  值小, 一部分光能会在内包层和套管中进行传输, 各种杂质包括  $\text{OH}^-$  离子就会增加传输损耗。由于  $\text{OH}^-$  离子很容易在热处理 (尤其是拉丝) 过程中从外包层运动到芯层, 因此工艺对外套管的含  $\text{OH}^-$  离子的浓度要求就相当严格。商业化生产的  $D/d$  比值一般在 2.0~7.5 之间。

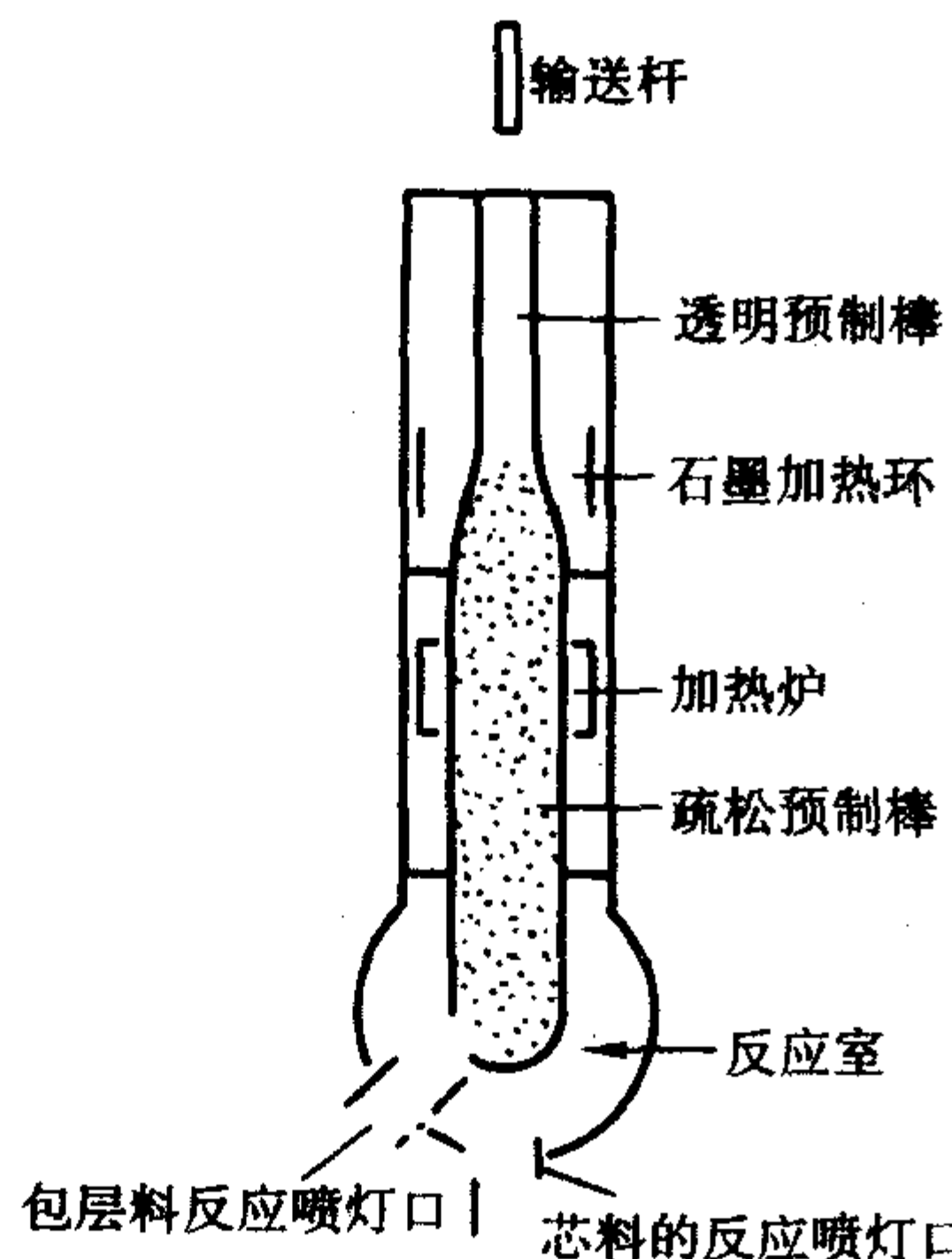


图 11.2-12 轴向气相沉积法 (VAD) 沉

1) 芯棒在氯气气氛中脱水 沉积好的芯棒疏松体要放在  $1200^{\circ}\text{C}$  含氯或含氟的气氛中。脱水的原理是氯气进入芯棒孔隙中取代  $\text{C}$ , 其产生的  $\text{Si-Cl}$  键吸收波长在  $25\ \mu\text{m}$ , 远离光纤工作波段。脱水的速率取决于脱水温度和氯气的流量。脱水后  $\text{OH}^-$  离子的质量分数将少于  $8 \times 10^{-10}$  (%)。

2) 芯棒在氯气气氛中烧结 芯棒在炉内继续升温到  $1500^{\circ}\text{C}$ , 通入氯气进行烧结。氯气是一种分子体积很小而传热系数很高的气体, 能够将热量带到芯部, 是疏松体依靠表面张力而生成透明的玻璃体。烧结效果取决于下送速度、烧结温度、氯气流量等因素。

3) 芯棒延伸 VAD 制作的芯棒一般都较粗且外径不均匀, 无法直接插入套管合成预制棒, 需要经过一道延伸工序来使外径变均匀变细。芯棒延伸可以采用成本较低的氢氧火焰作为热源, 但氢氧焰会造成芯棒表面  $\text{OH}^-$  离子污染, 需要后面进行等离子蚀洗或酸洗。另外一种办法是采用等离子体作为热源进行延伸, 可以省去一个去  $\text{OH}^-$  离子的过程。延伸工艺有横延, 由上往下延伸, 由下往上延伸等多种方法。

4) 等离子蚀洗 等离子蚀洗的原理是: 等离子火焰沿着旋转着的芯棒进行轴向移动, 高达  $9000^{\circ}\text{C}$  的火焰将芯棒表面的一层物质迅速升华挥发。一般的蚀洗深度是  $(0.25 \pm 0.15)\ \text{mm}$ , 足以将表面的  $\text{OH}^-$  离子去除干净。

#### 5) 低 $\text{OH}^-$ 含量的合成石英管作外包层

由于采用了更大的外套管, 整个光纤的成本急剧降低。对石英管的要求是高纯、低损耗和高抗拉强度。石英管的  $\text{OH}^-$  含量决定了芯棒制作时的  $D/d$  值的大小。在套管车床上将芯棒和套管装配在一起, 用环形氢氧焰沿轴线从上到下进行加热, 同时用真空泵抽去缝隙内的空气, 使套管烧结在芯棒上, 形成一体的预制棒。

### 4.3 光纤拉制

通常, 将气相沉积法工艺和外包层技术结合制成的大预制棒直径缩小, 且保持芯包比和折射率分布恒定的操作称为光纤拉丝。拉丝过程中要对裸光纤施加预涂覆层保护。涂覆层既可以保护光纤的机械强度、隔离外界潮湿以保护光纤表面免受污染, 又可以避免外应力引起光纤的微弯损耗。光纤拉制过程及光纤拉丝机示意图如图 11.2-13 所示。此外, 高速拉丝还应注意光纤的充分冷却, 消除光纤中的残余内应力, 以求确保光纤的翘曲度指标最优。

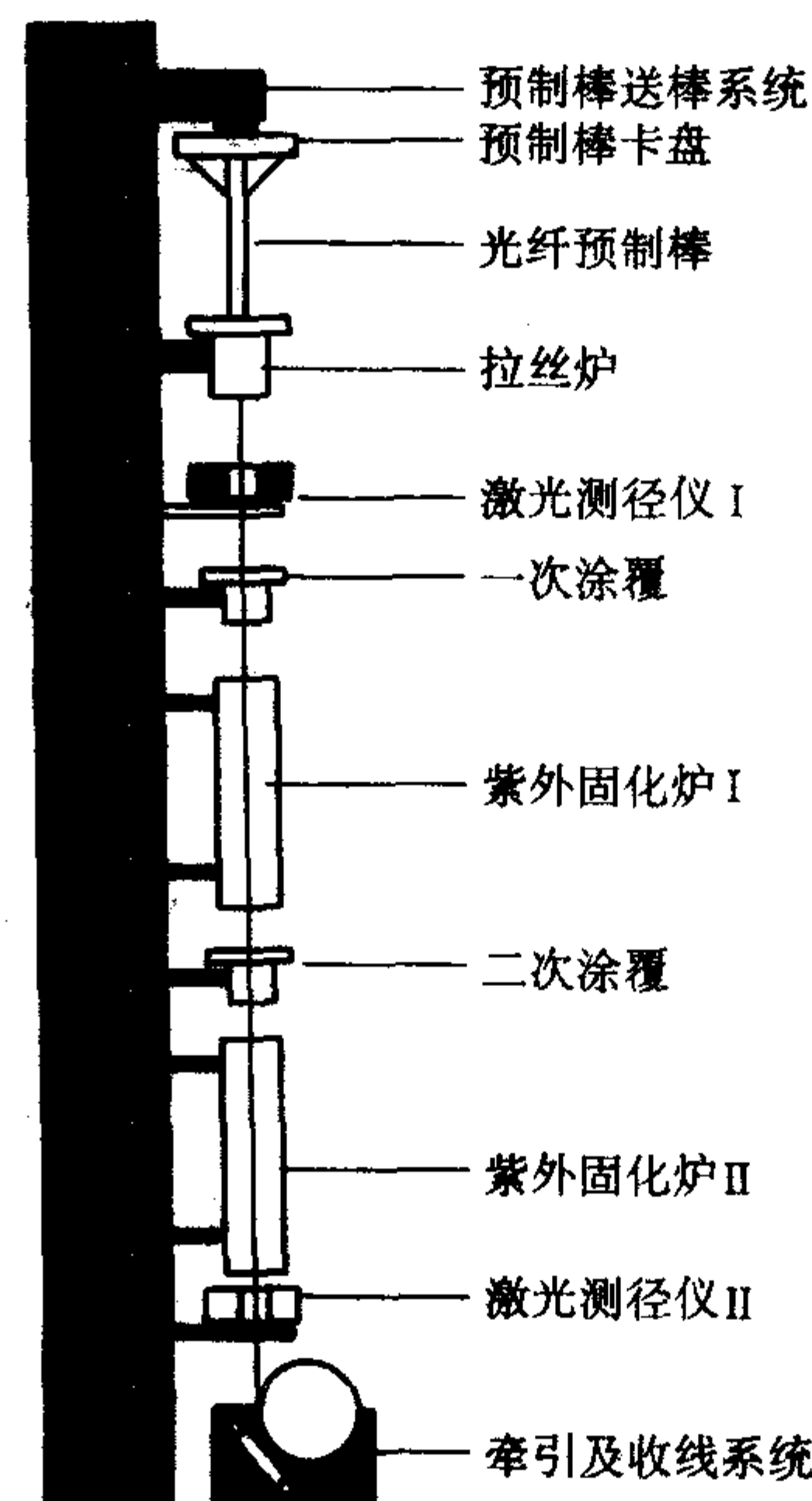


图 11.2-13 光纤拉丝机示意图及光纤拉

在调速系统的控制下, 将光纤预制棒徐徐送入高温拉丝炉 (石英基质拉丝温度为  $1800 \sim 2200^{\circ}\text{C}$ , 多组分氧化物玻



璃拉丝温度为 600 ~ 900℃), 炉内温场预先设计成纵向梯度分布, 炉温由温控仪监视并反馈至控温设备实现恒温。预制棒端头在高温下软化, 黏度减小, 在重力作用下下拉, 同时在其表面张力作用下迅速收缩变细, 并由拉丝轮以合适的张力向下拉成细丝。通过 He-Ne 激光测径仪监视并反馈至调速系统及时调节上面预制棒的送入速度和下面的收丝速度, 以精确控制成纤外径在所设计的光纤丝径范围内, 丝径漂移一般要求小于 1%。由于刚拉出的裸光纤的表面一旦吸附了空气中的灰尘和水汽等杂质, 便会使光纤表面产生某种缺陷, 从而明显地降低光纤的机械强度。新拉出的光纤在很短的时间内必须通过涂覆器进行涂覆, 在其表面涂二层氨基甲酸酯或者硅树脂涂层, 第一层涂覆较软, 其主要作用是帮助光纤抗拉, 第二层涂覆较硬, 其主要作用是帮助光纤抗压。涂覆后的光纤经过紫外固化炉时使涂层固化, 最后绕在收丝轮的套筒上。适当的情况下还需在拉制好的光纤外表添加丙烯酸脂 (acrylate)、乙烯-四氟乙烯共聚物 (Tefzel, ETFE), 聚四氟乙烯 (Teflon, PFA), 尼龙 (nylon) 等材料作为缓冲层。

5 用于放大器和激光器的掺杂光纤

光纤的纤芯可以用一些特殊的材料掺杂, 从而使光纤作为光放大器或激光器。有源光纤就是在普通单模光纤中掺入激活离子——稀土元素, 使原来无活性的光纤变为有活性的光纤, 也就是稀土掺杂光纤, 所用的掺杂离子有 Nd<sup>3+</sup>、Er<sup>3+</sup>、Pr<sup>3+</sup>、Ho<sup>3+</sup>、Eu<sup>3+</sup>、Yb<sup>3+</sup>、Dy<sup>3+</sup>、Tm<sup>3+</sup> 等。目前, 稀土掺杂双包层光纤和光子晶体光纤引起了国内外研究者的广泛关注。与传统光纤不同, 这两种特种光纤可以极大地减少传输光能的损耗, 允许传输更高的功率密度。有源光纤的特性与普通无活性光纤完全不同, 与掺杂元素及其能级结构密切相关。研究和了解掺杂光纤放大器的特性, 必须首先了解构造有源光纤的掺杂元素 (即稀土或镧系元素) 的原子结构、能级分布和光谱特性。

5.1 玻璃基质中的稀土离子

(1) 稀土元素及其原子结构

稀土元素, 即元素周期表中的镧系元素, 目前总共有 15 个, 它们在周期表中占据倒数第二行的位置, 排首为元素镧 (La, 原子序数为 57), 排尾为镱 (Lu, 原子序数为 71)。从原子结构上看, 稀土元素都具有相同的外电子壳层结构, 即 5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>6s<sup>2</sup>, 属满壳层结构, 表 11.2-1 给出了全部稀土元素的电子结构。表中 [Xe] 代表元素氙的满壳层电子结构, 即 5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>, 它含有 5s<sup>2</sup> 和 5p<sup>6</sup> 的全部电子, 因此, 镧系元素的外层电子结构即可用 [Xe] 6s<sup>2</sup> 表示。镧系元素之间的区别在于 4f 壳层的电子占有数不同, 其光谱性质仅取决于 4f 壳层内电子占有数的多少。镧元素与镱元素分别具有 0 个和 14 个 4f 壳层电子, 因为光吸收与发射引起了 4f 壳层的电子跃迁, 因此与其他镧系元素不同, 它们具有独特的光谱特性。

稀土离子是指镧系元素发生了二价或三价电离, 通常是以三价电离态出现, 例如, 钕离子为 Nd<sup>3+</sup>, 铒离子为 Er<sup>3+</sup> 等, 其电子结构为 [Xe] 4f<sup>n-1</sup>5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>6s<sup>0</sup>, 它们都是 4f 和 6s 分别失去 1 个和 2 个电子, 而 5s<sup>2</sup> 与 5p<sup>6</sup> 均未发生任何变化。由于剩余的 N-1 个内层 4f 电子受到 5s、5p 形成的外壳层屏蔽作用, 使得 4f→4f 跃迁的光谱特性 (如荧光特性与吸收特性) 不易受到宿主玻璃外场的影响, 因此, 掺稀土元素的固态激光材料 4f→4f 跃迁产生的激光线型极其尖锐。

(2) 能级结构及其跃迁特性

表 11.2-1 镧系元素原子结构表

| 元素名称 | 元素符号 | 原子数 | 电子结构  |
|------|------|-----|---|
| 镧    | La   | 57  | [Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>                  |
| 铈    | Ce   | 58  | [Xe] 4f <sup>1</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>  |
| 镨    | Pr   | 59  | [Xe] 4f <sup>2</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>  |
| 钕    | Nd   | 60  | [Xe] 4f <sup>4</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>  |
| 钐    | Pm   | 61  | [Xe] 4f <sup>5</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>  |
| 铕    | Sm   | 62  | [Xe] 4f <sup>6</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>  |
| 钆    | Eu   | 63  | [Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>  |
| 铈    | Gd   | 64  | [Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>  |
| 铽    | Tb   | 65  | [Xe] 4f <sup>9</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>  |
| 镝    | Dy   | 66  | [Xe] 4f <sup>10</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> |
| 钬    | Ho   | 67  | [Xe] 4f <sup>11</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> |
| 铒    | Er   | 68  | [Xe] 4f <sup>12</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> |
| 铥    | Tm   | 69  | [Xe] 4f <sup>13</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> |
| 镱    | Yb   | 70  | [Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> |
| 镱    | Lu   | 71  | [Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> |

掺稀土离子的光谱特性是指稀土离子的吸收和荧光特性, 是分析和了解掺杂光纤放大器特性的重要基础, 光纤放大器的增益谱特性、泵浦功率、泵浦波长、输出功率、功率转换效率及噪声系数等, 都与这一特性有关。所以稀土离子的光谱特性是分析和了解掺杂光纤放大器和激光器特性的重要基础。

稀土离子的吸收特性与荧光特性由能级结构决定。从下能级至上能级的电子跃迁对应于光的吸收过程, 从上能级至下能级的电子跃迁则对应于光的发射过程, 即荧光过程。图 11.2-14 示出了 SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 玻璃基质中 Er<sup>3+</sup>、Nd<sup>3+</sup> 和 Pr<sup>3+</sup> 的能级结构和一些典型能级跃迁相应的光波长。一些有重要意义的跃迁过程有:

- 1) Er<sup>3+</sup> 的吸收和荧光发射分别发生在下列能级之间  
吸收过程: 从基态<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>→  
→<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> (对应于 800 nm)  
→<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> (对应于 980 nm 波长)  
→<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> (对应于 1 480 nm 波长)  
荧光过程: 从激发态<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> (对应于 1 536 nm 波长)
- 2) Nd<sup>3+</sup> 的吸收和荧光发射分别发生在下列能级之间  
吸收过程: 从基态<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>→  
→<sup>4</sup>H<sub>9/2</sub> (对应于 795 nm 波长)  
→<sup>4</sup>F<sub>5/2</sub> (对应于 900 nm 波长)  
→<sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> (对应于 980 nm 波长)  
荧光过程: 从激发态<sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>→  
→<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> (对应于 900 nm 波长)  
→<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> (对应于 1 060 nm 波长)  
→<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> (对应于 1 350 nm 波长)
- 3) Pr<sup>3+</sup> 的吸收和荧光发射分别发生在下列能级之间  
吸收过程: 从基态<sup>3</sup>H<sub>4</sub>→<sup>1</sup>G<sub>4</sub> (对应于 1 015 nm 波长)  
荧光过程: 从激发态  
→<sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>5</sub> (对应于 1 310 nm 波长)  
→<sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>F<sub>2</sub> (对应于 890 nm 波长)



图 11.2-5 示出了以  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  为宿主的掺  $\text{Er}^{3+}$  玻璃的吸收和荧光谱特性的, 图中荧光谱特性采用虚线来表示, 由图可以看出电子能级跃迁与荧光峰之间的对应关系。

上述是自由稀土离子能级结构及其跃迁规则, 实际掺杂离子是在宿主玻璃中, 由于其受到晶格电场的束缚而形成了稀土离子能级的斯塔克 (Stark) 分裂, 同时在这些分裂能级之间由于声子的产生与湮灭引起能量交换, 从而导致了这些能级的均匀或非均匀展宽, 图 11.2-14 示出了这种展宽。当粒子被激发到泵浦带后, 会以非辐射跃迁的方式转移到泵浦带与基态能级之间的某一能级上, 并在该能级上停留较长的时间, 形成粒子数分布反转, 这一能级即为激光上能级, 也称亚稳态能级, 激光上能级的寿命比其他高能级的非辐射寿命长几个数量级, 对  $\text{Er}^{3+}$  达 14 ms,  $\text{Nd}^{3+}$  达 330  $\mu\text{s}$ 。

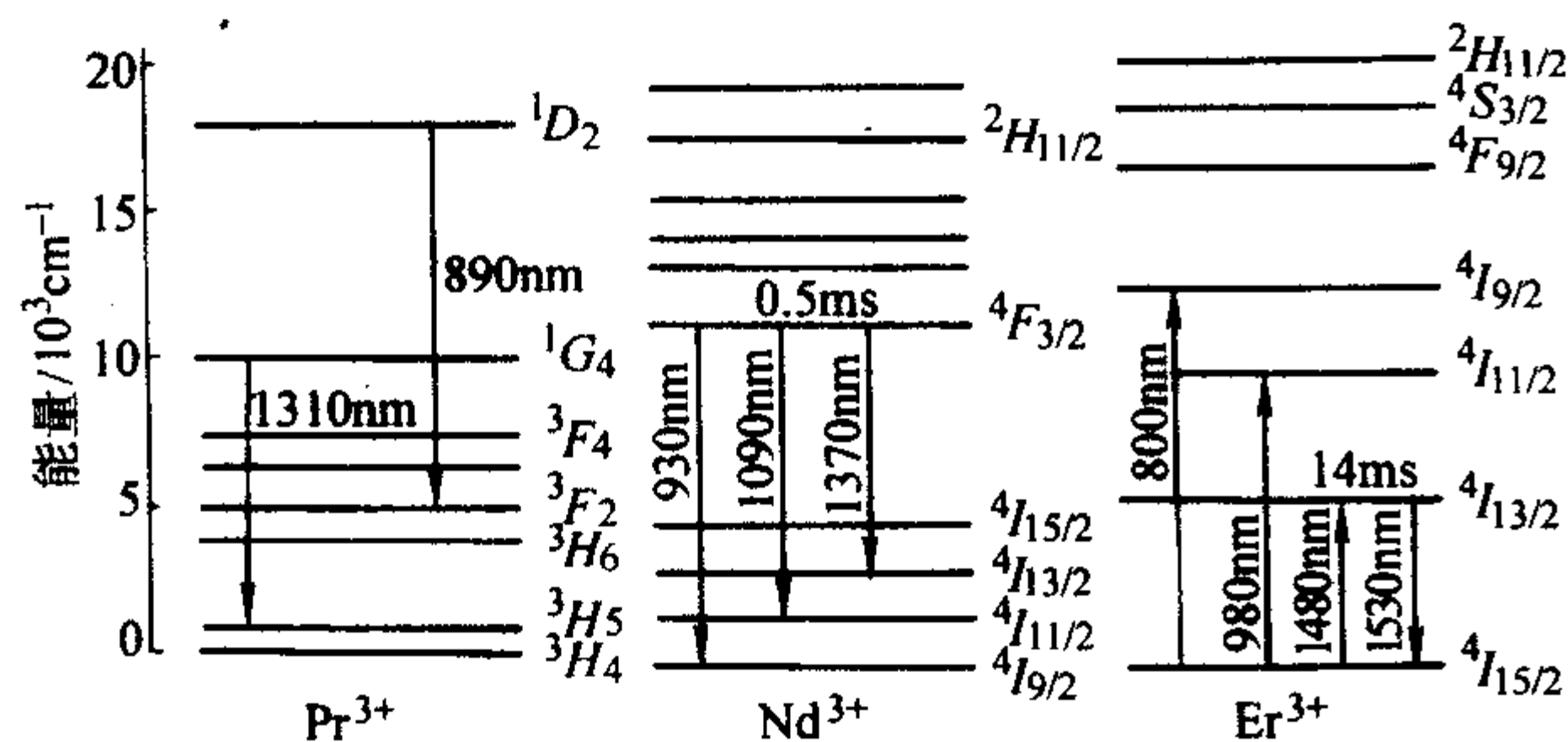


图 11.2-14  $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$  和  $\text{Pr}^{3+}$  的能级结构和跃迁情况

比较图 11.2-14 中  $\text{Nd}^{3+}$  与  $\text{Er}^{3+}$  的原子能级结构图可以看出, 两者的主要不同是: 短波长泵浦的  $\text{Er}^{3+}$  以三能级系统方式工作, 而  $\text{Nd}^{3+}$  以四能级系统工作 (对 1370 nm 波长)。而在 1480 nm 波长泵浦的掺  $\text{Er}^{3+}$  光纤中, 泵浦能级和激光上能级是一致的, 所以  $\text{Er}^{3+}$  以二能级系统方式工作。由于能级结构的不同, 实现四能级系统的粒子数反转所需的泵浦功率较小。

### (3) 掺杂基质玻璃

从物理角度来分析, 玻璃是一种热熔体冷却生成的非晶态产物, 从几个原子尺度来看其结构是规则的, 而从整体来看它是非周期非对称的。

玻璃的种类随着其中所含的成形体、改性体及它们之间相对组分比例的不同而变化, 因此, 作为稀土离子掺杂宿主的玻璃基质种类繁多。玻璃具有四个通性: ①各向同性。玻璃的物理性质在各个方向上是一致的; ②在一定的热力学条件下, 系统虽然未处于最低能量状态, 却处于一种可以较长时间存在的状态, 即处于介稳状态; ③由熔融态向玻璃态转化过程是可逆的与渐变的; ④物理、化学性质随温度变化的连续性。通常可以将用于激光介质的玻璃分为四类: 氧化物玻璃、卤化物玻璃、卤氧化物玻璃及硫属化合物玻璃, 前二类最为常见。在氧化物玻璃中, 掺入  $\text{Nd}^{3+}$  或  $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$  的磷酸盐玻璃和硅酸盐玻璃受到了很大程度的重视, 这是由于它们在高功率运用条件下有较好的热稳定性和化学稳定性, 且对稀土离子有高的溶解能力 ( $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$  掺杂浓度比石英基质玻璃高出两个数量级)。此外, 不少研究者也致力于掺  $\text{Er}^{3+}$  碲酸盐玻璃和铋酸盐玻璃的研究。掺  $\text{Er}^{3+}$  碲酸盐玻璃在光第三通信窗口 1.55  $\mu\text{m}$  处虽然具有较大的受激发射截面 ( $\sigma_e = 7.5 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ ) 和较宽的荧光半高宽 (约 65 nm), 但是其较差的玻璃热稳定性、严重的升频转换性质以及价格的昂贵性使其很难得到实际的广泛应用。

为了改善氧化物玻璃的某些特性, 一些高价离子氧化物

(如  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  等) 也成为基本的氧化物稀土光纤材料, 现在多组分氧化物玻璃也成为研究稀土掺杂光纤的基质材料。

在卤化物玻璃中, 通常是以氟化锆或氟化铈作为网络成形体, 也可以由其他重金属卤化物构成多组分玻璃。最初有关掺稀土氟化物玻璃的研究主要是为了大幅度减小光纤损耗, 然而, 这种玻璃的组分改变使得掺稀土光纤的活性光学特性发生了很大的变化, 特别是使 1300 nm 波长的光信号通过掺  $\text{Nd}^{3+}$  或掺  $\text{Pr}^{3+}$  光纤放大成为可能。这种重金属氟化物玻璃 (HMFG) 是一种出色的光纤基质, 它具有以下优异的特性: ①通光窗口宽, 在 300~8000 nm 波长范围内均有较高的透过率, 特别是在中红外区, 理论损耗低至  $10^{-3} \text{ dB/km}$ ; ②易于成纤; ③易于激活, 是稀土元素的理想宿主, 可实现极高浓度的掺杂, 所需的放大光纤长度短等。虽然受到玻璃成形体组分和化学稳定性要求的限制, 但 HMFG 的种类极为广泛, 特别是掺  $\text{Nd}^{3+}$  和掺  $\text{Pr}^{3+}$  的氟化锆光纤受到了极大的重视, 因为它能有效地实现 1300 nm 的光信号放大。

### (4) 掺稀土离子玻璃的吸收和荧光特性

1) 掺稀土离子  $\text{SiO}_2$  玻璃 掺  $\text{Er}^{3+}$  的  $\text{SiO}_2$  玻璃具有独特的发光谱, 是制造掺铒光纤放大器 (EDFA) 的基本材料。图 11.2-15 示出了用掺  $\text{Er}^{3+}$  的  $\text{SiO}_2$  玻璃拉制的光纤的典型吸收谱和荧光谱特性曲线。由图可见, 对于掺  $\text{Er}^{3+}$  的  $\text{SiO}_2$  玻璃光纤, 它在与电子跃迁相对应的 1536 nm 波长处有一荧光峰, 处于光通信的 1550 nm 低损耗窗口区; 在 800 nm、980 nm 和 1480 nm 波长处有三个吸收峰与相关的电子跃迁相对应, 这些波长刚好又与半导体泵浦激光管的发光波长区相吻合。这样, 只要有中等大小的泵浦功率就可获得高浓度的粒子数反转。

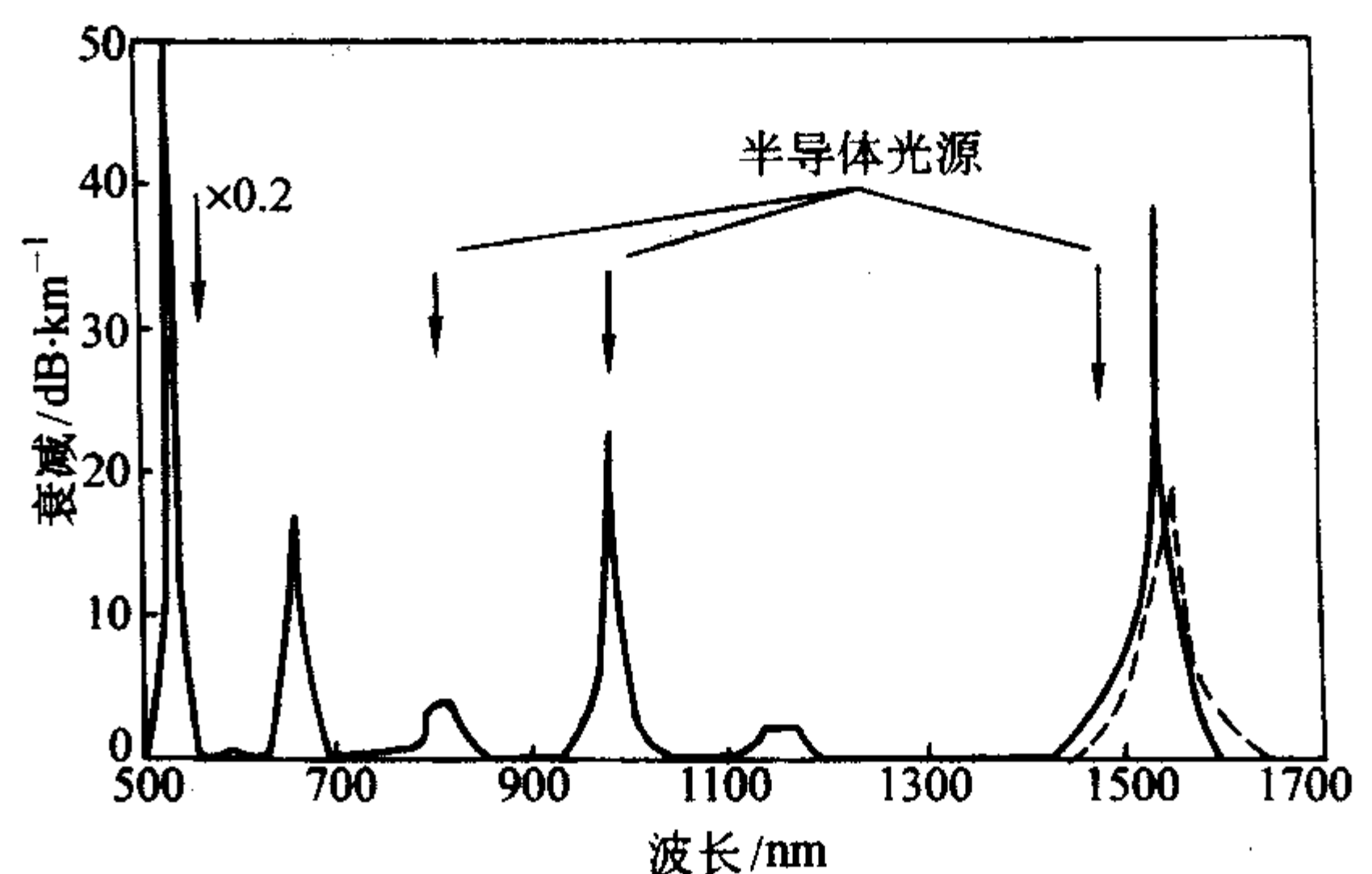


图 11.2-15 以  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  为宿主的掺  $\text{Er}^{3+}$  玻璃的吸收和荧光光谱

在掺  $\text{Nd}^{3+}$  的  $\text{SiO}_2$  玻璃中, 与相关的电子跃迁相对应, 在 900 nm、1060 nm 和 1350 nm 波长处有三个荧光峰, 而在 800 nm 和 900 nm 波长处有两个吸收峰, 此外, 在 530 nm 波长可见光区域, 还存在一些不太强的吸收峰。虽然其受激辐射峰落在 1300 nm 波长的光纤通信低色散传输窗口内, 但由于掺  $\text{Nd}^{3+}$  的  $\text{SiO}_2$  玻璃存在较大的激发态吸收 (ESA), 用于光放大时效率较低。在掺  $\text{Pr}^{3+}$  的  $\text{SiO}_2$  玻璃中, 由于能级差较小而其非辐射性衰落速率较高, 用于 1300 nm 光放大时效率亦较低。

2) 掺稀土氟化物玻璃 掺稀土氟化物玻璃的种类很多, 在此仅以掺  $\text{Er}^{3+}$  ZBLAN 玻璃为例来说明它们的荧光和吸收特性。

掺  $\text{Er}^{3+}$  ZBLAN 玻璃作为硅玻璃的替代物, 主要目的在于寻求新的辐射波长和改变掺杂玻璃的吸收和荧光谱特性。图 11.2-16 示出了含磷  $\text{Er/ZBLAN}$  玻璃的能级结构和荧光谱。



由图 11.2-16b 可以看出, 含磷  $\text{Er}^{3+}/\text{ZBLAN}$  玻璃的荧光谱比  $\text{Ge}/\text{SiO}_2$  玻璃的要宽得多, 这就意味着用它制作的光纤将会有宽的相对增益谱以及优良的噪声性能。由图 11.2-16a 可以看出, 含磷  $\text{Er}^{3+}/\text{ZBLAN}$  玻璃在 476.5 nm 激光泵浦下, 会辐射出 850 nm、988 nm、1 550 nm 和 2 700 nm 波长的光, 还可以看出,  $\text{Er}^{3+}$  工作在三能级方式下时可辐射出 850 nm 及 2 700 nm 波长的光, 而工作在四能级方式下可辐射出 988 nm 及 1 550 nm 波长的光。

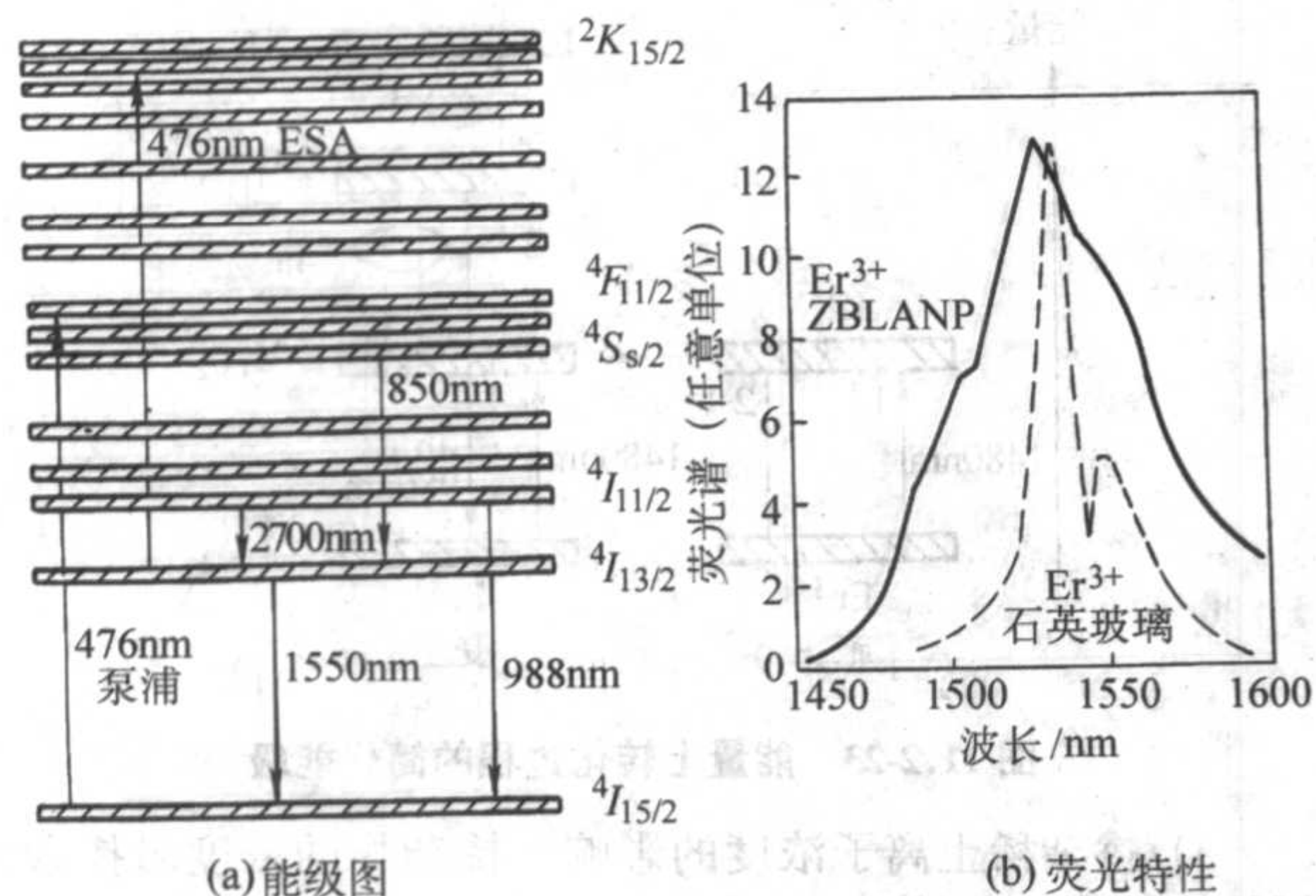


图 11.2-16 含磷  $\text{Er}^{3+}/\text{ZBLAN}$  玻璃的能级结构和荧光谱

3) 掺稀土多组分氧化物玻璃 如图 11.2-17 所示, 在 300~700 nm 之间共观察到 9 个吸收峰, 它们分别对应从  $\text{Er}^{3+}$  离子基态  $^4\text{I}_{15/2}$  到  $^4\text{F}_{9/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$ ,  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{F}_{7/2}$ ,  $^4\text{F}_{5/2}$ ,  $^4\text{F}_{3/2}$ ,  $^2\text{H}_{9/2}$ ,  $^4\text{G}_{11/2}$ ,  $^4\text{G}_{9/2}$  的吸收跃迁, 吸收中心波长分别为 651 nm, 541 nm, 519 nm, 488 nm, 458 nm, 441 nm, 408 nm, 378 nm, 365 nm。图 11.2-17b 为  $\text{Er}^{3+}$  离子基态  $^4\text{I}_{15/2}$  到激发态  $^4\text{I}_{13/2}$  的吸收跃迁, 中心波长为 1 536 nm。图 11.2-18 为掺  $\text{Er}^{3+}$  硅酸盐玻璃的荧光特性曲线。掺  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$   $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  玻璃在 976 nm 处的吸收面积明显大于单掺  $\text{Er}^{3+}$   $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  玻璃, 如图 11.2-19 所示。 $\text{Yb}_2\text{O}_3$  是作为激光玻璃的敏化剂加入玻璃中的。敏化剂的特点也是吸收泵浦光的能量, 并通过能量转换方式将吸收的能量转移给激活离子。所以敏化剂的引入使激活离子的吸收光谱得到扩张和增强, 从而增大光谱利用率, 达到提高输出效率的目的。 $\text{Er}^{3+}$  离子和  $\text{Yb}^{3+}$  离子之间的能量上转移为: 一个  $\text{Yb}^{3+}$  基态粒子吸收一个泵浦光子, 跃迁到  $^2\text{F}_{5/2}$  态; 处于  $^2\text{F}_{5/2}$  态的  $\text{Yb}^{3+}$  粒子, 与处于基态的  $\text{Er}^{3+}$  粒子发生能量转移,  $\text{Yb}^{3+}$  跃迁到基态,  $\text{Er}^{3+}$  跃迁到激发态  $^4\text{I}_{11/2}$ ; 处于  $^4\text{I}_{11/2}$  态的  $\text{Er}^{3+}$  可再与  $\text{Yb}^{3+}$  的激发态粒子发生能量上转移,  $\text{Er}^{3+}$  跃迁到  $^4\text{F}_{7/2}$  态;  $\text{Er}^{3+}$  的  $^4\text{F}_{7/2}$  能级寿命很短,  $\text{Er}^{3+}$  通过多声子无辐射跃迁到  $^4\text{S}_{3/2}$ , 再由  $^4\text{S}_{3/2}$  态向基态跃迁; 处于  $^4\text{S}_{3/2}$  态  $\text{Er}^{3+}$  还可以通过多声子无辐射跃迁到  $^4\text{F}_{9/2}$  态, 然后再跃迁到基态, 如图 11.2-20 所示。图 11.2-21 是掺  $\text{Yb}^{3+}$   $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  玻璃的光谱特性。当玻璃中加入一些高价态的氧化物时,  $\text{Yb}^{3+}$  周围环境的不对称性被提高, 从而会增大玻璃的积分吸收界面, 进而提高玻璃的发射截面。

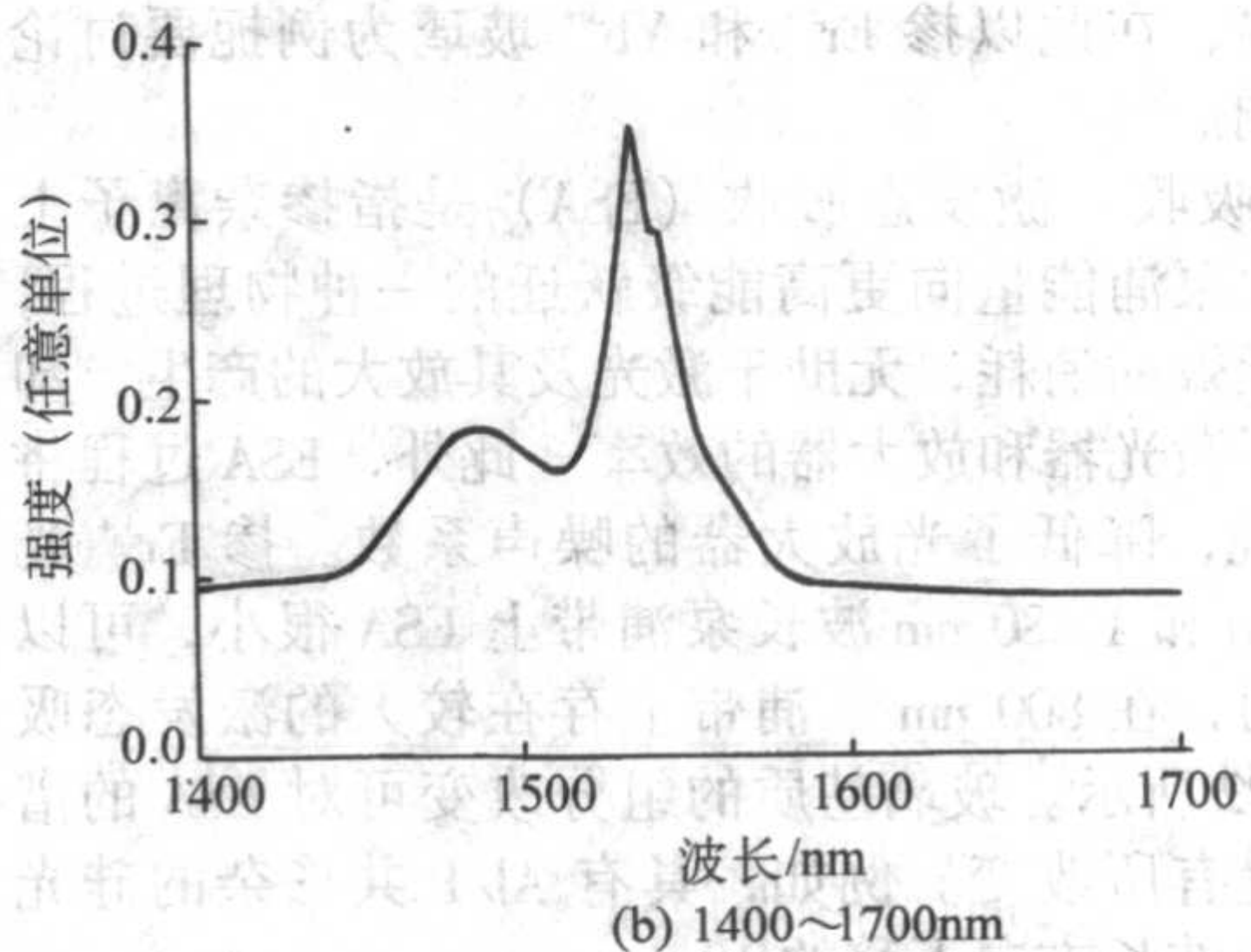
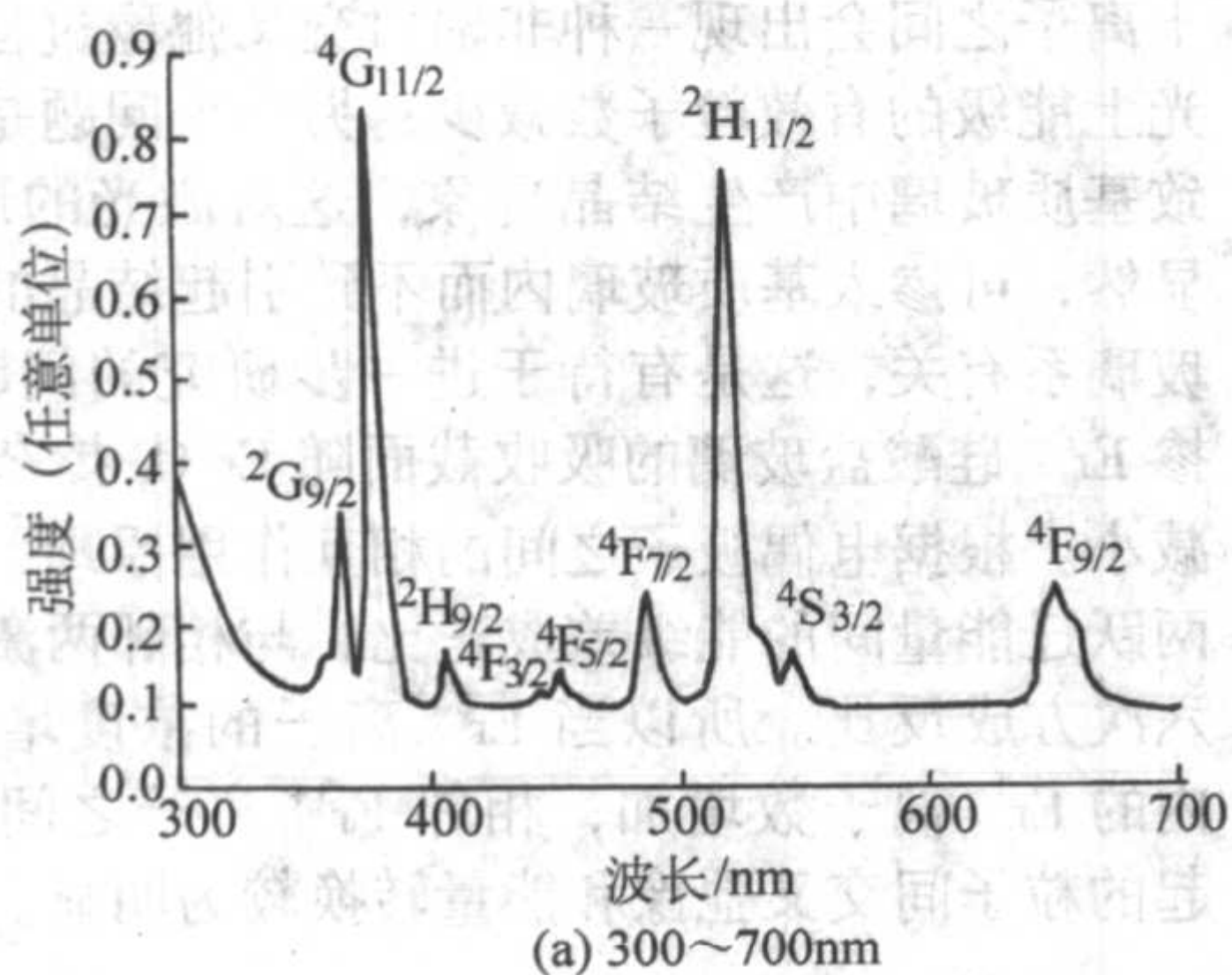


图 11.2-17  $\text{Er}^{3+}$  掺杂  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  玻璃的吸收光谱 (300~1 700 nm)

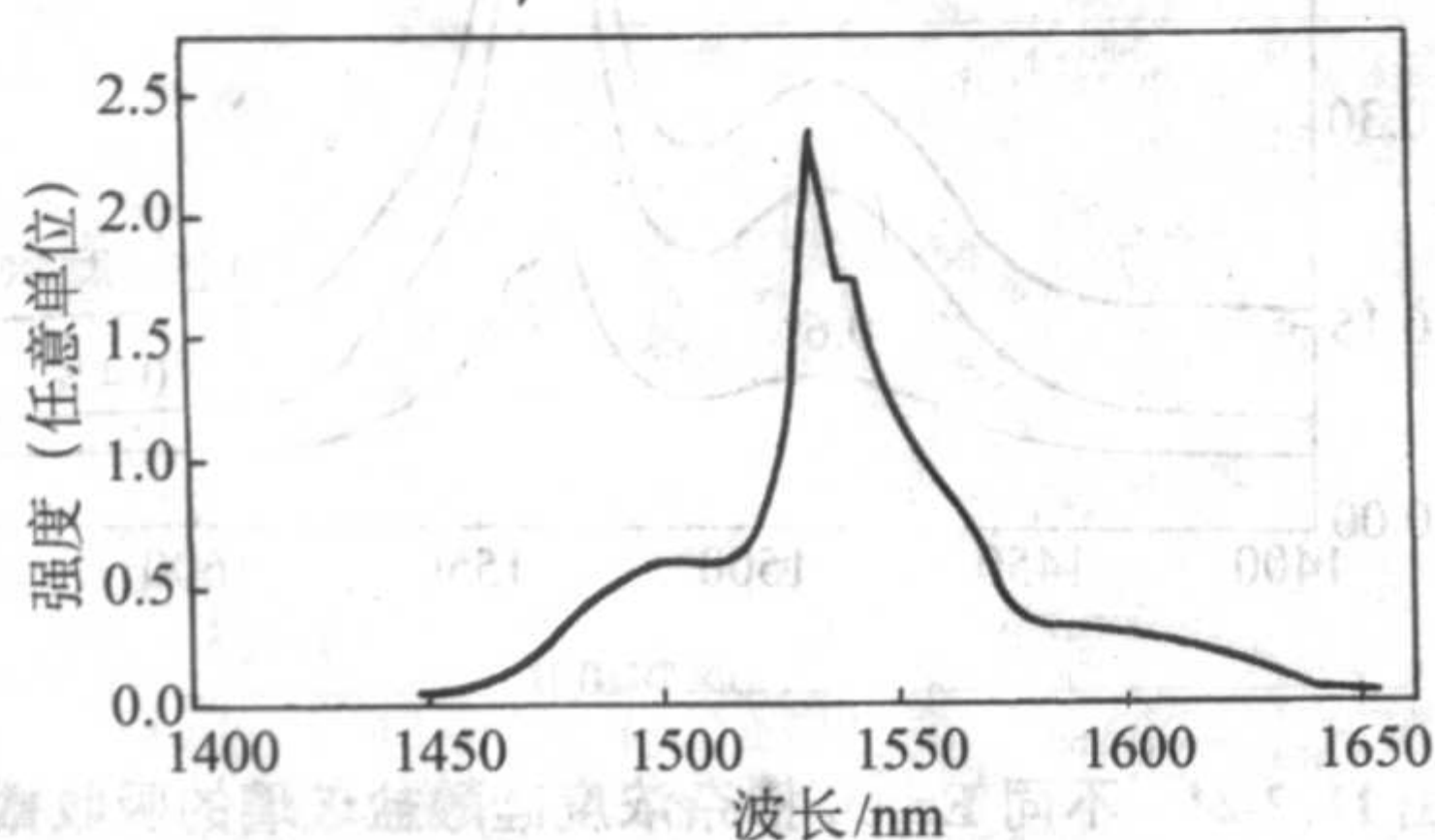


图 11.2-18 掺  $\text{Er}^{3+}$   $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  玻璃的荧光光谱

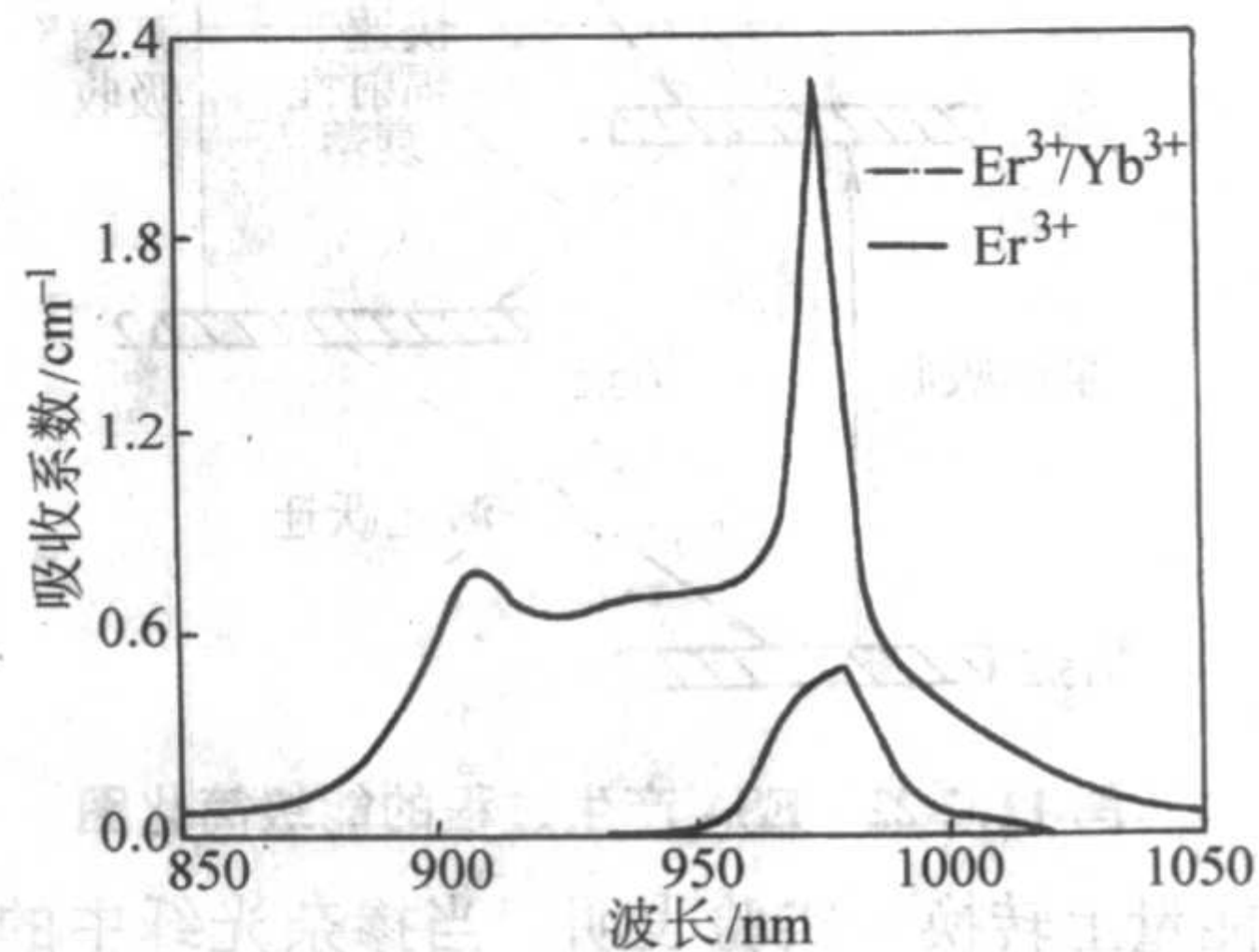


图 11.2-19  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  掺杂  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  玻璃的光谱特性



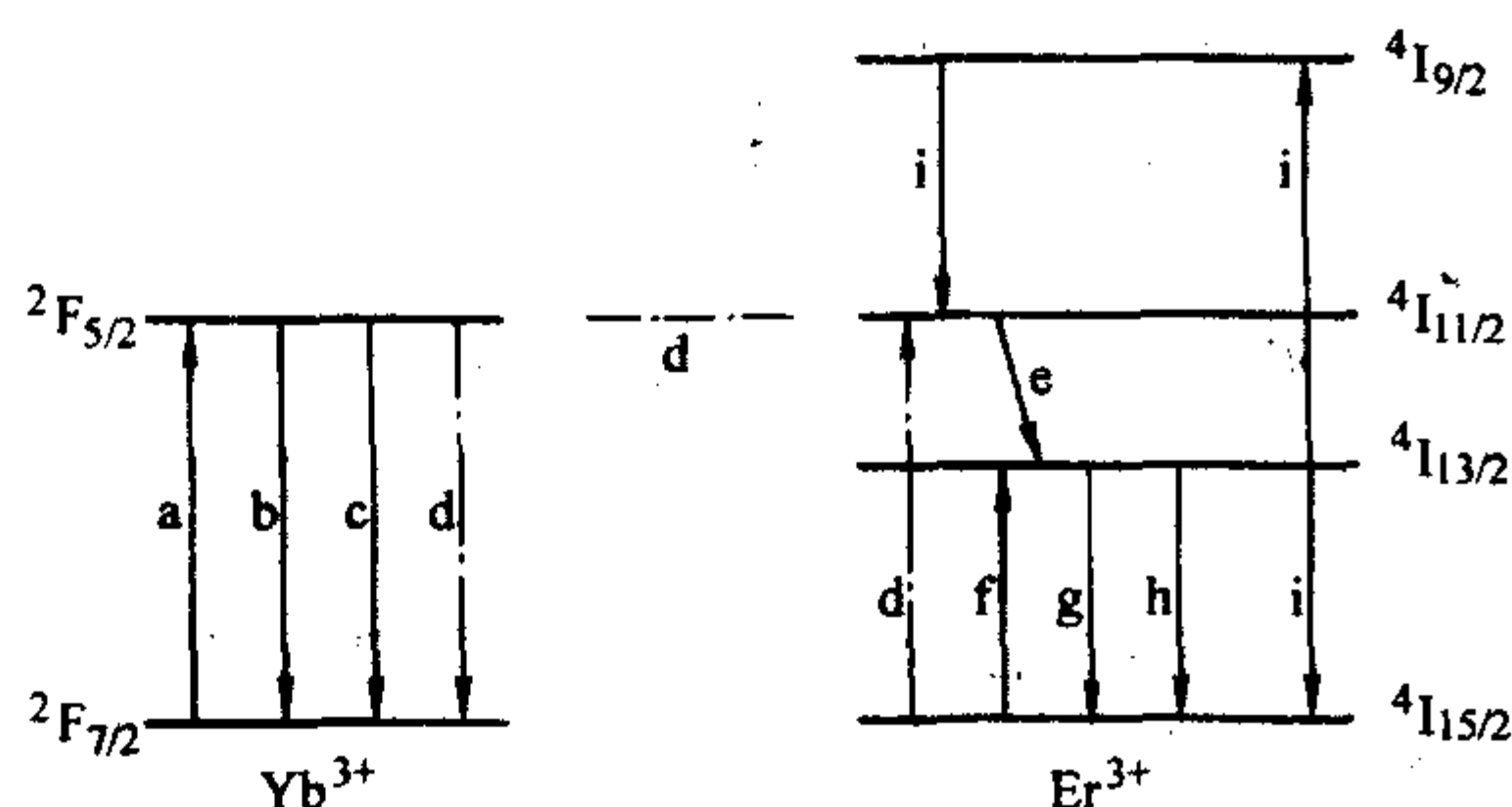


图 11.2-20 Yb³⁺-Er³⁺ 离子之间能量转移

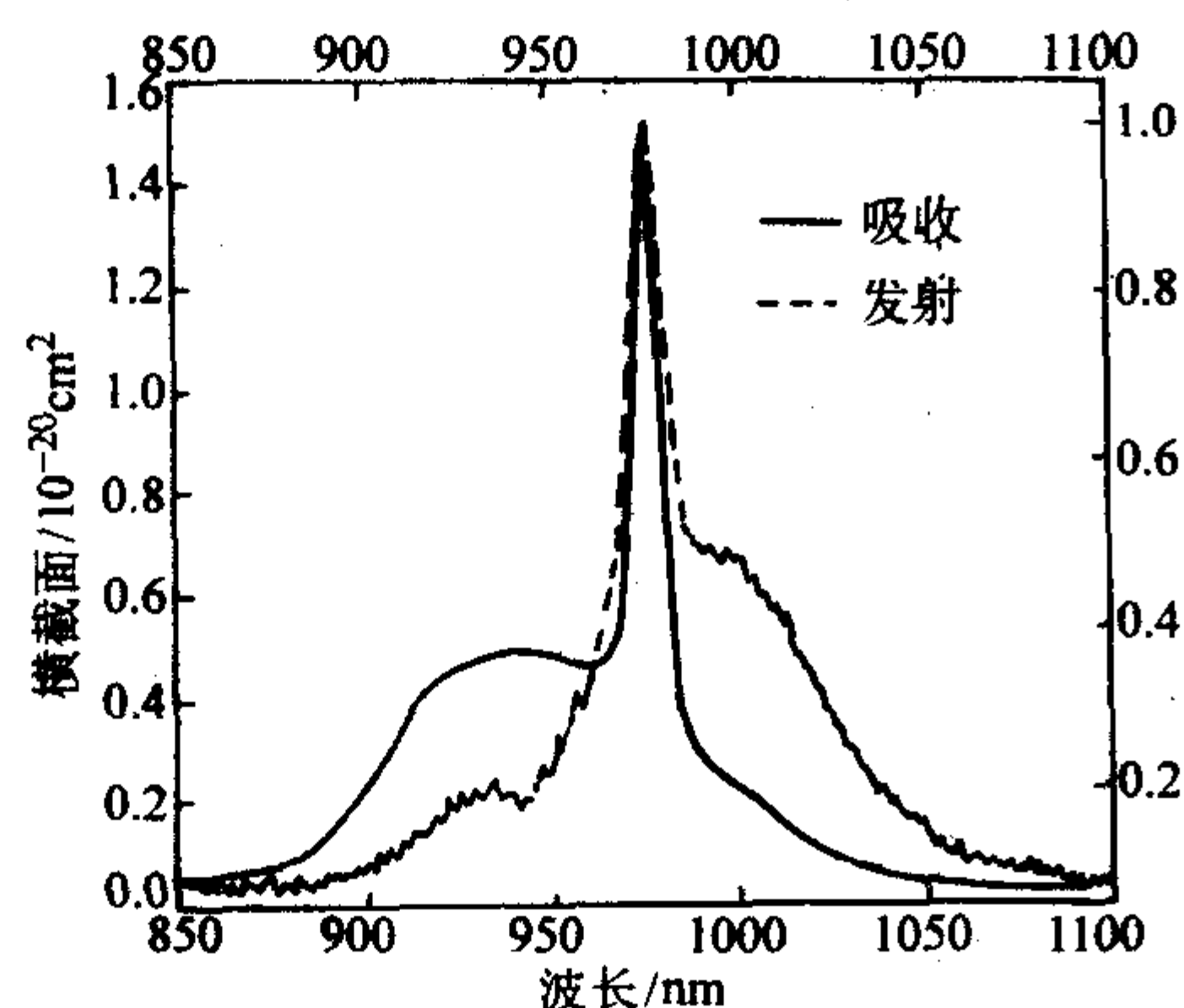


图 11.2-21 SiO₂-B₂O₃-Al₂O₃-La₂O₃ 玻璃中 Yb³⁺

#### (5) 稀土掺杂玻璃特性的影响因素

影响掺稀土元素玻璃（或者称激光玻璃）特性的因素有很多，例如：激发态吸收，泵浦能量上转换，掺杂离子浓度和温度变动等等，在此以掺 Er³⁺ 和 Yb³⁺ 玻璃为例扼要讨论这些因素的影响。

1) 激发态吸收 激发态吸收 (ESA) 是指掺杂离子上能级电子，吸收泵浦能量向更高能级跃迁的一种物理过程，这是一种能量无效的消耗，无助于激光及其放大的产生，却降低了掺杂光纤激光器和放大器的效率。此外，ESA 过程将以噪声形式出现，降低了光放大器的噪声系数。掺 Er³⁺ 光放大器在 980 nm 和 1480 nm 波长泵浦带上 ESA 很小，可以不予考虑，然而，在 800 nm 泵浦带上存在较大的激发态吸收，如图 11.2-22 所示。玻璃基质的组分改变可对 ESA 的谱特性形状与位置有所改变。例如，具有 Al/P 共掺杂的硅光纤的 ESA 峰向短波长方向下移约 10 nm。

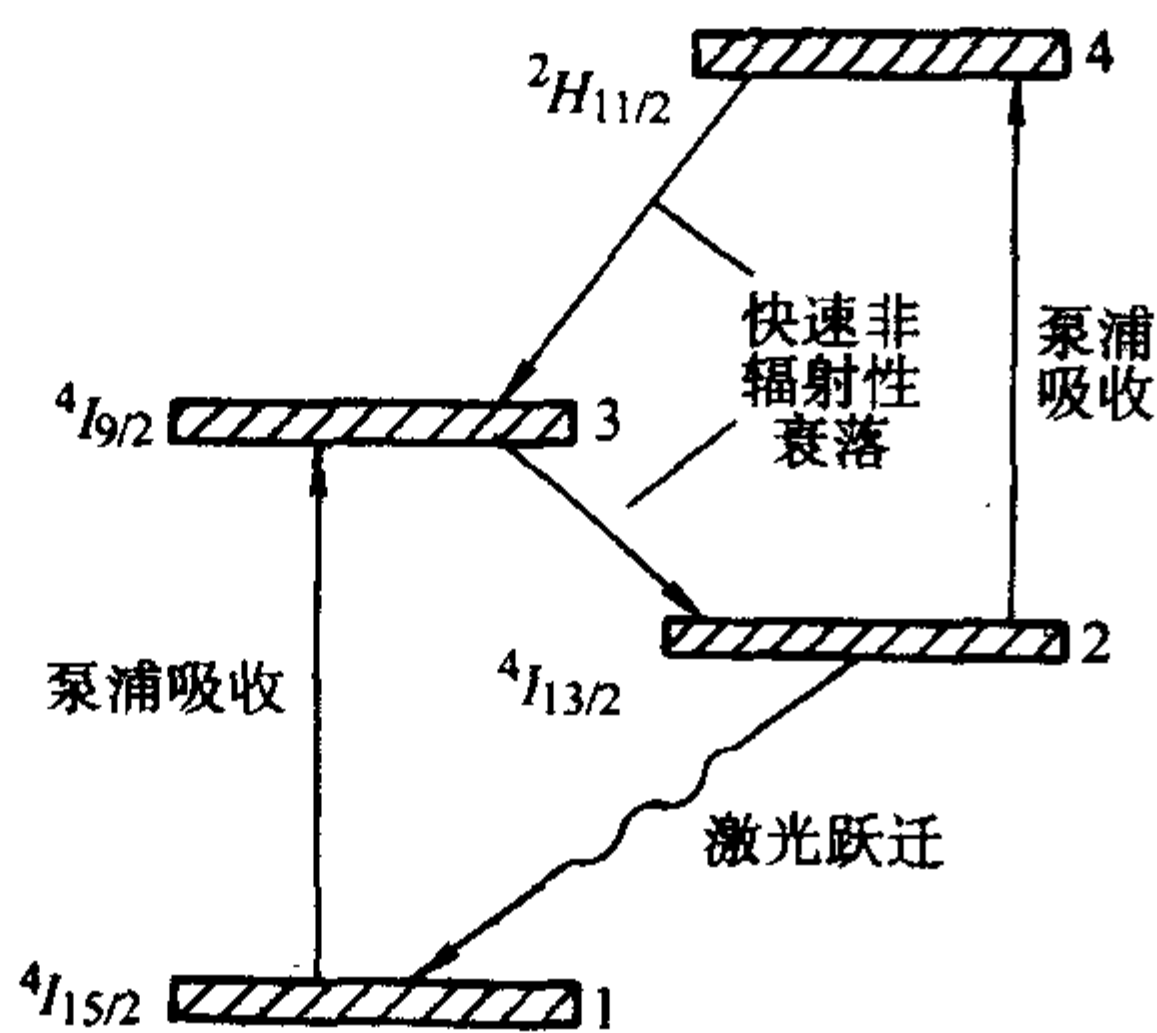


图 11.2-22 ESA 产生过程的能级简化图

2) 能量上转换 实验表明，当掺杂光纤中的 Er³⁺ 浓度增大时，其亚稳态能级 ⁴I₁₃/₂ 的寿命将缩短，其原因是相邻 Er³⁺ 之间相距太近，引起原子间的交叉弛豫和能量转换，这种弛豫过程称为双粒子能量上转换过程，如图 11.2-23 所示。开始时两个相邻的原子用 1.48 μm 的两个光子激发到上能级 ⁴I₁₃/₂；而后能量从一个原子（施主）以非辐射形式传递给

相邻原子（受主），这种能量传递使受主跃迁到较高的 ⁴I₁₃/₂ 能级；接着受主原子快速弛豫到能级 ⁴I₁₁/₂；最后，大多数受主原子衰变（4a）跃迁至激光上能级（⁴I₁₃/₂），但约有 10⁻⁴ 的受主原子弛豫回基态（4b），并发射出 980 nm 的光。这种效应使光纤掺杂浓度的提高受到了限制。解决这种限制的方法是在掺铒光纤中掺入一些 Al₂O₃ 或共掺入其他稀土离子，常见为 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺。只要 Er³⁺ 的分布均匀，这种限制就可忽略不计。

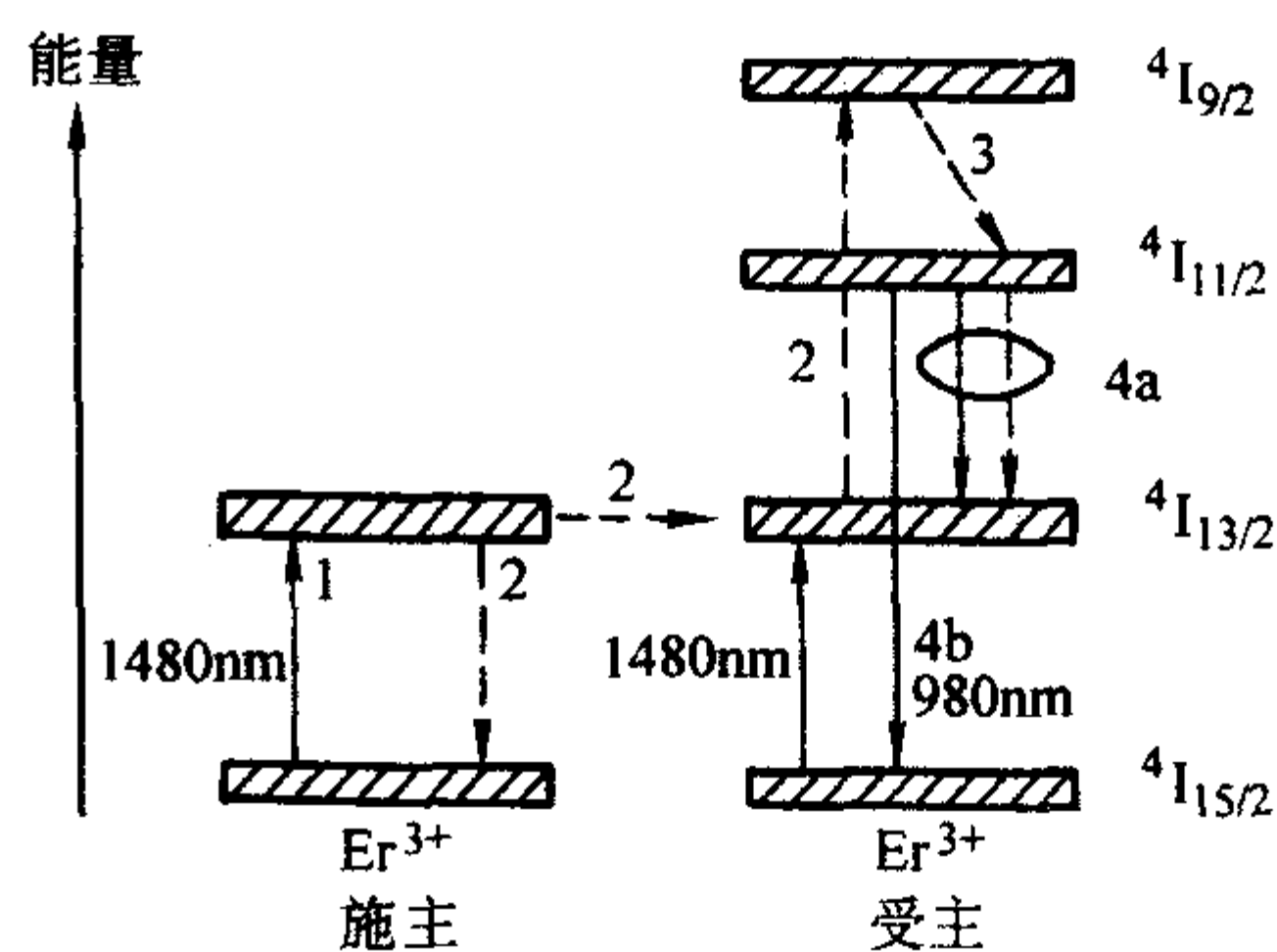


图 11.2-23 能量上转换过程的简化能级

3) 掺杂稀土离子浓度的影响 掺杂物的浓度对掺杂光纤的特性有显著的影响。例如，对于掺 Er³⁺ 光纤放大来说，存在一个最佳的掺杂浓度，浓度过高或过低均不利于形成激光放大。若掺杂过低，在掺杂离子总有效数少于入射光子的部位，激发态有可能被耗尽，所以光信号的放大受限于可被利用的有限的离子数目。反之，若掺杂过多，则会出现两种情况：其一是出现所谓浓度猝灭的问题，即高掺杂时相邻稀土离子之间会出现一种非辐射交叉弛豫过程；该过程将使激光上能级的有效粒子数减少；另一个问题是，高掺杂将会导致基质玻璃中产生结晶现象，这对激光的形成也是不利的。显然，可掺入基质玻璃内而不致引起结晶的稀土离子浓度与玻璃系有关，这是有待于进一步研究的问题。图 11.2-24 为掺 Er³⁺ 硅酸盐玻璃的吸收截面随 Er₂O₃ 掺杂浓度的增大而在减小。根据电偶极子之间的相互作用原理，交叉弛豫几率与两跃迁能量间的能级差成正比，与相邻两激活离子间距离的六次方成反比。所以当 Er³⁺ 离子的浓度增大时，单位体积内的 Er³⁺ 离子数增加，相邻 Er³⁺ 离子之间距离减小，所引起的粒子间交叉弛豫和能量转换较为明显。

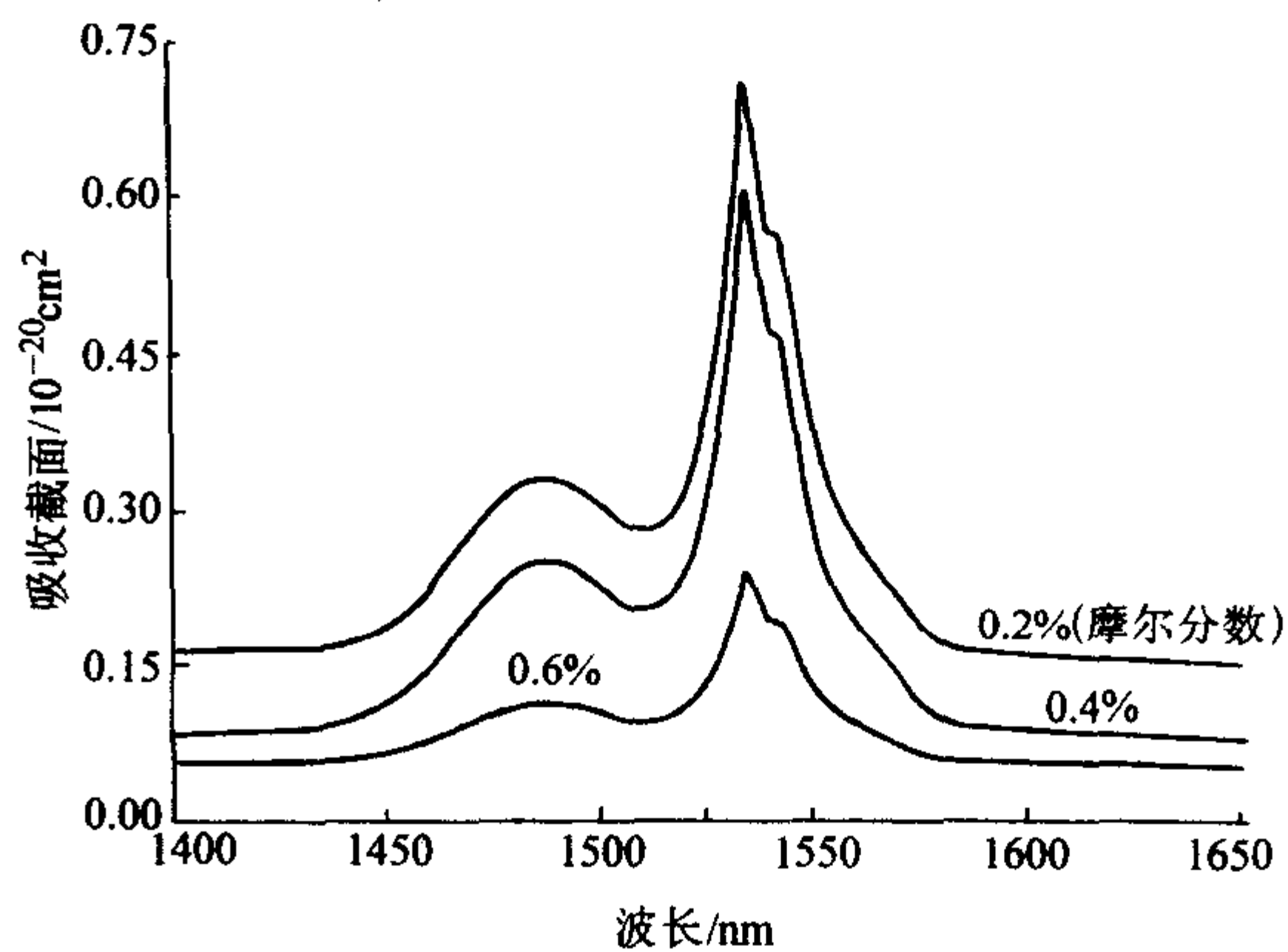


图 11.2-24 不同 Er₂O₃ 掺杂浓度硅酸盐玻璃的吸收截面

4) 吸收截面  $\sigma_a$ 、积分吸收截面  $\Sigma_a$ 、发射截面  $\sigma_p$ 、荧光寿命  $\tau$  对 Er³⁺ 离子来说，可用 Judd-Ofelt 理论来计算所有的光谱参数。从 Yb³⁺ 的吸收发射特性可以估价掺 Yb³⁺ 激光材料的潜在激光性能，重要的光谱参数包括激发态能级 ²F₅/₂ 和基态能级 ²F₇/₂ 之间的吸收和发射截面积及上能级荧



光寿命。

由下式

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{2.303 \log(I_0/I)}{Nl} \quad (11.2-7)$$

可得  $\text{Yb}^{3+}$  吸收截面。其中  $I_0$  为入射光强度,  $I$  为透射光强度,  $N$  为掺  $\text{Yb}^{3+}$  浓度 ( $\text{ion}/\text{cm}^3$ ),  $l$  为样品厚度 ( $\text{cm}$ )。已有研究表明掺  $\text{Yb}^{3+}$  玻璃受激发射截面主要取决于积分吸收截面。玻璃的积分吸收截面越大, 相应的受激发射截面就越大。积分吸收截面的定义如下

$$\sum \text{abs} = \int \sigma_{\text{abs}}(\lambda) d\lambda = \int \frac{2.303 \log(I_0/I)}{Nl} d\lambda \quad (11.2-8)$$

对于具有简单二能级的  $\text{Yb}^{3+}$  来说, Judd-Oflet 理论是不能用来计算其受激发射截面的。Weber 法是根据测定的吸收光谱和荧光光谱来计算受激发射截面。受激发射截面由 Fuchtbauer-Ladenburg 公式表示为

$$\sigma_p = 4 \sum \text{abs} / 3 \Delta \lambda_{\text{eff}} \quad (11.2-9)$$

式中,  $\Delta \lambda_{\text{eff}}$  为荧光有效线宽。宽的荧光峰处的发射截面  $\sigma_p$  (也称为有效发射截面) 在  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂硅酸盐玻璃中出现在 1010 nm 附近。它与  $\sigma_p$  的关系可由式 11.2-10 得到

$$\frac{\sigma_s}{\sigma_p} = \left( \frac{n_p}{n_s} \right)^2 \left( \frac{\lambda_s}{\lambda_p} \right)^5 \left[ \frac{(dI/d\lambda)_s}{(dI/d\lambda)_p} \right] \quad (11.2-10)$$

$n_p$ 、 $n_s$ 、 $\lambda_p$ 、 $\lambda_s$  分别为主、次峰的折射率和波长。由 Cauchy 色散公式可算出  $n_p$ 、 $n_s$ 。

$$n(\lambda) = a + b/\lambda^2 \quad (11.2-11)$$

式中,  $a$  和  $b$  为系数。

倒易法 (Reciprocity Method) 是利用玻璃吸收光谱来计算受激发射截面的, 与荧光光谱的测试无关。它的计算公式可表示为

$$\sigma_{\text{em}}(\lambda) = \sigma_{\text{abs}}(\lambda) (Z_1/Z_u) \exp[(\Delta E - hc\lambda^{-1})/KT] \quad (11.2-12)$$

式中,  $Z_1/Z_u$  为配分函数, 对玻璃来说近似为 1.0,  $\Delta E$  为零线能量, 即激发态  $^2F_{5/2}$  和基态  $^2F_{7/2}$  两能级的最低 Stark 能态能量差。

$\text{Yb}^{3+}$  激发态  $^2F_{5/2}$  的荧光寿命  $\tau$  可由自发辐射几率  $A$  表示为

$$A = \frac{32\pi n^2}{3\lambda^4} \sum \text{abs} \quad \text{和} \quad \tau = \frac{1}{A} \quad (11.2-13)$$

式中,  $\bar{\lambda}$  为吸收带平均波长;  $n$  是对应  $\bar{\lambda}$  的折射率, 可由式 (11.2-11) 算出。

材料被激发时, 有许多粒子处于激发态; 停止激发后, 一开始处于激发态的粒子较多, 发出的荧光较强, 随着时间的推移, 激发态的粒子数越来越少, 发出的光也越来越弱。这种发光强度下降的过程称为发光衰减。考虑一个简单的情

况, 荧光发射是一个单光子过程, 发光衰减有下列表达式

$$I_f(t) = I_f(0)e^{-(t/\tau)} \quad (11.2-14)$$

式中,  $I_f(t)$  是荧光强度随时间的变化函数; 见图 11.2-25。 $I_f(0)$  是时间  $t=0$  时的荧光强度。

荧光寿命  $\tau_f$  是激发光激发停止后强度衰减到初始值的  $1/e$  时所需要的时间。荧光寿命的测量, 按激发光源的不同所用的方法也不一样。如激发光源是用连续激光, 可用相移法进行测量; 如用脉冲激光激发时, 可用直接记录法或光子计数法。

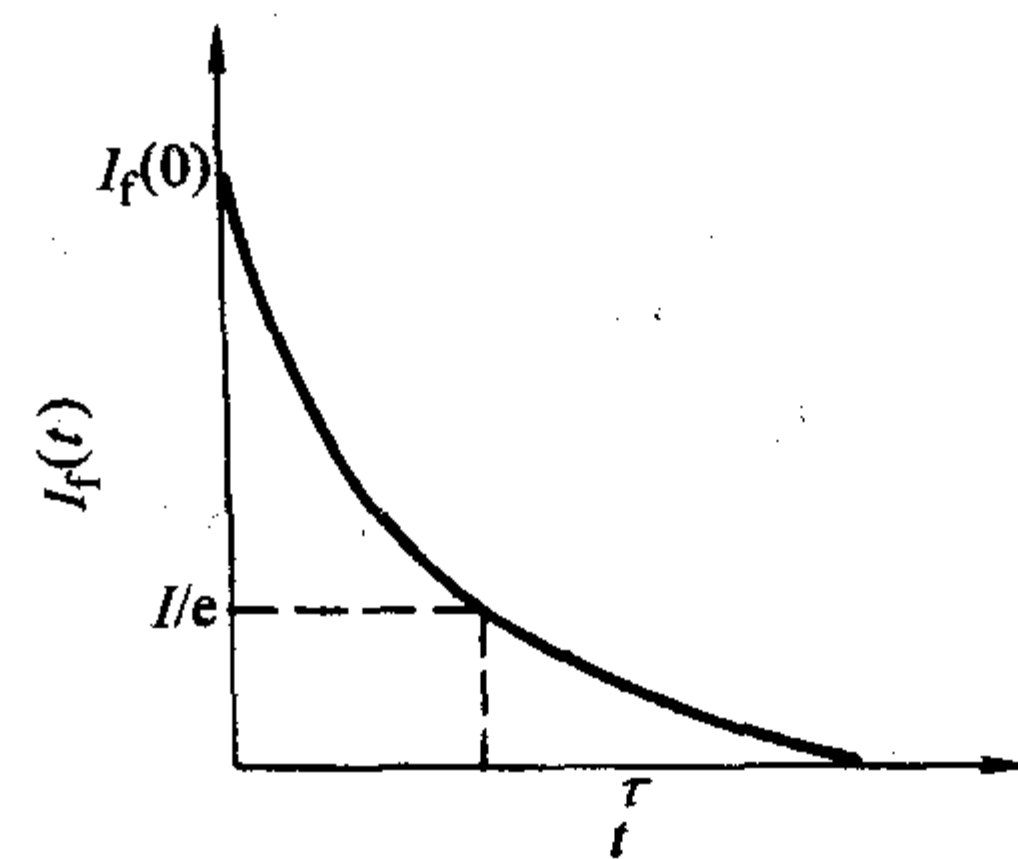


图 11.2-25 荧光强度衰减曲线

5) 荧光俘获 当荧光光谱和基态的吸收光谱有较大的光谱重叠区时, 光子从亚稳态产生的自发发射被基态离子再吸收。这些初始的激发态离子就通过自发发射更多的光子而弛豫, 这些光子被再吸收, 那么整个过程就被重复。总的结果是从块状的样品测得的荧光寿命比相应单个孤立离子的要长。这就是荧光俘获效应。在测量中, 由于荧光俘获效应的存在, 可使测量结果增大 30%。在这种情况下计算得到的理论寿命将非常接近真实值, 故更加具有参考价值。荧光俘获效应会影响发射光谱形状, 造成对受激发射截面、荧光有效半高宽参数的测量和计算。该效应与样品的厚度和稀土离子掺杂浓度大小等因素密切相关。一般在测量  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂激光玻璃的荧光寿命时, 样品厚度为 0.3 ~ 1 mm。图 11.2-26 为不同  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  浓度磷酸盐玻璃和不同样品厚度的荧光光谱。从图中可以看出: 同一掺杂浓度下, 样品越厚, 受抽运光作用的  $\text{Yb}^{3+}$  离子越多, 从基态  $^2F_{7/2}$  能级激发跃迁至激发态  $^2F_{5/2}$  能级的离子数增多, 从而产生的荧光越强。另外, 同一掺杂浓度下, 荧光谱线形状随样品厚度其变化也有不同, 主要表现有两点: 一是荧光主峰和荧光次峰随着  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度和样品厚度增加向长波方向移动。在高浓度下, 向长波方向移动幅度加大; 二是荧光次峰荧光强度与荧光主峰荧光强度比值大小随着厚度增加而增大, 在 6% (摩尔分数)  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  高掺杂浓度下, 位于 975 nm 附近的荧光主峰随厚度增加而逐渐消失, 如图 11.2-26c 所示。

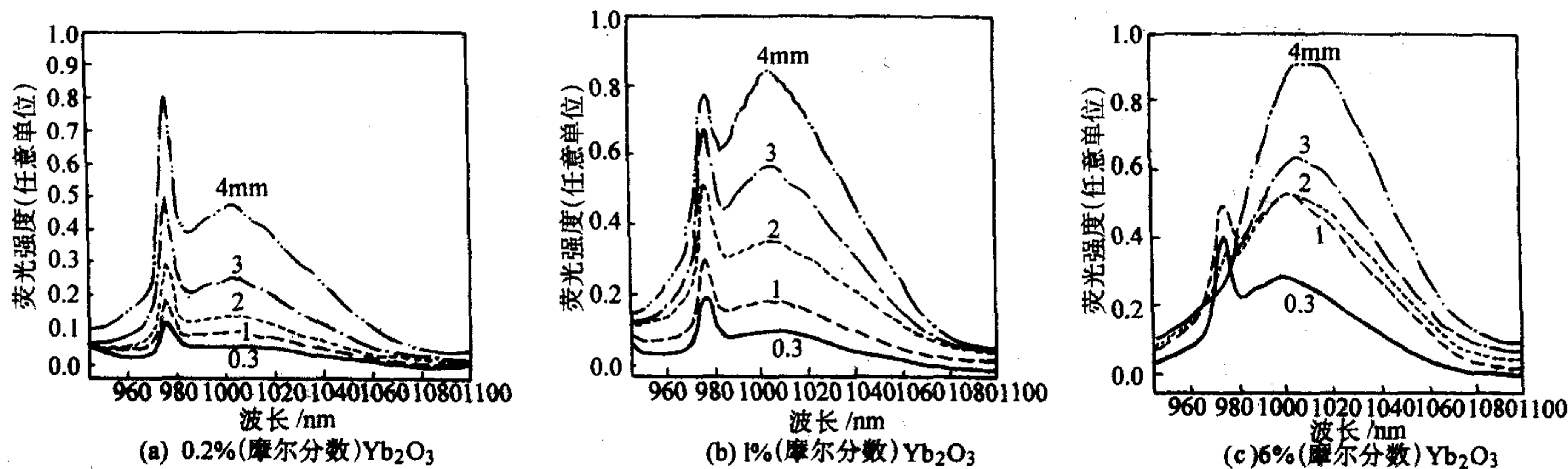
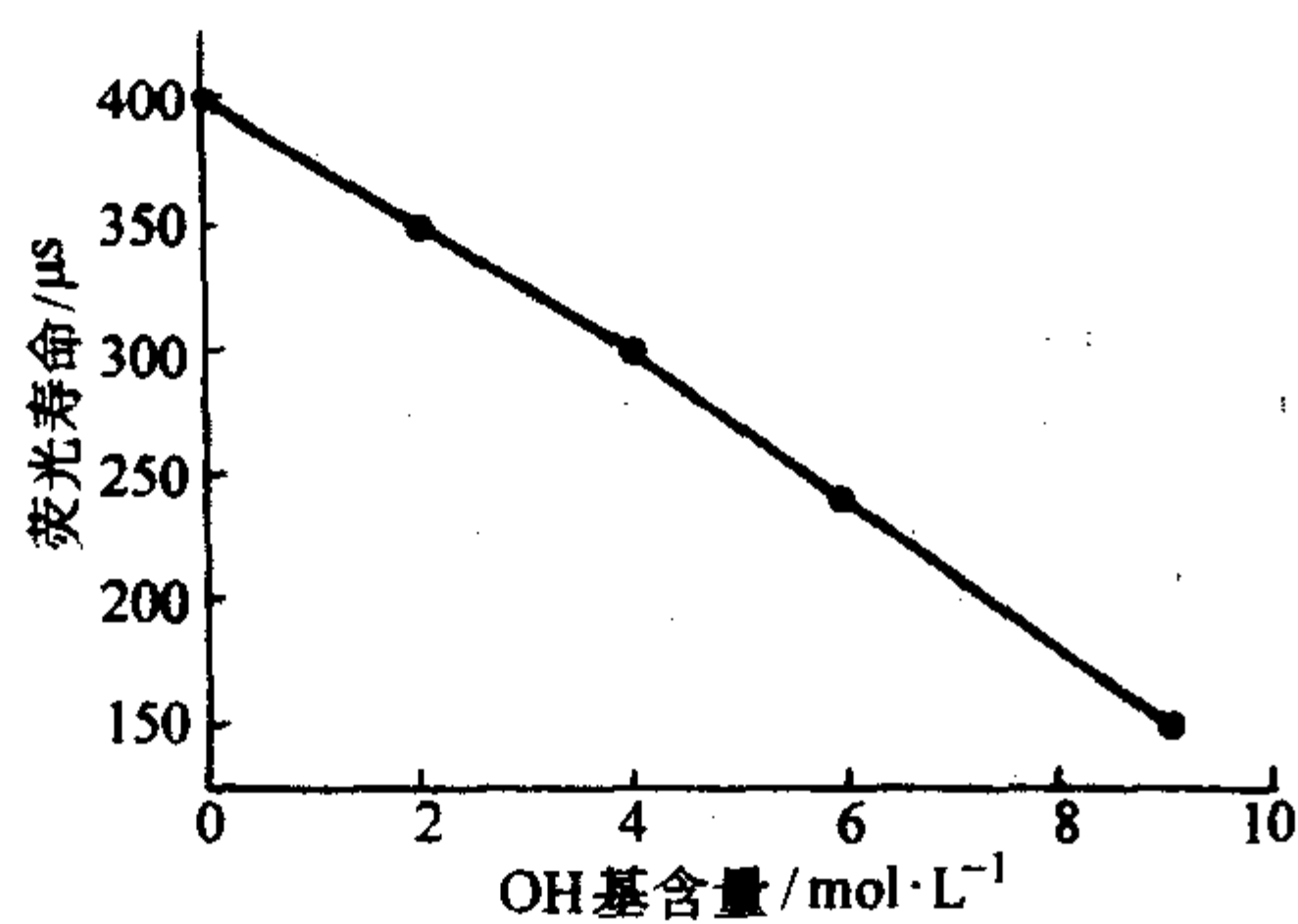
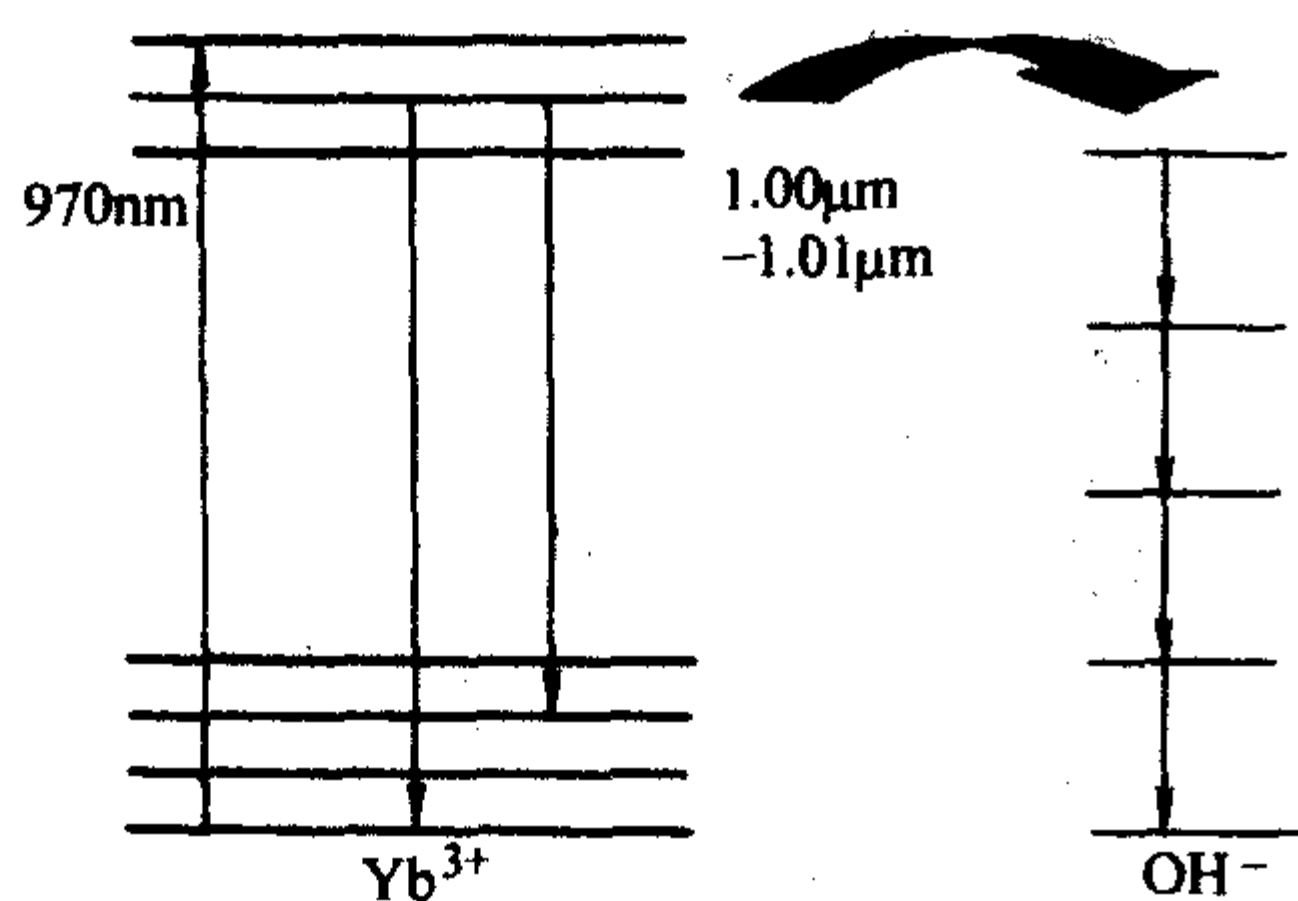


图 11.2-26 不同  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  浓度磷酸盐玻璃荧光光谱



## 6) OH基对磷酸盐激光玻璃的性能影响

① OH基对玻璃荧光寿命的影响 与硅酸盐玻璃不同,磷酸盐玻璃对水有强烈的亲和力。磷酸盐配合料是使用含吸附水和结晶水的磷酸二氢盐,在空气中大量吸收水形成各种磷酸的五氧化二磷,因而含大量水。在熔炼过程中挥发了大部分,但在冷却后的玻璃中仍然留有残余水分,它以OH基形式结合于玻璃结构网络中。磷酸盐玻璃中OH基含量比硅酸盐玻璃大得多。玻璃中的水能产生强烈的红外吸收。由于玻璃中OH基振动频率要比其他结合键振动频率高得多,其振动频率位于 $2700 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ ,结果只需要3~4个声子振动就可使激活离子如 $\text{Yb}^{3+}$ 离子的激发态 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级无辐射跃迁到基态能级 $^2\text{F}_{7/2}$ 。玻璃中OH基含量的存在,增大了激光玻璃中 $\text{Yb}^{3+}$ 离子的无辐射跃迁几率,使玻璃中激活离子( $\text{Yb}^{3+}$ )的亚稳态寿命缩短。图11.2-27为掺 $\text{Yb}^{3+}$ 离子磷酸盐玻璃荧光寿命与OH基含量的关系。从图中可知,玻璃中OH基含量对磷酸盐玻璃中 $\text{Yb}^{3+}$ 寿命有强烈的猝灭效应,图11.2-28示出了OH基的这种猝灭过程。因此,OH基是 $\text{Yb}^{3+}$ 离子荧光发射的强力猝灭剂。OH基的存在对荧光寿命和荧光强度有显著的影响,因而需要在玻璃制备过程中采取除水措施,将玻璃中的OH基含量降到最低。

图 11.2-27 OH基含量对掺 $\text{Yb}^{3+}$ 离子磷酸盐玻璃荧光寿命的影响图 11.2-28 OH基对 $\text{Yb}^{3+}$ 离子寿命的猝灭效应

② OH基对玻璃热膨胀系数、转变温度( $T_g$ )、软化温度( $T_f$ )、密度和折射率影响图11.2-29为玻璃热膨胀系数 $\alpha$ 与OH基含量的关系。从图11.2-29可知:①当OH基含量减少时,热膨胀系数降低,且变化较快;②当OH基含量较高时,热膨胀系数的变化较缓慢;③在相同的OH基含量的情况下,N21型玻璃的热膨胀系数比HLC-5型玻璃低。图11.2-30为玻璃的 $T_g$ 、 $T_f$ 与OH基含量的关系。从图11.2-30可知:①当OH基含量减少时, $T_g$ 、 $T_f$ 略有上升;②在相同OH基含量的情况下,N21型玻璃的 $T_g$ 、 $T_f$ 比HLC-5型玻璃高。图11.2-31为玻璃密度与OH基含量的关系。从图11.2-31可知:①当OH基含量减少时,N21型玻璃的密度略有减小,而HLC-5型玻璃的密度变化则不明显。图11.2-32为玻璃折射率与OH基含量的关系。

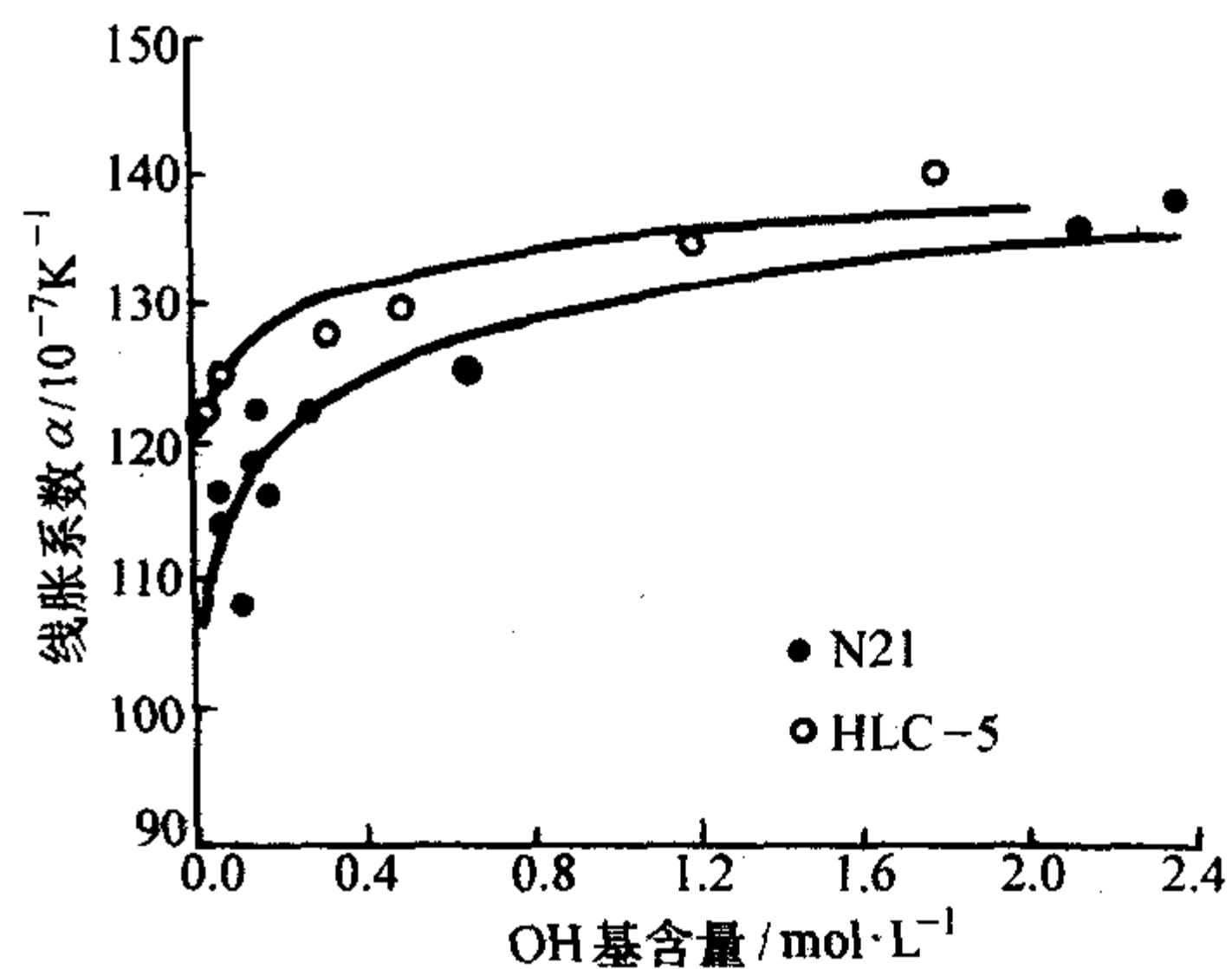


图 11.2-29 OH基对玻璃热膨胀系数的影响

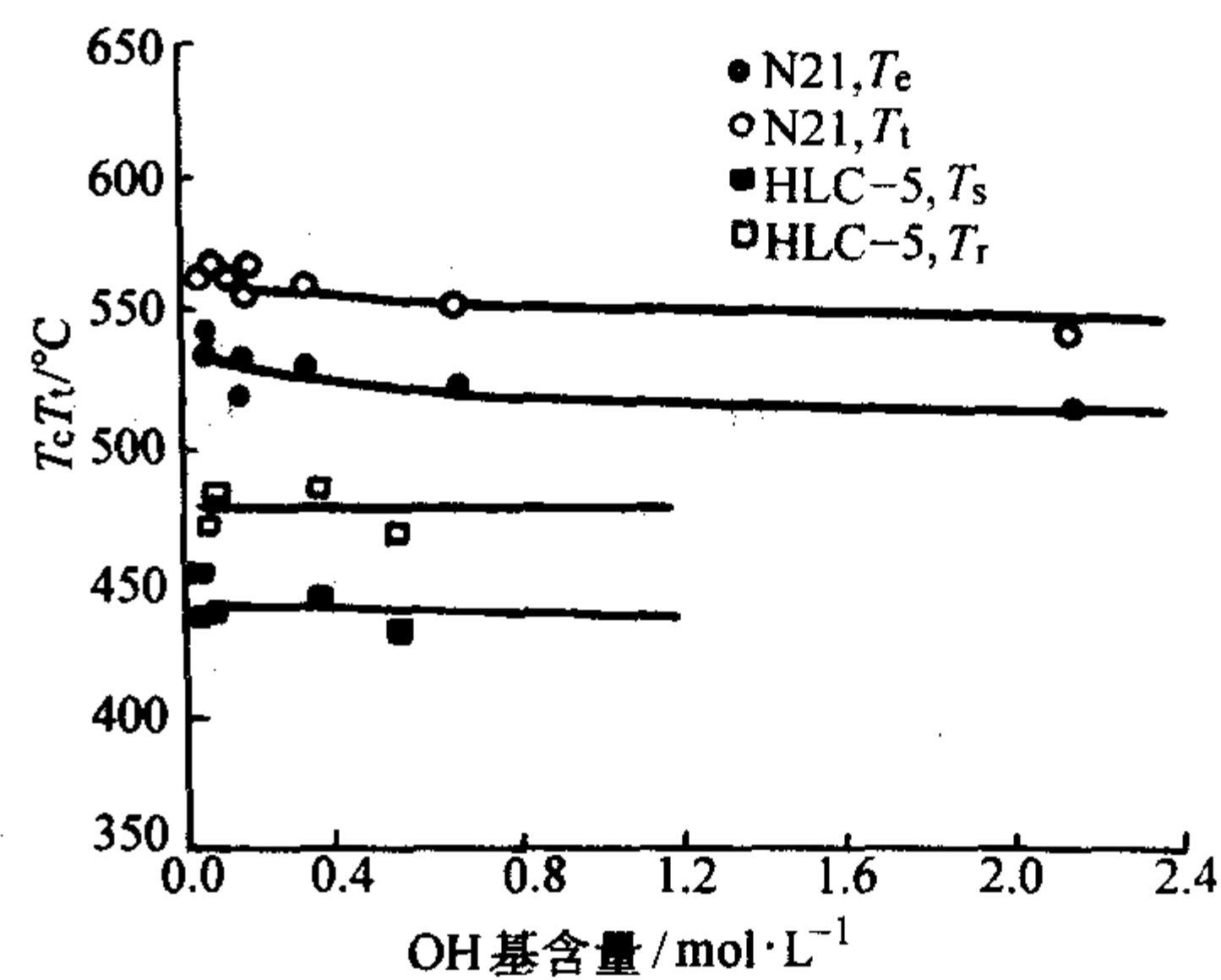
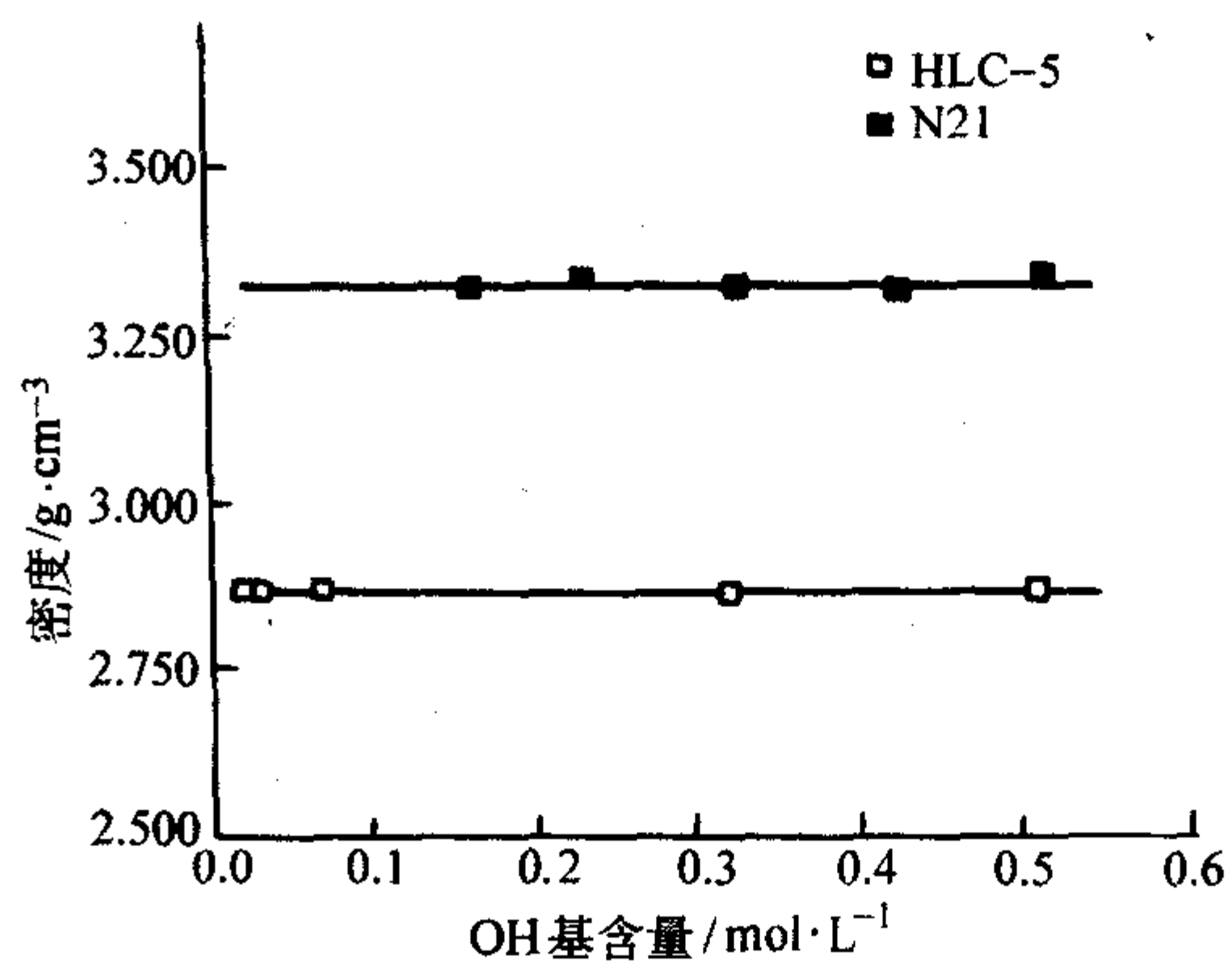
图 11.2-30 玻璃的 $T_g$ 、 $T_f$ 与OH基含量的关系

图 11.2-31 OH基对玻璃密度的影响

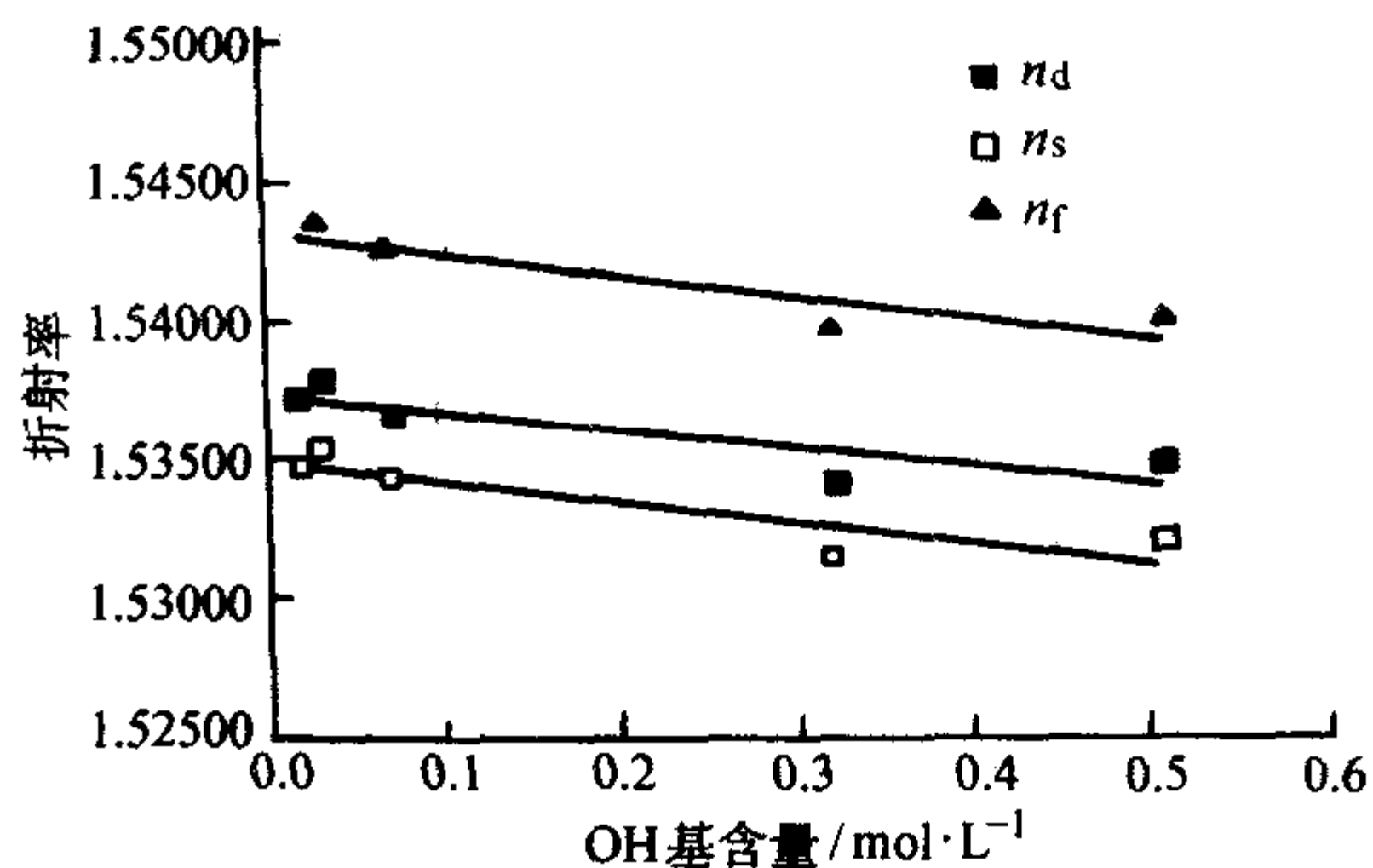


图 11.2-32 OH基对玻璃折射率的影响

上述物理性质的变化取决于OH基在玻璃中的结合形式。OH基在磷酸盐玻璃中的结合形式为图11.2-33中a、b、c所示,玻璃中OH基的红外吸收主要在 $3.47 \mu\text{m}$ 附近,(图



11.2-34 为 N21 型和 HLC5 型玻璃的红外吸收光谱) 即磷酸盐玻璃中 OH 基主要以  $\equiv\text{P}-\text{OH}\cdots\text{O}-\text{P}\equiv$  形式存在。吸收带很宽, 这可能是由玻璃基质远程无序的结构特点所决定的。通

常在熔炼玻璃过程中采用通氧气来消除或减少 OH 基含量。OH 基含量减少时反应为

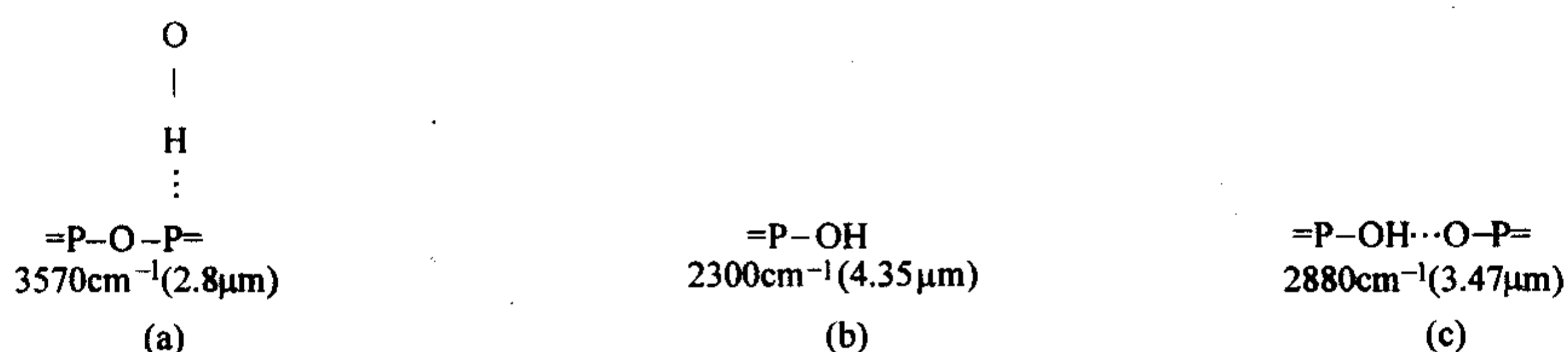


图 11.2-33 OH 基在玻璃中的结合形式

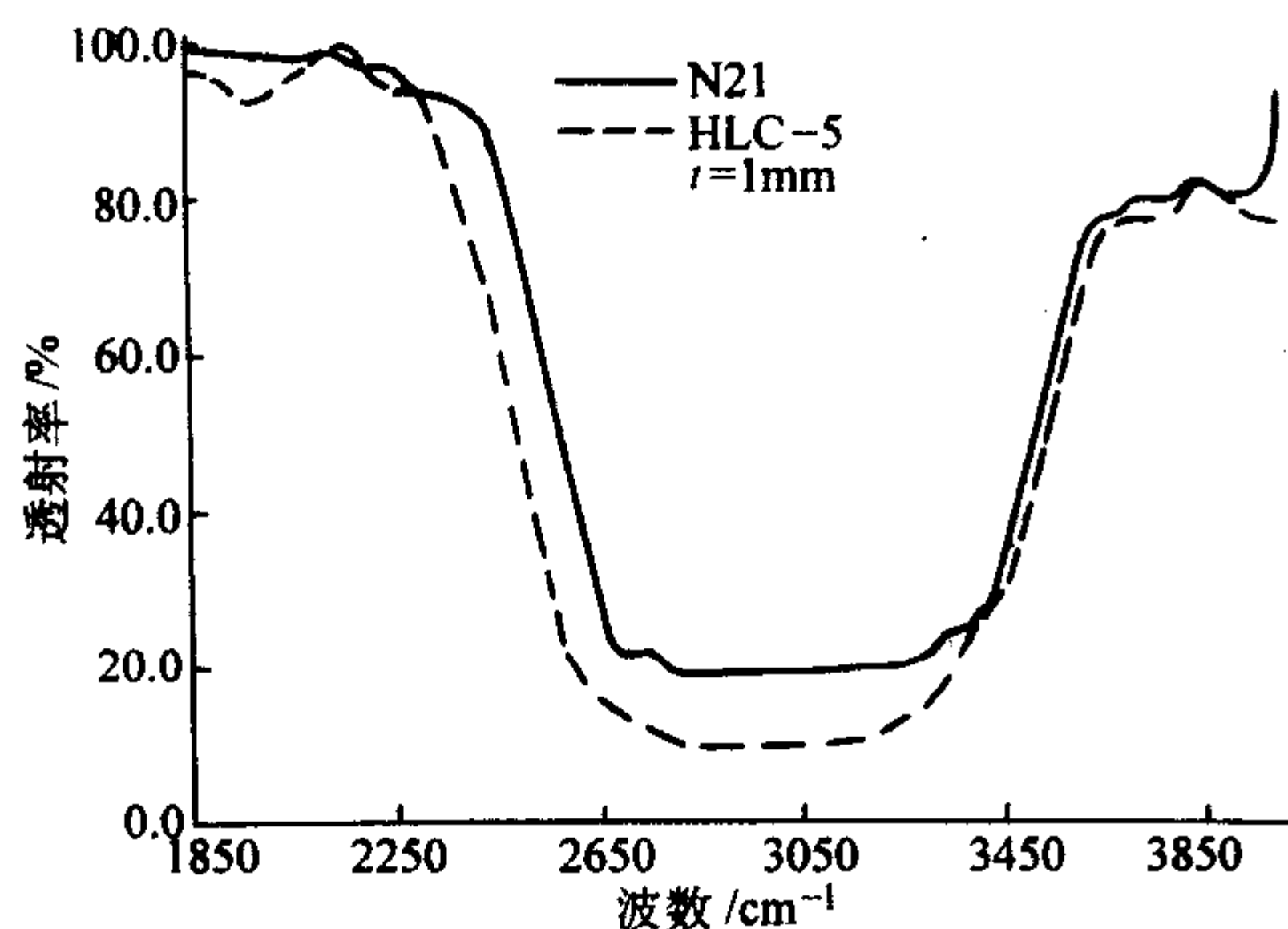


图 11.2-34 N21 型和 HLC5 型玻璃的红外吸收光谱

7) 激光性能参数 由于  $\text{Yb}^{3+}$  离子只有两个能级 ( $^2F_{7/2}, ^2F_{5/2}$ ), 吸收光谱和荧光光谱部分重叠, 因此激光输出波长处的共振吸收对激光振荡的效率影响很大, 参数可表征为获得零增益所需激发态的最小粒子数 ( $\beta$ ) 高效率半导体泵浦可将大量  $\text{Yb}^{3+}$  离子激发到激发态, 从而降低基态吸收损耗,  $I_{\text{sat}}$  表征为将所有  $\text{Yb}^{3+}$  离子都激发到激发态, 实现基态耗尽模式激光运行的难易; 参数  $I_{\text{min}}$  表示在没有别的损耗的激光放大器中, 克服阈值功率所需要吸收的最小泵浦强度。显然  $\beta$ 、 $I_{\text{sat}}$  和  $I_{\text{min}}$  与激光材料中  $\text{Yb}^{3+}$  离子的吸收和发射特性有关。从激光性能出发,  $\beta$ 、 $I_{\text{sat}}$  和  $I_{\text{min}}$  越小越好。

由于玻璃结构无序的特点,  $\text{Yb}^{3+}$  离子的吸收和发射谱带较宽, 吸收和发射截面可用对易原理联系起来

$$\sigma_{\text{em}}(\lambda) = \sigma_{\text{ab}}(\lambda) \frac{Z_l}{Z_u} \exp\left[\frac{(E_d - hc\lambda^{-1})}{KT}\right] \quad (11.2-15)$$

$$I_{\text{min}} = \beta \cdot I_{\text{sat}} \quad (11.2-16)$$

$$\beta = \frac{\sigma_{\text{ab}}(\lambda_{\text{em}})}{\sigma_{\text{em}}(\lambda_{\text{em}}) + \sigma_{\text{ab}}(\lambda_{\text{em}})} = \left\{ 1 + \frac{Z_l}{Z_u} \exp\left[\frac{(E_d - hc\lambda^{-1})}{KT}\right] \right\}^{-1} \quad (11.2-17)$$

$$I_{\text{sat}} = \frac{hc}{\lambda_p \sigma_{\text{ab}}(\lambda_p) \tau_f} \quad (11.2-18)$$

$$I_{\text{min}} = \frac{hc}{\lambda_p \sigma_{\text{ab}}(\lambda_p) \tau_f} \left\{ 1 + \frac{Z_l}{Z_u} \exp\left[\frac{(E_d - hc\lambda^{-1})}{KT}\right] \right\}^{-1} \quad (11.2-19)$$

其中  $\sigma_{\text{em}}(\lambda)$  为波长  $\lambda$  处的发射截面,  $Z_l$ ,  $Z_u$  分别为激光上下能级的配分函数, 其比值在高温范围可用上下能级简并度之比近似代替。  $E_d$  为零线能量, 即上下能级 Stark 分裂的最低子能级之间的能级间距。  $\tau_f$  为激发态能级寿命,  $h$ ,  $K$ ,  $c$  分别为 Planck 常数、Boltzmann 常数和光速。  $\lambda_{\text{em}}$ ,  $\lambda_p$ ,  $T$  分别为弱发射波长 (激光波长)、峰值吸收波长 (泵浦波长) 和温度 ( $K$ )。

8) 光程长温度系数 由于激光玻璃在被抽运的过程中

内部会有残存热量, 它会改变光程长而造成焦点变化, 从而导致光束质量下降。光程长温度系数如果为零, 光程长度不随温度变化。激光玻璃要求光程长系数越小越好。光程长温度系数  $\delta$  定义如下:

$$\delta = (n-1)\alpha + dn/dt \quad (11.2-20)$$

式中,  $\alpha$  为线膨胀系数;  $dn/dt$  为折射率温度系数。

9) 非线性折射率  $n_2$  非线性折射率  $n_2$  是用于高功率激光装置的激光玻璃的重要参数之一。  $n_2$  和三阶非线性系数  $\gamma$  定义如下

$$n_2 = \frac{cnd\gamma}{40\pi} \quad (11.2-21)$$

$$\gamma = \frac{K(n_d - 1)(n_d^2 + 2)^2}{n_d \nu [1.52 + (n_d^2 + 2)(n_d + 1)\nu/6n_d]^{1/2}} \quad (11.2-22)$$

式中,  $K$  为经验常数, 等于  $2.8 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ ;  $c$  为光速。非线性折射率  $n_2$  的大小是衡量玻璃的非线性效应的主要参数。可以用玻璃简单的色散倒数推算玻璃的非线性折射率, 即

$$\nu = \frac{n_d - 1}{n_F - n_C} \quad (11.2-23)$$

式中,  $n_d$ 、 $n_F$ 、 $n_C$  为玻璃在光谱线  $d$  (587.6 nm)、 $F$  (486.1 nm) 和  $C$  (656.3 nm) 处的折射率。

$\nu_d$  在 68~90 之间时, 有

$$n_2 = 25.24 - 0.23\nu_d (10^{-14} \text{ esu}) \quad (11.2-24)$$

$\nu_d$  在 25~68 之间时, 有

$$n_2 = 3210/\nu_d - 34.67 (10^{-14} \text{ esu}) \quad (11.2-25)$$

在强激光光学系统应用中, 激光玻璃的非线性折射率系数大会使光在玻璃中产生集束现象, 引起自聚焦丝状破坏。为了避免该现象的发生, 必须减小非线性折射率系数。为了要获得低的非线性折射率  $n_2$ , 希望基质玻璃具有高的  $\nu_d$  值。

## 5.2 掺杂光纤的制造与特性测量

在光纤放大器的研究发展过程中, 掺杂光纤制造技术是其成功的先决条件, 关键是如何严格控制稀土离子的掺杂浓度, 并具有较低本底损耗, 这在预制棒制作阶段就必须注意, 以严格控制生产出的掺杂光纤质量和性能, 同时对已拉制成的掺杂光纤的各种特性参数进行测量。对于掺  $\text{Yb}^{3+}$  双包层光纤而言, 要求纤芯和内包层材料的热学性能、物理化学性能和部分光学特性相近或匹配, 这样便于后续拉丝工作的进行。

### 5.2.1 掺杂光纤的制造

避免稀土离子聚集是制造稀土光纤的一个难题, 只有有效地控制反应气体的蒸气压及处理温度才能达到规定的要求, 这是掺杂光纤与常规光纤制造方法与其处理过程不同之处, 下面扼要介绍各种制造方法, 并说明其不同之处。

(1) 掺稀土氧化物玻璃的制造方法



掺杂  $\text{SiO}_2$  玻璃的制造方法主要有改进化学气相沉积法 (MCVD), 轴向气相沉积法 (VAD), 外气相沉积法 (OVD), 溶解法和棒入管法等等。

1) 改进化学气相沉积法 在制造通信光纤时要求常温下卤化物的初始蒸气压为几十托 (Torr) 左右, 但是稀土卤化物的常温蒸气压很低, 只有当将含稀土卤化物的温度加热到  $500 \sim 1000^\circ\text{C}$  左右时, 才能保证足够的掺杂稀土卤化物浓度。图 11.2-35 示出了用加热海绵体、原材料和喷射器等方法来实现稀土卤化物在氧化还原反应过程中与常规反应物蒸气一起传送方案, 在所有这些方案中, 均将蒸气压源靠近反应区并通过与其他反应物混合的办法来稀释浓度。

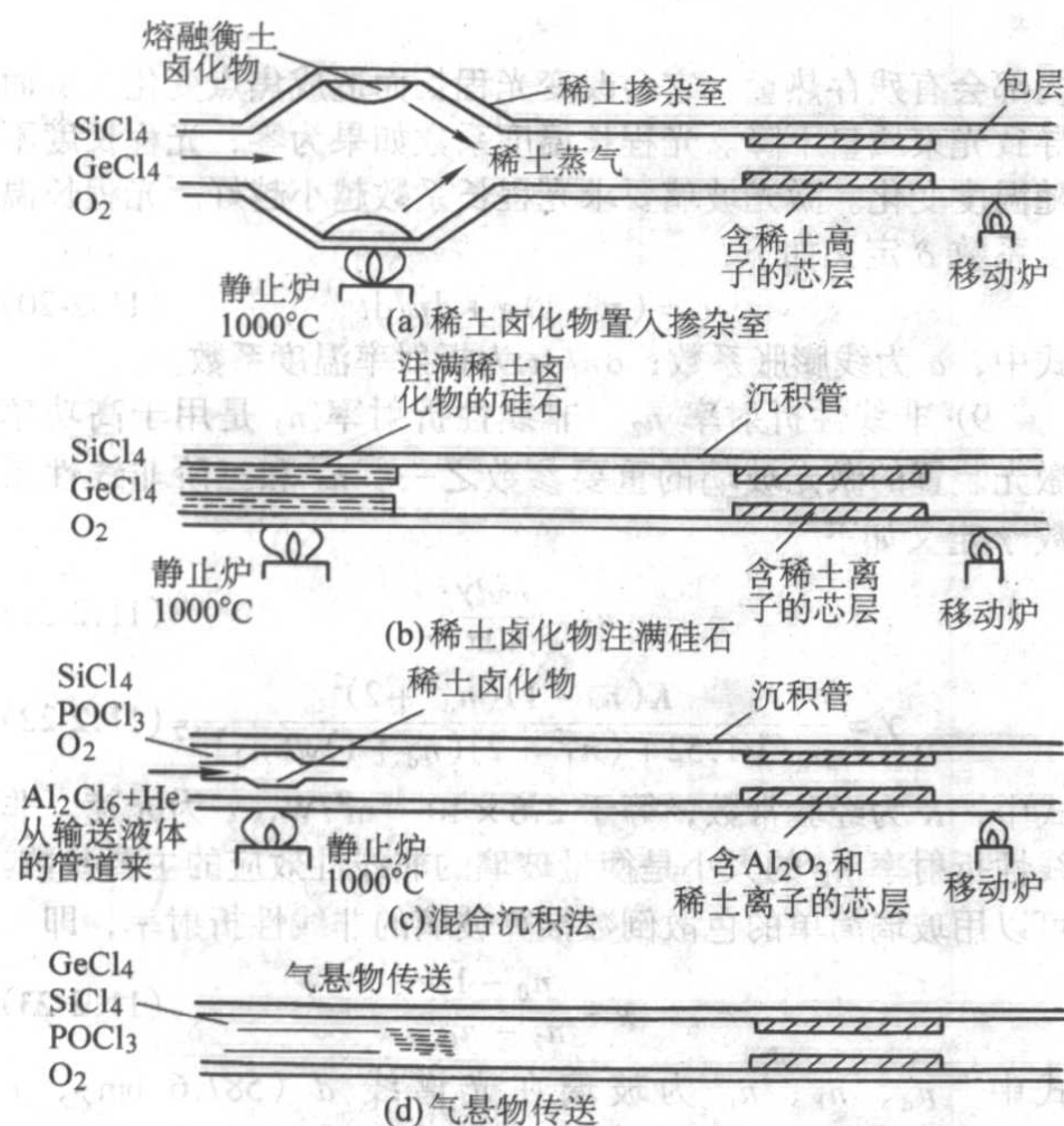


图 11.2-35 采用 MCVD 制造掺杂光纤预制棒过程中低蒸气压稀土掺杂物的传送方法

2) 外气相沉积法 (如图 11.2-11 所示) 在外气相沉积法制造过程中, 在旋转的心轴表面形成多孔“靶棒”。整个沉积过程是通过单焰加热器轴向来回移动并将“种棒”旋转而分层沉积的, 它是通过采用与 MCVD 相同的改变注入蒸气成分的办法控制芯包层折射率差, 沉积过程结束后将“靶棒”抽出, 并在高温下干燥和熔化形成预制棒。在 OVD 方法中, 稀土离子是以有机化合物形式加入到反应焰中的, 与 VAD 预制棒制作相同, OVD 制成的预制棒亦需干燥与烧结, 使在沉积过程结束后的烧结过程中也可用扩散法掺入稀土离子。

3) 轴向气相沉积法 (如图 11.2-12 所示) 采用轴向气相沉积法制成的预制棒是多孔的, 因此, 可将其与后面提及的溶解法综合制造掺杂光纤, 但是为了避免注满多孔预制棒的过程, 可直接掺入稀土离子。在用 VAD 沉积掺杂玻璃时, 既可用单焰加热也可用更复杂的加热过程 (如双焰加热)。在加热化学反应过程中生成的玻璃粒子沉积到转动的“种棒”上面, 双焰加热过程可大大提高沉积速率。采用这种方案可使掺杂稀土离子向纤芯部分集中, 有利于制作具有优良性能的稀土掺杂光纤。

4) 溶液法 如上所述, 所有的气相沉积方案均采用各种办法克服稀土金属卤化物的低蒸气压问题, 主要是精确控制反应物的预热温度, 以达到预定的掺杂浓度, 这样就增加了制造过程的复杂性, 因此人们就采用新的方案——液相法

来进行稀土掺杂光纤的制造, 改进了商用掺杂光纤的制造工艺, 这种制造方法也称溶解掺杂法或“种棒”浸泡法。如图 11.2-36 所示。采用这一方法可以实现  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与稀土离子共掺杂。

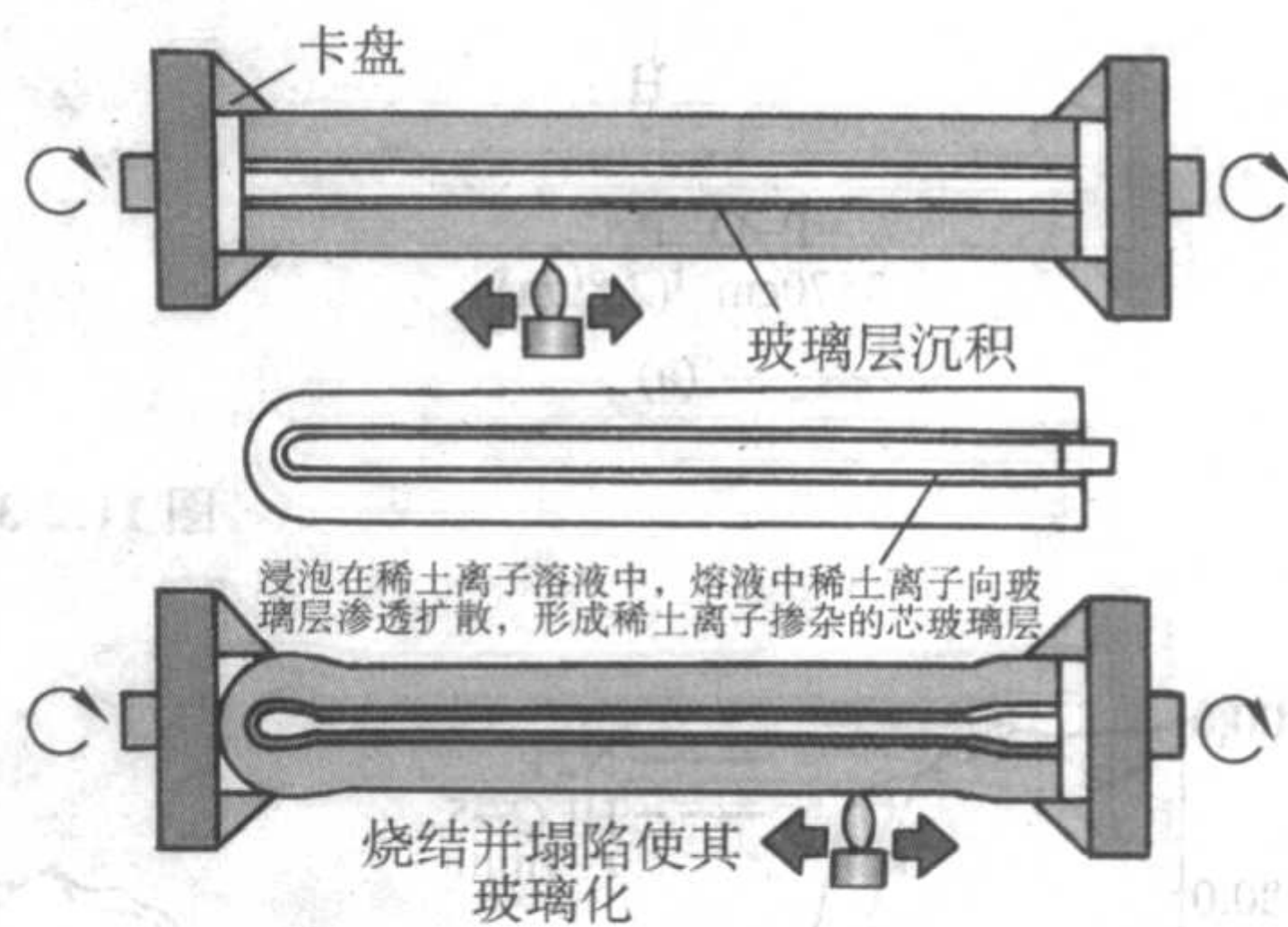


图 11.2-36 溶液法制备稀土离子掺杂光纤预制棒

5) 棒入管法 (如图 11.2-4 所示) 棒入管法就是将含稀土离子的玻璃棒套入具有相同热胀系数的玻璃管中高温拉制成光纤, 在早期人们多用这种方法制作稀土掺杂光纤。这种方法要求作为宿主的“软玻璃”中含有大量网格外体, 例如钠和钙等, 以防稀土离子聚集成团。目前, 这种棒入管法并未在掺稀土光纤中直接应用, 但是在制作预制棒外包层及小芯径活性光纤 (与常规通信光纤相比) 时起了很大的辅助作用。

#### (2) 活性卤化物光纤的制造

卤化物掺杂玻璃 ZBLAN 是由  $\text{ZrF}_4$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{LaF}_3$ 、 $\text{AlF}_3$  及  $\text{NaF}$  构成的混合物, 在制作过程中很难保证其纯度, 衰减较大 (与理论分析相差甚远) 且容易被腐蚀, 因此目前尚未考虑以此作为传输媒质, 但用它作为掺稀土玻璃宿主, 只要将其中的  $\text{LaF}_3$  用所需的稀土氟化物替换, 则可制成高达百分之几掺杂浓度的卤化物光纤。

制作 ZBLAN 光纤的标准方法是浇铸法。在制造过程中, 首先将适当组分的包层材料熔化, 其熔点为  $850^\circ\text{C}$ , 比常规  $\text{SiO}_2$  熔点低得多, 然后将熔融物倒入轴向离心旋转的模具中, 从而以包层材料形成了一玻璃管, 再将芯层材料倒入管中固化, 最终将预制棒取出拉制成光纤。这种制作方法只能制作芯层较粗的多模光纤, 而多模光纤因泵浦效率较低而在使用中存在很大的问题。

制作芯层较细的单模光纤是通过将浇铸法制成的预制棒从 10 mm 直径拉伸至 1 mm 直径, 拉伸预制棒外面必须再套上一外包层, 以保证最终得到的单模光纤有确定的芯包尺寸比例。

采用类似于棒入管法和 MCVD 法综合的办法还可以制作出掺杂浓度低、芯径小且长度长的掺杂光纤, 这种光纤可用于分布式光纤放大器中。另外, 可以通过精密控制技术拉制出特殊波导结构的光纤 (如锥形芯层光纤), 制成优化的特种光纤放大器。总之, 高性能放大器的制作成功是与高精度的掺杂光纤制造密不可分的。

#### (3) 掺 $\text{Yb}^{3+}$ 双包层光纤预制棒的制备

双包层光纤由纤芯、内包层和外包层构成, 如图 11.2-37、图 11.2-38、图 11.2-39 所示。折射率沿径向变化为纤芯大于内包层, 而内包层大于外包层。泵浦光在内包层中传播, 并以折线方式反复穿越掺杂纤芯, 而信号光则在掺杂纤芯内传播。较小的芯径能保证单模信号的输出, 较大的内包



层口径则有利于泵浦光的耦合。普通的单模掺杂光纤由纤芯和单一包层构成,泵浦光和信号光都在纤芯内传播,LD泵浦光耦合到单模纤芯的效率低。用大横向尺寸、大数值孔径的内包层泵浦技术,便于LD泵浦光与光纤之间的耦合,且有比普通单模光纤大得多的耦合效率。还有一个主要优点是:不再要求泵浦光是单模激光,可以使用大功率半导体激光器泵浦。

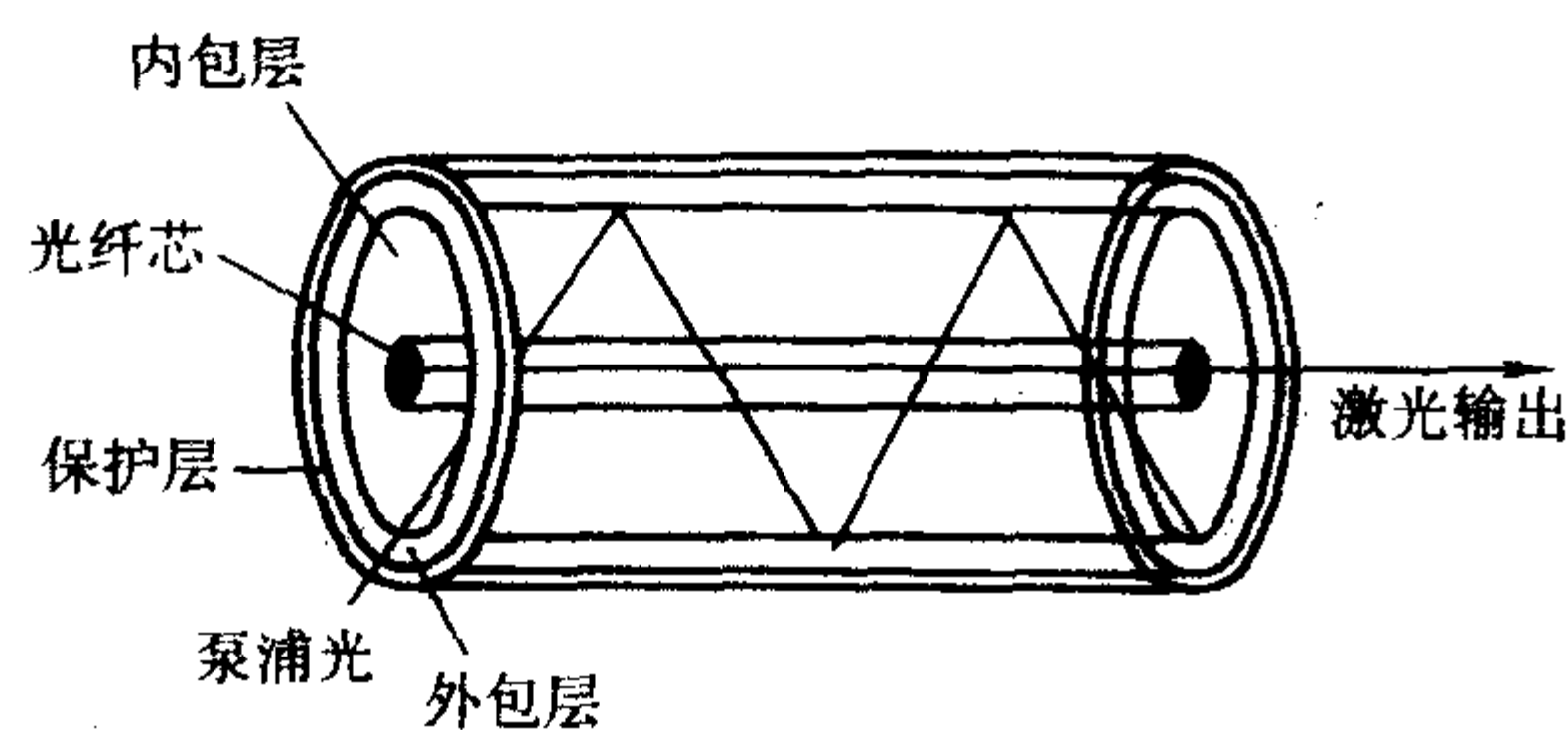


图 11.2-37 双包层光纤结构

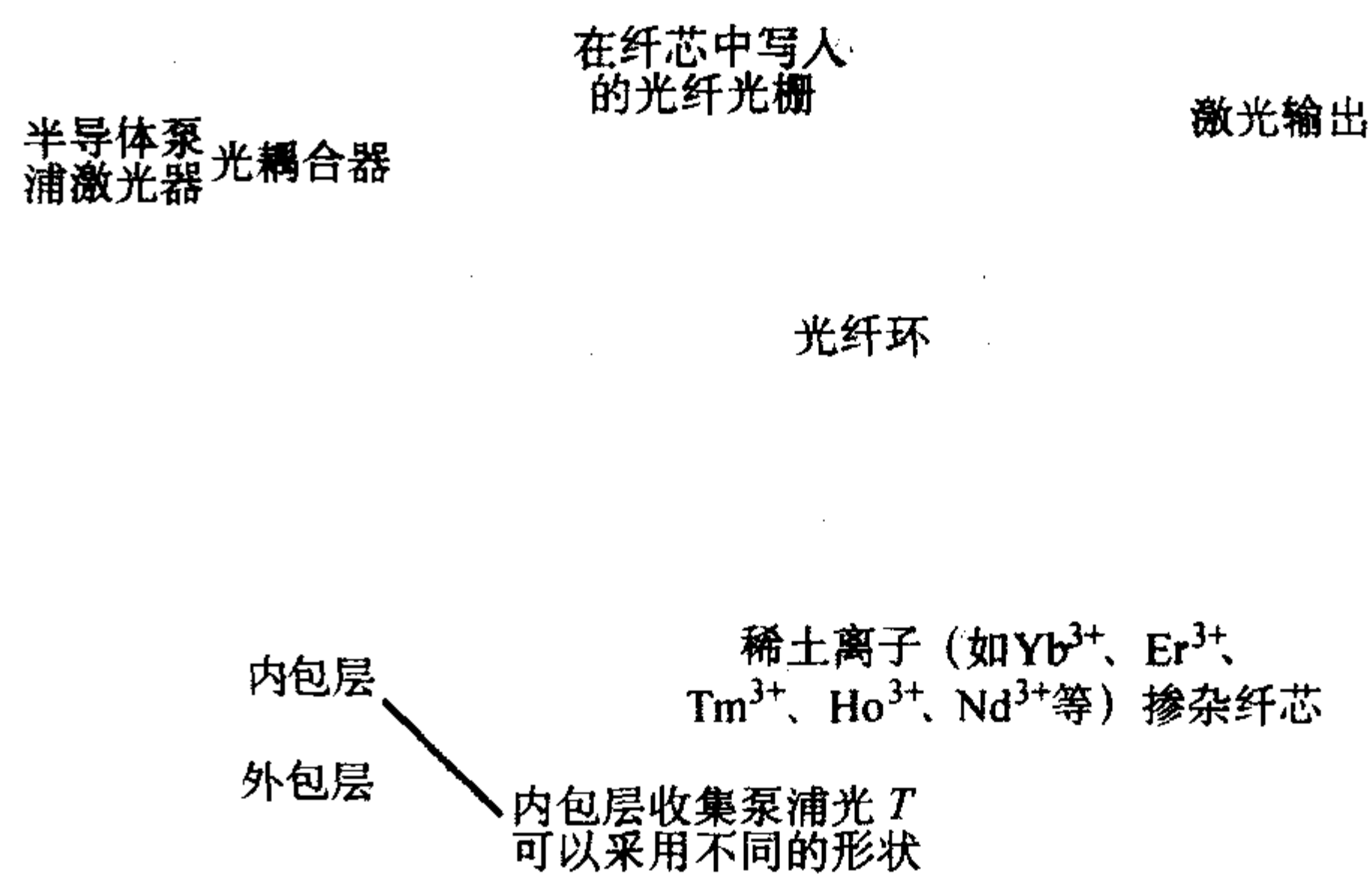


图 11.2-38 用于高功率放大器和光纤激光器的双包层光纤

对于掺  $\text{Yb}^{3+}$  双包层光纤而言,要求纤芯和内包层材料的热学性能、物理化学性能和部分光学特性相近或匹配,这样便于后续拉丝工作的进行。根据所需的内包层形状将熔炼后的玻璃材料经过切割、研磨、抛光加工成一定形状的预制棒。常见的内包层形状如图 11.2-39 所示。

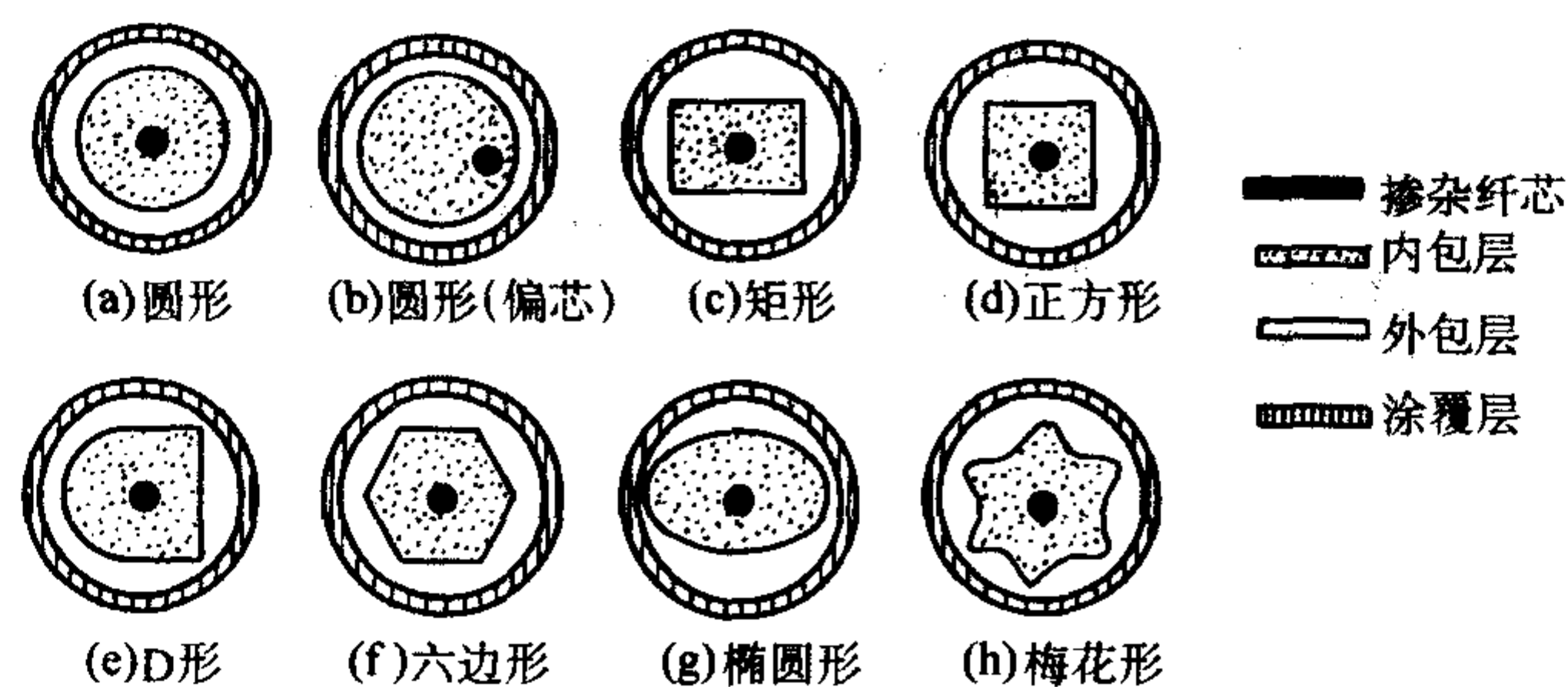


图 11.2-39 不同内包层形状的光纤截面

双包层光纤用于高功率光纤激光器中。

利用与以上掺杂光纤不同结构的其他光纤可以制造出能产生 1 W 或更高光功率连续光的光纤激光器,按照激光器的标准,这些属于高功率器件,特别是它们的输出是在光纤纤芯中产生的。这些光纤经过优化设计,将从泵浦激光器中获得的泵浦能量转变为光纤激光器的能量(同样的设计还可用于高功率放大器)。利用单模内纤芯掺杂光纤已能产生迄今为止最高的功率——连续光功率超过 1.36 kW,发射波长在 1 120 nm 附近。

### 5.2.2 掺杂光纤特性参数的测量

#### (1) 掺杂光纤基本特性的测量

需要测量的掺杂光纤基本特性,包含非活性通信光纤的所有参数,和许多决定活性光纤的典型特性的参数。下面说明几个重要参数的测量。

1) 折射率分布和截止波长 折射率分布测量可用近场折射图(RNF)法来实现,其折射率差的分辨率可达  $\pm 0.0001$ 。根据所测折射率分布,可求出很多光纤特性参数。截止波长是通过测量光纤谱损特性寻找致使损耗突然增大的波长,所测结果与光纤样本弯曲程度密切相关。在掺杂光纤中,其截止波长设计在镧系稀土离子的某一吸收带内,此时就无法通过实验测量其截止波长,只能采用计算求得。

2) 衰减谱特性 掺杂光纤衰减谱特性的测量为确定泵浦带的位置与强度提供参考。其测量方法是采用截断法,如图 11.2-40 所示。截断法的测量原理是测量给定长度  $L_B$  光纤的传输光功率  $P_B(\lambda)$  与波长的关系,再将其截断在  $L_A$  长度上测量相应的  $P_A(\lambda)$ ,根据下述关系

$$A(\lambda) = \frac{10}{L_A - L_B} \log \left( \frac{P_A(\lambda)}{P_B(\lambda)} \right) \quad (11.2-26)$$

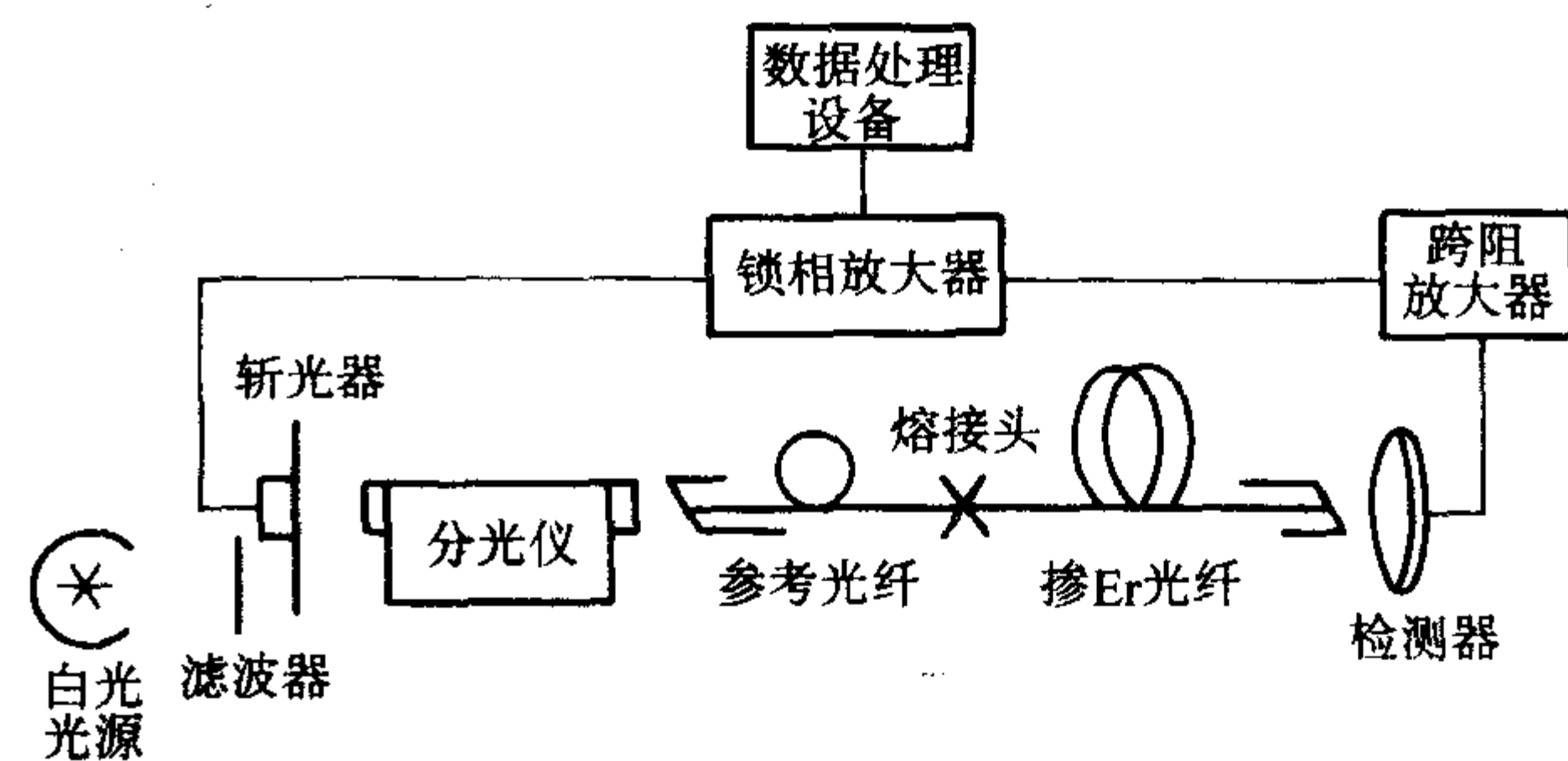


图 11.2-40 掺杂光纤衰减谱特性测量装置

求得光纤的衰减谱特性。由于  $\text{Er}^{3+}$  离子起决定作用的吸收峰与光纤本征吸收引起的衰减不同,必须合理选择光纤长度才能保证适当的动态范围。通常选择光纤长度使得吸收峰附近的衰减在 10 dB 左右,典型的光纤长度在 1 m (高掺  $\text{Er}^{3+}$  浓度) 和 100 m (低掺  $\text{Er}^{3+}$  浓度) 之间。参考光纤长度的选择是防止输入端激励的高阶漏模耦合到其输出端,一般选择在 20 cm 左右,对于掺杂光纤吸收峰附近的测量这一长度仍然是太长了,这一问题通常用在光纤前接入一段改进耦合性能的色散位移光纤或包层模滤波器来解决。

3) 荧光谱测量 荧光谱或发射谱反映了在给定波长上可获得的信号光增益的情况。它与衰减谱同等重要。实验表明,  $\text{Er}^{3+}$  离子的周围环境即使发生微小变化也会引起 Stark 分裂的变化,因此,必须采用准确的方法来测量光纤的荧光谱。实



施测量的关键在于必须避免由于传输引起的自发辐射谱的失真,这就要求选择的光纤长度足够短,通常的判定准则是光纤的增益峰衰减不能大于1%,在图11.2-41所示的装置中测量的荧光谱由于受检测器波长响应和单色仪效率的影响而失真,必须对实测数据进行校正才能得到比较好的结果。当稀土掺杂浓度较高,也就是衰减较大时,稀土光纤的长度变得不切实际的短(小于1 cm),此时只能用较短长度( $\approx 2$  cm)的光纤来观察荧光谱,要求用强泵浦使粒子数反转浓度较高,同时去掉包层以防因此引起的衰减。

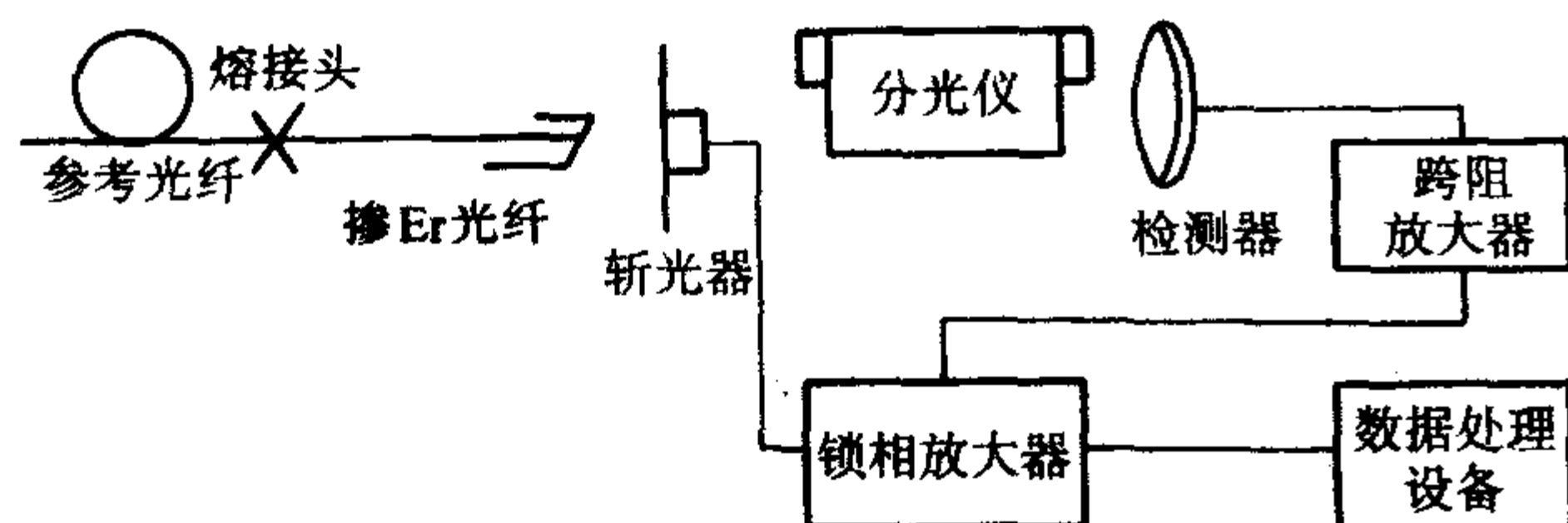


图 11.2-41 掺铒光纤荧光谱特性测量装置

4) 激光上能级粒子寿命测量 荧光寿命  $\tau$  这一参数是了解放大器特性和进行定量分析建立放大器模型的关键,这种参数的测量还有助于了解离子之间相互作用、粒子上转换和猝灭过程。荧光寿命的测量可通过观察经由斩光器斩光的泵浦光激发的光纤荧光衰变特性得到。测量过程中要求泵浦光接通的时间足够长以保证稀土离子被充分激发,当泵浦光

突然关断,荧光强度以  $\exp(-t/\tau)$  指数关系衰变,根据  $\tau$  的长短,可分别选择机械斩光器、声光调制器等不同斩光器来控制泵光通断,以保证不同的测量精度,其测量装置和原理曲线如图11.2-42所示。

#### (2) 光纤放大器特性的测量

对掺杂光纤的所有测量最终都将归结到它作为放大介质所应具有的特性,因此,当将掺铒光纤加入泵浦同时输入一束探测光(信号光)就构成了光纤放大器,此时所需测量的特性应当是放大器增益、放大自发辐射强度以及由此决定的噪声系数等。

1) 放大器增益及 ASE 的测量 放大器增益测量的基本装置如图11.2-43所示。选择的泵浦波长  $\lambda_p = 654$  nm,信号光波长  $\lambda_s = 1530$  nm,泵浦与信号功率在无掺杂输入参考光纤中的耦合由探测器精确校准,输入参考光纤能减少背反射的影响,使之降低到  $-57$  dB 以下,掺  $\text{Er}^{3+}$  光纤与输入参考光纤熔接在一起,并且将其端面切割一个适当的倾斜角以降低信号、泵浦和放大自发辐射反射的影响。残余泵浦功率、正向传输 ASE 和反向传输 ASE 分别由经校准的检测器1、检测器2和检测器3来进行测量,如果移去检测器3,即可用检测器2及与之相连的锁定放大器(输入信号小于  $-46$  dBm)来测量输出信号。在  $1530 \sim 1600$  nm 波长范围内其测量误差大约在  $\pm 0.3$  dB 以内。最后需要说明的是,这种测量方法虽然其测量精度较高,但对不同结构、同长度光纤的测量是属于破坏性测量,即不断改变装置和截断光纤,因而在实际测量中非常麻烦。

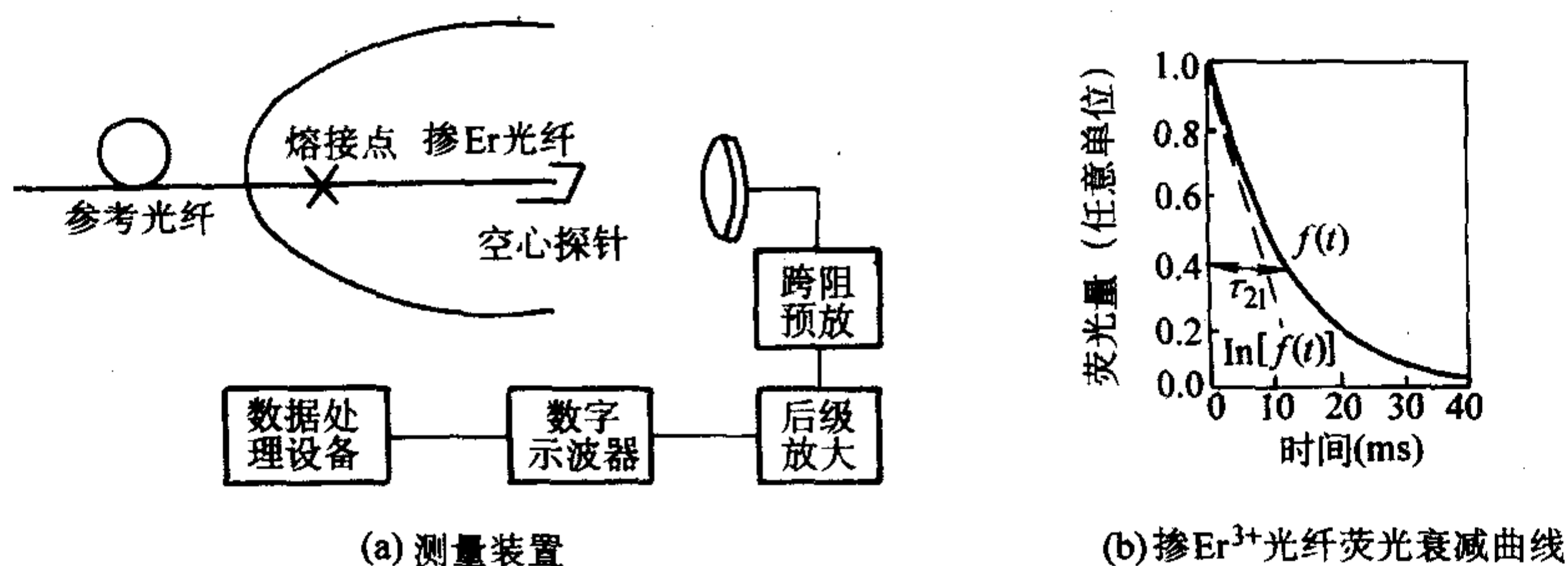


图 11.2-42 掺铒光纤上能级粒子寿命的测量

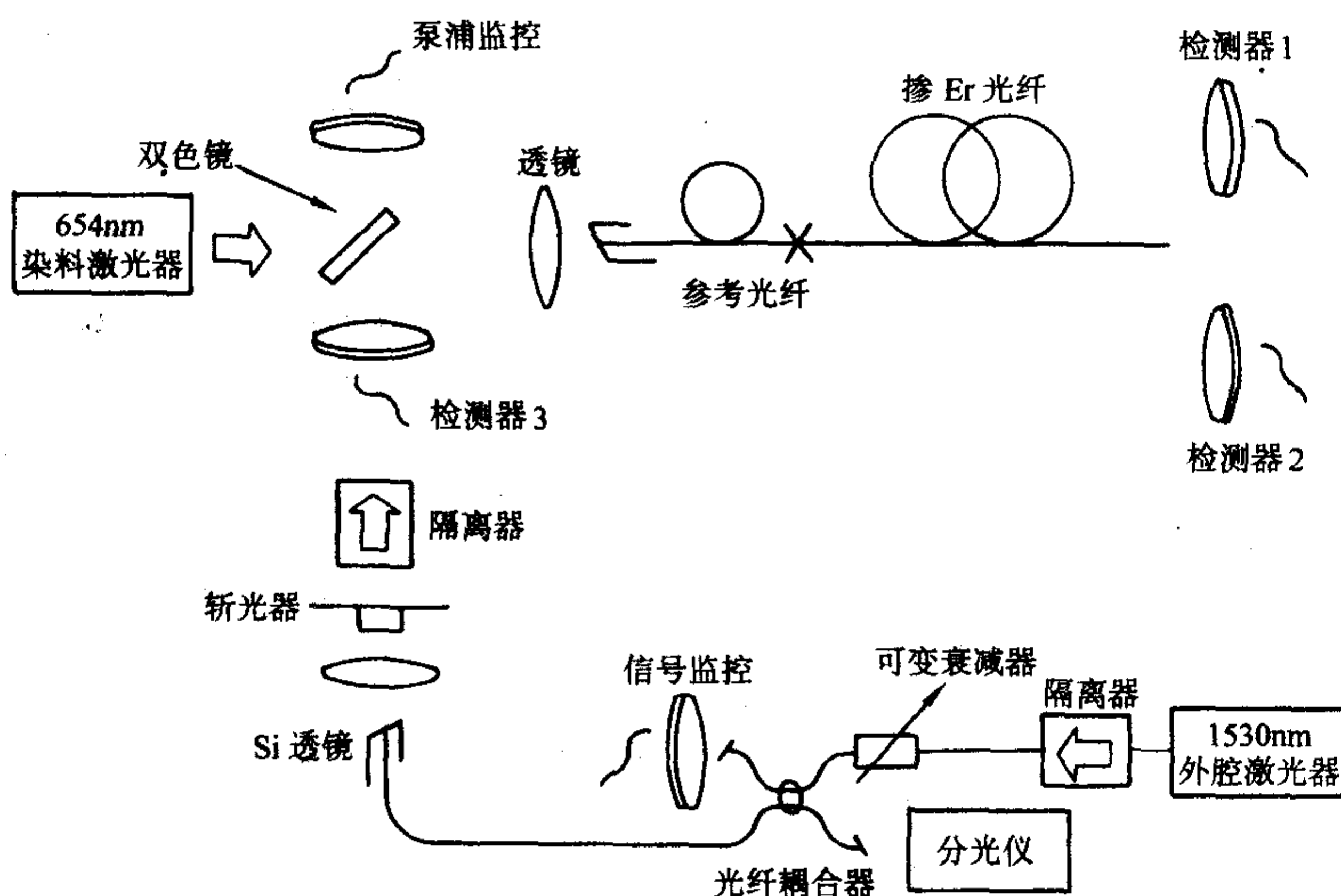


图 11.2-43 掺铒光纤放大器残余泵浦功率及正、反向传输 ASE 功率测量装置



2) 放大器噪声系数的测定 测定放大器的噪声系数装置与图 11.2-43 无太大的不同, 这是由于一旦在信号频率  $\nu$  附近的  $\Delta\nu$  带宽范围内测得相应的增益  $G$ 、放大自发辐射 ASE 功率  $P_{ASE}$ , 即可用公式 (11.2-27) 来计算求得。

$$NF = \frac{1}{G} \left( \frac{P_{ASE}}{\Delta\nu \cdot h\nu} + 1 \right) \quad (11.2-27)$$

式中,  $h$  为普朗克常数, 这里  $P_{ASE}$  是指与信号同方向传输的 ASE 功率, 其功率谱密度可用 0.1 nm 的双单色仪来测量得到, 这种双单色仪使得测量的动态范围加宽, 将信号带宽  $\Delta\nu$  内的 ASE 功率谱密度求积分即可得到  $P_{ASE}$ 。这里有一个困难是信号与 ASE 噪声分离问题, 这是最终引起测量不准确的主要原因, 实际的测量精度限制在  $\pm 0.5$  dB 范围内。

### 5.3 掺杂光纤的特性参数

在放大器理论模型中起了关键作用的参数为发射截面、吸收截面、发射系数和吸收系数等。下面就这些特性参数展开讨论。

#### 5.3.1 吸收截面和发射截面

在均匀激光介质中, 对某一光波长  $\lambda$ , 若单位长度上的吸收系数或发射系数分别为  $\gamma_a(\lambda)$  和  $\gamma_e(\lambda)$ , 且单位体积中最大反转粒子数的浓度为  $N_0$ , 则相应的吸收截面  $\sigma_a(\lambda)$  和发射截面  $\sigma_e(\lambda)$  可分别定义为

$$\begin{aligned} \sigma_a(\lambda) &= \gamma_a(\lambda) / N_0 \\ \sigma_e(\lambda) &= \gamma_e(\lambda) / N_0 \end{aligned} \quad (11.2-28)$$

其量纲为面积单位, 因而可以将它们假想为“挡光”截面或“发光”截面, 以便对激光介质的特性有形象的理解。就掺  $\text{Er}^{3+}$  光纤而言, 虽然人们对 EDFA 的研究工作已相当深入, 但在很长时间内截面的大小无法精确确定, 只是在最近才有较好的确定方法。

式 (11.2-28) 定义的吸收截面和发射截面包含了光纤中与谱相关的信息, 在描述其谱特性中极为重要, 需通过实验方法测出。图 11.2-44 示出了具有 Al [见图 a] 和 Ge [见图 (b)] 共掺杂的  $\text{Er}^{3+}$  光纤  $\sigma_a$  和  $\sigma_e$  与光波长之间关系的实验测试结果。由图可见, 在 1530 nm 波长附近  $\sigma_a$  及  $\sigma_e$  在  $(4 \sim 7) \times 10^{-25} \text{ m}^2$  左右。如果假定无  $\text{Er}^{3+}$  被激发, 吸收截面可根据式 (11.2-29) 和衰减测量直接得到。

$$\sigma_a(\nu) = \frac{1}{10 \lg(e)} \times \frac{\alpha(\nu)}{2\pi \int_0^{a_{\text{eff}}} \rho_{\text{Er}}(r) I^0(\nu, r) r dr} \quad (11.2-29)$$

式中,  $\alpha(\nu)$  为在频率  $\nu$  处以 dB/km 为单位的  $\text{Er}^{3+}$  引起的吸收;  $\rho_{\text{Er}}(r)$  为掺杂浓度;  $a_{\text{eff}}$  为铒掺杂半径;  $I^0(\nu, r)$  是归一化的  $\text{LP}_{01}$  模强度, 由归一化条件来决定。

与此类似, 假定所有  $\text{Er}^{3+}$  均被激发, 可通过增益测量来决定发射截面的大小, 即

$$\begin{aligned} 2\pi \int_0^{a_{\text{eff}}} I^0(\nu, r) r dr &= 1 \\ \sigma_e(\nu) &= \frac{g(\nu)}{10 \lg(e) \cdot 2\pi \int_0^{a_{\text{eff}}} \rho_{\text{Er}}(r) I^0(\nu, r) r dr} \end{aligned} \quad (11.2-30)$$

式中,  $g(\nu)$  是在频率  $\nu$  处以 dB/km 为单位的增益系数。

式 (11.2-29) 与式 (11.2-31) 意味着截面的大小与铒掺杂浓度和  $\text{LP}_{01}$  模之间的重叠积分相关。另外, 还必须假定光纤中仅有  $\text{LP}_{01}$  模传输且所有的铒离子均被激发或均未被激发,

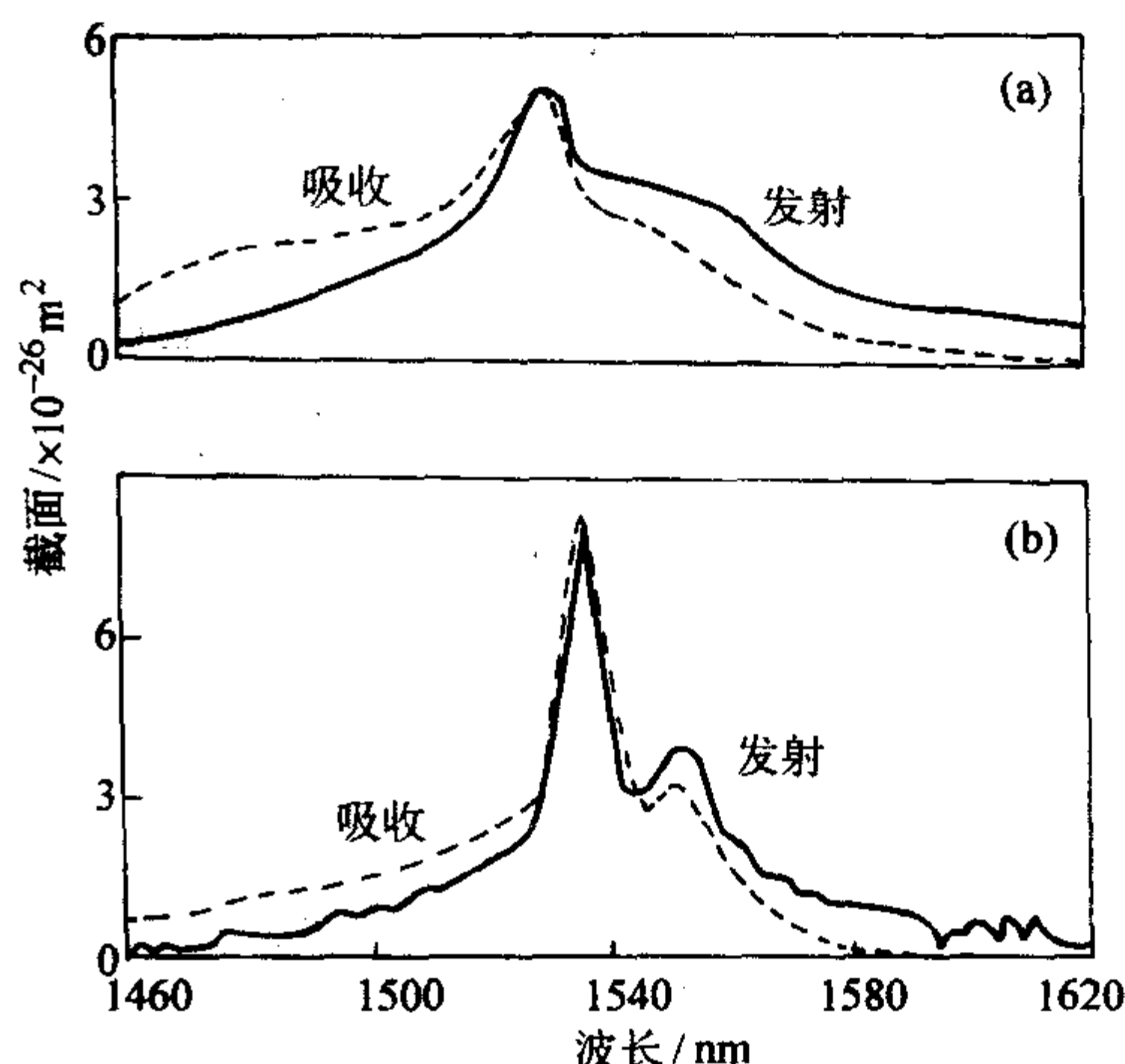


图 11.2-44 Al/Ge 共掺杂铒光纤发射与吸收截面谱特性

这一点要求很难满足。因此, 还可根据荧光谱形和自发辐射速率  $A_e$  来决定截面的大小, 这是非常可取的, 此时  $A_e = 1/\tau_{21}$ ,  $\tau_{21}$  为上能级粒子寿命。这种方法决定的发射截面可从 Fuchtbauer-Ladenburg 方程推导得到, 即

$$\sigma_e(\nu) = \frac{A_e \lambda^2}{8\pi n^2} \cdot \frac{I_e(\nu)}{\int I_e(\nu) d\nu} \quad (11.2-32)$$

式中,  $n$  为折射率;  $\lambda$  为平均波长。

同样, 可根据衰减谱形  $I_a(\nu)$ , 利用 Fuchtbauer-Ladenburg 方程推导出吸收截面谱的公式

$$\sigma_a(\nu) = \frac{A_e \lambda^2}{8\pi n^2} \cdot \frac{2J_2 + 1}{2J_1 + 1} \cdot \frac{I_a(\nu)}{\int I_a(\nu) d\nu} \quad (11.2-33)$$

式中,  $J_1$  和  $J_2$  分别为基态和激发态的角动量子数。

如果采用 Fuchtbauer-Ladenburg 方程推得的结果求吸收截面  $\sigma_a(\nu)$ , 其结果低于采用式 (11.2-29) 的 (10~20)% 左右, 因此, 通常必须对式 (11.2-33) 的计算结果乘以一个 1.15 的修正因子。

早期人们消除上述偏离的办法是对上述结果中添加一经验性的修正因子, 然而, 还有一种可准确描述掺  $\text{Er}^{3+}$  截面的方法, 这就是 McCumber 理论, 这一理论还提供了与谱相关的截面信息。与上述理论不同的是, McCumber 理论仅仅假定了在每一多重谱线中建立的热分布时间比起多重谱线上粒子的寿命要短得多。从平衡角度考虑, 发射截面与吸收截面之间关系遵从

$$\sigma_e(\nu) = \sigma_a(\nu) \cdot \exp\left[\frac{E - h\nu}{kT}\right] \quad (11.2-34)$$

式中,  $k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$  为玻尔兹曼常数;  $E$  为依赖于温度的激发能量, 可以将它看成在温度  $T$  下将一个  $\text{Er}^{3+}$  从能级  $^4I_{15/2}$  激发到状态  $^4I_{13/2}$  所需的净能量大小。

由于多重谱线宽度超过了  $kT$ , 吸收谱与发射谱相互抵消, 使吸收趋向于更短的波长, 而发射趋向于更长的波长。从式 (11.2-34) 可以看出, 在频率为  $\nu_c = E/h$  时, 发射截面和吸收截面相等; 当  $\nu < \nu_c$  时, 发射截面大于吸收截面; 而在  $\nu > \nu_c$  时, 情况与之相反。从式 (11.2-34) 还可以看出, 对两个截面之一的谱特性测量就决定了另一截面的谱特性。

最后, 给出寿命  $\tau_{21}$  和发射截面谱的关系, 即

$$\frac{1}{\tau_{21}} = \frac{8\pi n^2}{c^2} \int \nu^2 \sigma_e(\nu) d\nu \quad (11.2-35)$$



在当截面谱形状已知的条件下此式可用于计算辐射寿命,但是人们往往先测得吸收谱,然后由式(11.2-34)和式(11.2-35)计算得到 $\tau_{21}$ 。

### 5.3.2 吸收系数和发射系数

如果已知掺 $\text{Er}^{3+}$ 光纤的发射截面和吸收截面谱线,即可计算掺杂光纤的受激吸收和受激辐射速率,并进一步求得吸收系数和发射系数。

当泵浦光和信号光通过掺铒光纤时,在稳态情况下上、下能级粒子数浓度分布, $n_2(r, \phi, z)$ 、 $n_1(r, \phi, z)$ 分别为

$$n_2(r, \phi, z) = \rho_{\text{Er}}(r) \frac{R_{\text{pa}}(r, \phi, z) + W_{\text{sa}}(r, z)}{R_{\text{pa}}(r, \phi, z) + R_{\text{pe}}(r, \phi, z) + W_{\text{se}}(r, z) + W_{\text{sa}}(r, z) + A_e} \quad (11.2-36)$$

$$n_1(r, \phi, z) = n_1(r) - n_2(r, \phi, z)$$

式中, $R_{\text{pa}}$ 和 $R_{\text{pe}}$ 分别为泵浦吸收和辐射速率; $W_{\text{sa}}$ 和 $W_{\text{se}}$ 分别为信号吸收和发射速率; $A_e$ 为自发辐射速率; $n_1$ 为总的铒离子浓度。泵浦吸收速率及 $R_{\text{pa}}$ 需对所有泵浦模式的作用求和,可表示为

$$R_{\text{pa}}(r, \phi, z) = \sigma_{\text{pa}} \sum_p I_p^{\text{p}}(r, \phi, z) \frac{1}{h\nu_p} \quad (11.2-37)$$

式中, $\sigma_{\text{pa}}$ 为泵浦波长上的吸收截面, $I_p^{\text{p}}(r, \phi, z) = p_p^{\text{p}}(z) |E_p^{\text{p}}(r, \phi)|^2$ 为泵浦模场强度; $p_p^{\text{p}}(z)$ 是在光纤位置 $z$ 处泵浦模 $LP_p$ 功率的大小; $h$ 为普朗克常数; $\nu_p$ 为泵浦频率,所有的模场均按下式

$$\int_0^{2\pi} \int_0^b |E(r, \phi)|^2 r dr d\phi = 1 \quad (11.2-38)$$

进行归一化,式中 $b$ 为光纤的外半径。

泵浦的发射速率 $R_{\text{pe}}$ ,在以1480 nm波长的泵浦下可用式(11.2-39)求得

$$R_{\text{pe}}(r, \phi, z) = \sigma_{\text{pe}} \sum_p I_p^{\text{p}}(r, \phi, z) \frac{1}{h\nu_p} \quad (11.2-39)$$

式中, $\sigma_{\text{pe}}$ 为在1480 nm泵浦波长上的发射截面。在980 nm泵浦波长时, $\sigma_{\text{pe}} = 0$ ,因此,在式(11.2-36)中, $R_{\text{pe}}(r, \phi, z)$ 亦为零。

在仅考虑泵浦光的基模 $LP_{01}$ 的条件下,信号的辐射速率 $W_{\text{se}}$ 和吸收速率 $W_{\text{sa}}$ 为

$$W_{\text{se}}(r, z) = \left[ \frac{\sigma_e(\nu_s)}{h\nu_s} P_s(z) + \int_0^\infty \frac{\sigma_a(\nu)}{h\nu} S_{\text{ASE}}(\nu, z) d\nu \right] I_s^{01}(r)$$

$$W_{\text{sa}}(r, z) = \left[ \frac{\sigma_a(\nu_s)}{h\nu_s} P_s(z) + \int_0^\infty \frac{\sigma_e(\nu)}{h\nu} S_{\text{ASE}}(\nu, z) d\nu \right] I_s^{01}(r) \quad (11.2-40)$$

式中, $\sigma_e(\nu_s)$ 和 $\sigma_a(\nu_s)$ 分别为在信号频率 $\nu_s$ 处的发射截面和吸收截面, $S_{\text{ASE}}(\nu, z)$ 为在位置 $z$ 处放大自发辐射功率谱密度,两个极化方向上的ASE均可用 $S_{\text{ASE}}(r, z)$ 表示, $I_s^{01}(r) = |E_s^{01}(r)|^2$ 为归一化的信号模场强度, $P_s(z)$ 为信号功率。另外,由于与光纤轴同向及反向传输的自发辐射均可得到放大,因而式(11.2-40)中所表示的 $S_{\text{ASE}}(\nu, z)$ 是指前向和后向传输和放大自发辐射谱 $S_{\text{ASE}}^+(\nu, z)$ 及 $S_{\text{ASE}}^-(\nu, z)$ 之和,即

$$S_{\text{ASE}}(\nu, z) = S_{\text{ASE}}^+(\nu, z) + S_{\text{ASE}}^-(\nu, z) \quad (11.2-41)$$

将式(11.2-39)和式(11.2-40)代入式(11.2-36)即可计算掺铒光纤放大器中各能级的粒子数分布 $n_1(r, \phi, z)$ 和 $n_2(r, \phi, z)$ 。最后,求出发射系数 $\gamma_e(r, z)$ 和吸收系数 $\gamma_a(r, z)$ 为

$$\gamma_e(r, z) \sigma_e(\nu) \int_0^{2\pi} \int_0^{\alpha_{\text{d}}} n_2(r, \phi, z) I_s^{01}(r) r dr d\phi$$

$$\gamma_a(r, z) \sigma_a(\nu) \int_0^{2\pi} \int_0^{\alpha_{\text{d}}} n_1(r, \phi, z) I_s^{01}(r) r dr d\phi \quad (11.2-42)$$

式中, $\alpha_{\text{d}}$ 为 $\text{Er}^{3+}$ 的掺杂半径。

## 6 塑料光纤

近20多年来,对塑料光纤的研发是目前业界最为感兴趣的研究领域之一,目前已经取得较大进展,已经有商用产品面世,现已广泛应用于汽车、CD播放机、工业电子系统、小型光盘系统和个人计算机中。今后还会有许多领域将使用塑料光纤,诸如传感器、光子晶体光纤等。

### 6.1 塑料光纤的优点

塑料光纤与玻璃光纤相比,虽透光性差一些,光损耗较大,初期一般为300 dB/km,传输光带狭窄(限于可见光区),被认为难以适应多媒体通信网的需要,但它具有轻而柔软、抗挠曲、抗冲击强度高、价格便宜、抗辐照、易加工、并能制成大直径(1~3 mm,以增大受光角度,扩大使用范围)等一系列优点,所以备受青睐。此外,光通过塑料光纤的中心部分的直径约为1 mm,比玻璃光纤大100倍,与纤维之间的连接及与个人计算机等终端装置的连接都十分容易。因此塑料光纤安装费用很低,安装时采用十分简单的对准连接插头即可,这种插头可用现有的技术生产。

### 6.2 塑料光纤设计及制备

#### (1) 光纤结构

塑料光纤顾名思义,即构成光纤的芯与包层都是塑料材料。与大芯径50/125  $\mu\text{m}$ 和62.5/125  $\mu\text{m}$ 的石英玻璃多模光纤相比,塑料光纤的芯径高达200~1000  $\mu\text{m}$ ,其接续时可使用不带光纤定位套筒的便宜注塑塑料连接器,即便是光纤接续中芯对准产生 $\pm 30 \mu\text{m}$ 偏差都不会影响耦合损耗。正是塑料光纤结构赋予了其施工快捷,接续成本低等优点。另外,芯径100  $\mu\text{m}$ 或更大则能够消除在石英玻璃多模光纤中存在的模间噪声;

#### (2) 光纤材料

塑料光纤材料选择时,人们应重点解决的问题是材料的本身衰减要低、色散要小、化稳性要好、制造简单、价格低廉等。

选作塑料光纤芯材有:聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯聚碳酸酯、氟化聚甲基丙烯酸酯和全氟树脂等;选作塑料光纤包层有:聚甲基丙烯酸甲酯、氟塑料、硅树脂等。究其原因是:这些聚合物①具有透光性好,光学均匀、折射率调整便利等;②以单体存在时通过减压蒸馏方法就可以提纯;③形成光纤的能力强;④加工和化稳性好及价格便宜等。

#### (3) 制造工艺

目前业界用来制造塑料光纤的两种方法:挤压法和界面凝胶法都是由塑料生产加工工艺演变而来的。

挤压法主要用于制造阶跃折射率分布塑料光纤。该工艺步骤大致如下:首先,将作为纤芯的聚甲基丙烯酸甲酯的单体甲基丙烯酸甲酯通过减压蒸馏提纯后,连同聚合引发剂和链转移剂一并送入聚合容器中,接着再将该容器放入电烘箱中加热,置放一定时间,以使单体完全聚合,最后,将盛有完全聚合的聚甲基丙烯酸甲酯的容器加温至拉丝温度,并用干燥的氮气从容器的上端对已熔融的聚合物加压,该容器底部小嘴便挤出一根塑料光纤芯,同时使挤出的纤芯外再包覆一层低折射率的聚合物,就制成了阶跃型塑料光纤。

梯度折射率分布塑料光纤的制造方法为界面凝胶法,界面凝胶法的工艺步骤大致如下:首先将高折射率掺杂剂置于芯单体中制成芯混合溶液,其次把控制聚合速度、聚合物分子量大小的引发剂和链转移剂放入芯混合溶液,再将该溶液投入一根选作包层材料聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的空心管内,最后将装有芯混合溶液PMMA管子放入一烘箱内,在一定的温度和条件下聚合。在聚合过程中,PMMA管内逐渐被



混合溶液溶胀,从而在 PMMA 管内壁形成凝胶相。在凝胶相分子运动速度减慢,聚合反应由于“凝胶作用”而加速,聚合物的厚度逐渐增厚,聚合终止于 PMMA 管子中心,从而获得一根折射率沿径向呈梯度分布的光纤预制棒,最后再将塑料光纤预制棒送入加热炉内加温拉制成梯度折射率分布塑料光纤。

#### (4) 光纤性能

塑料光纤的性能研究重点则是衰减、色散、热稳定性等。

1) 衰减 塑料光纤的衰减主要受限于芯包塑料材料的吸收损耗和色散损耗。人们是通过选用低折射率和等温压缩率小的塑料材料和通过稳定塑料光纤制造工艺降低结构缺陷(如芯直径波动,芯包界面缺陷等),来使塑料光纤获得小的散射损耗,而塑料材料的吸收损耗则是由分子键(碳氢、碳氟等)伸缩振动吸收和电子跃吸收所致的。

在碳氢键为基本骨架的塑料材料中,在波长 650 nm 处的衰减系数大约为 120 dB/km,如果用氟原子置换碳氢键中的氢所组成的氟化塑料材料,其不仅本征衰减减小,而且色散也降低了。用氟化塑料制成的梯度折射率塑料光纤,其在红外区无原子振动引起的吸收损耗。故可制得在可见光至红外范围的衰减很小,即在 0.85  $\mu\text{m}$  波长处衰减系数为 41 dB/km,在 1.3  $\mu\text{m}$  波长处衰减为 33 dB/km 的梯度折射率分布的塑料光纤。

2) 带宽 用作短距离光传输介质的塑料光纤,按其折射率分布形状可分为两种:阶跃折射率分布塑料光纤和梯度折射率分布塑料光纤。阶跃折射率分布塑料光纤由于模间色散作用使入射光发生反复的反射,射出的波形相对于入射波形出现展宽,故其传输带宽仅为几十至上百 MHz·km。氟化梯度折射率分布塑料光纤从选择低色散的材料出发,再以优化的梯度折射率分布手段,即可将其折射率分布指数在 0.85 ~ 1.3  $\mu\text{m}$  波长范围内选定为 2.07 ~ 2.33,从而抑制模间色散,控制出射光波相对于入射光波展宽的效果,进而可制得传输带宽高达几百 MHz·km 至 10 GHz·km 的梯度折射率分布的塑料光纤。

3) 热稳定 由于塑料光纤是由塑料材料构成的,故其在高温环境中工作会发生氧化降解。氧化降解是光纤芯材料中的羰基、双键和交联形成的。氧化降解将促使电子跃迁加快,进而引起光纤损耗增大。为切实提高塑料光纤的热稳定性,通常的做法是:①选用含氟或硅的塑料材料来制造塑料光纤;②将塑料光纤的光源工作波长选择在大于 660 nm,以求得塑料光纤热稳定性长期可靠。

### 6.3 塑料光纤制备的关键技术

目前对塑料光纤产品的技术关键攻关问题有两个:一是设计新的透光材料和包皮材料。塑料光纤同石英玻璃光纤一样由两部分组成:一为芯材,二为皮层。要制造出高质量的光纤二者都很重要,光纤的芯材要求透明度和折射率越高越好,而皮层则要求折射率小于芯材,并且两者相差越大越好。但要提高芯材的折射率比较难,而降低皮层折射率还有潜力可挖,主要集中在含氟高聚物上。第二个攻关点是工艺条件,研究如何控制芯材聚合物分子量、均匀性和提高透明度的新的光纤技术,进一步提高光的传输效率,降低光损耗率。

近年来,日本公司针对塑料光纤透光性较差进行了分析和改进,他们认为,其主要原因在于树脂内的碳氢结合吸收了近红外波长。为此,旭玻璃制造公司开发了一种全氟树脂材料,因为不含氢所以不会吸收近红外波长。同时,由于其具有的环状构造是非晶质的,可见光的透光率已达 95% 以上。

光纤内侧的芯线,光的折射率高,而外侧的金属包层折射率低。因此,要采用在纤芯中轴线处光的折射率最高,向四周逐渐降低的渐变折射率的结构形式。采用此种结构,能够扩大传送带域,可以每秒传送 1 G 字节的速度将信息传送 200 ~ 500 m。板旭子玻璃制造公司将视样品上市情况,在一两年内将这种新型光纤投入批量生产。这些新开发的塑料光纤改善了中心部分的折射率,克服了信号容易衰减的缺点,每条纤维的传输能力可达 1 ~ 2.5 GB/s,同时在纤维连接时,不需要精确对准位置,在这方面优于玻璃光纤。

在塑料光纤的容量方面,日本三菱人造纤维公司研制的高容量塑料光纤,在特定应用中有可能取代石英玻璃光纤。这种塑料光纤的原料很普通,由一种在 20 世纪 60 年代发明的称之为 Polym-ethyl methacrylate 的合成树脂制成。三菱人造纤维公司采用一种从光纤中央到边缘递减的渐变折射技术,使信号能够以恒定的正弦曲线在光纤内有效地通过,传输容量是普通塑料光纤的 30 倍。与直径为 0.1 ~ 0.01 mm 的玻璃光纤相比,这种直径 1 mm 的塑料光纤截面大,较易联接,因此安装成本也只有玻璃光纤的 1/10 左右,与普通铜缆线差不多。过去的玻璃光纤连接一处需花费 2 万 ~ 3 万日元,而新塑料光纤的连接费用只要 10 日元,可大幅度地节省费用。有关人士称,从成本的角度考虑,若没有此技术,将光纤铺设到家庭是不能实现的。

### 6.4 发展展望

塑料光纤作为短距离通信网络的理想传输介质,在未来家庭智能化、办公自动化、工控网络化,车载机载通信网、军事通信网以及多媒体设备中的数据传输中具有重要的地位。

通过塑料光纤,我们可实现智能家电(家用 PC、HDTV、电话、数字成像设备、家庭安全设备、空调、冰箱、音响系统、厨用电器等)的联网,达到家庭自动化和远程控制管理,提高生活质量;通过塑料光纤,我们可实现办公设备的联网,如计算机联网可以实现计算机并行处理,办公设备间数据的高速传输可大大提高工作效率,实现远程办公等。

在低速局域网的数据速率小于 100 Mbit/s 时,100 米范围内的传输用 SI 型塑料光纤即可实现;150 Mbit/s 50 m 范围内的传输可用小数值孔径 POF 实现。

POF 在制造业中可得到广泛的应用。通过转换器,POF 可以与 RS232、RS422、100 Mbit/s 以太网、令牌网等标准协议接口相连,从而在恶劣的工业制造环境中提供稳定、可靠的通信线路。能够高速地传输工业控制信号和指令,避免因使用金属电缆线路而受电磁干扰导致通信传输中断的危险。

POF 重量轻且耐用,可以将车载机通信网络 and 控制系统组成一个网络,将微型计算机、卫星导航设备、移动电话、传真等外设纳入机车整体设计中,旅客还可通过塑料光纤网络在座位上享受音乐、电影、视频游戏、购物、Internet 等服务。

在军事通信上,POF 正在被开发用于高速传输大量保密信息,如利用 POF 重量轻、可挠性好、连接快捷,适用于在身配戴的特点,用于士兵穿戴式的轻型计算机系统,并能够插入通信网络下载、存储、发送、接收关键任务信息,且在头盔显示器中显示。

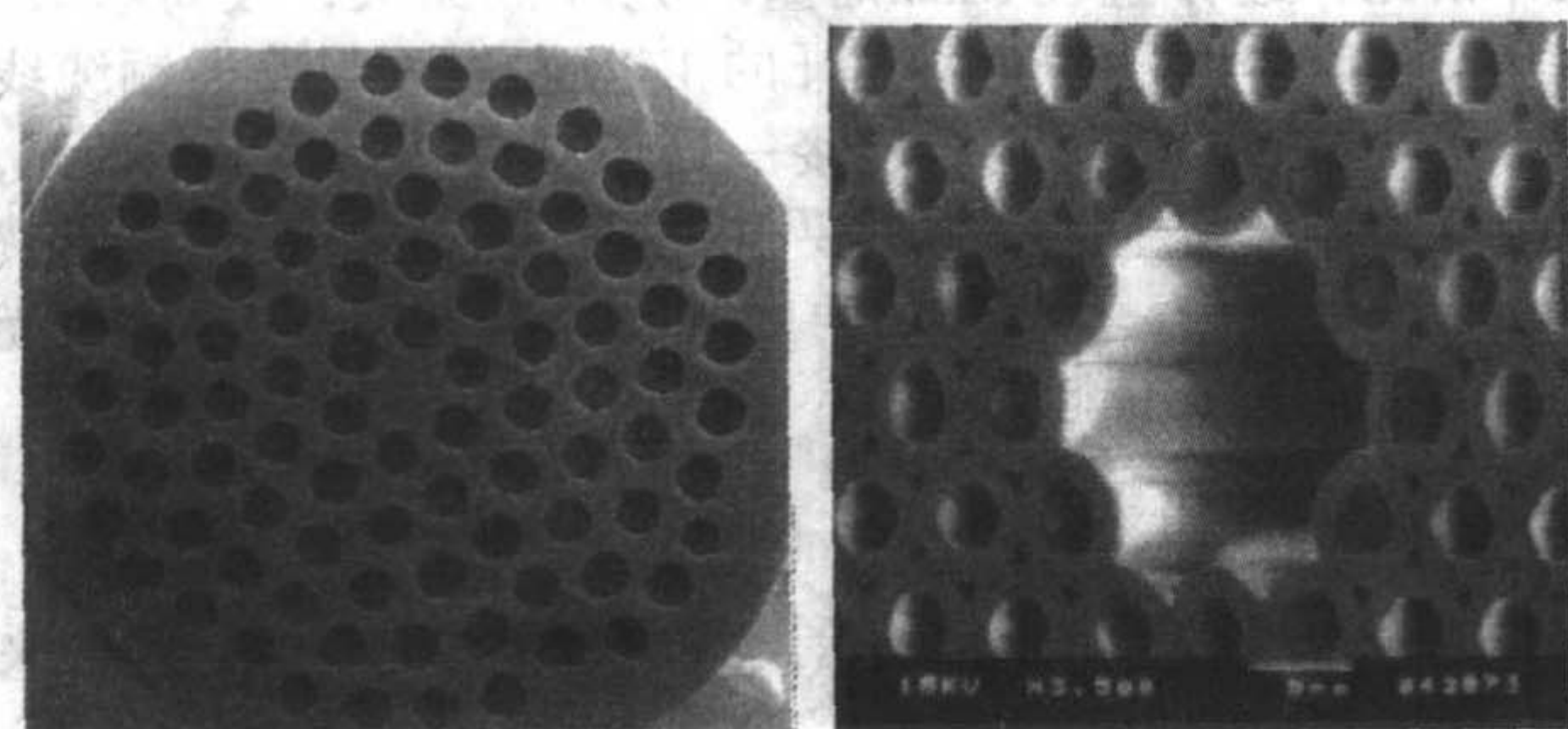
综上所述,随着科技的发展,塑料光纤的应用领域越来越广,其市场的发展会越来越广阔。国外在塑料光纤的应用开发上已取得了较大的成果,且不断在加大新的应用研究投入,韩国、中国以及中国台湾地区已经有厂商开始投入研发生产,因此产业界更应就塑料光纤的研究和发展予以密切



注视。

## 7 光子晶体光纤

光子晶体光纤 (photonic crystal fiber, PCF) 是一种由单一介质构成 (通常为熔融硅或聚合物), 并由在二维方向上紧密排列 (通常为周期性六角形) 而在第三维方向 (光纤的轴向) 基本保持不变的波长量级的空气孔构成微结构包层的新型光纤。它可以视为一种芯层为破坏了周期结构的缺陷的二维光子晶体, 且其芯层可以为实芯材料或空气, 对应不同的导光机制。由于包层中特殊的空气孔结构, 光子晶体光纤又称为微结构光纤 (microstructured optical fiber) 或多孔光纤 (holey fiber)。自从 1996 年英国 Bath 大学的 Russell 等人研制出第一根光子晶体光纤以来, 特殊的性质使这些光纤的应用领域不断的扩大, 吸引了越来越多的研究小组的兴趣。最近几年来, 光子晶体光纤的制造技术、理论研究方法及其应用都取得了突破性的进展。其显微结构如图 11.2-45 所示。



(a) 实芯光子晶体光纤

(b) 空芯光子晶体光纤

图 11.2-45 光子晶体光纤的电子扫描显微镜图

### 7.1 光子晶体光纤的制备

光子晶体光纤的制备方法一般为堆积法。它将普通光纤的拉制过程加以改进提高, 并更加严格的控制光纤拉丝塔内的温度和拉制速度。步骤如下: 首先设计出光子晶体光纤的基本结构; 然后将预先熔融制成的预制棒研磨、钻孔后在拉丝塔内拉伸成微细管; 将这些微细管按照预先设计形状 (六角形, 网状等等) 排列在一起, 中心替换成一根直径完全相同的实心微棒或者抽掉中间的实心微棒甚或再将周围的一圈微细管也同时抽去; 再经过一步或两步复拉伸形成最后所要的光子晶体光纤。在几步逐渐拉细的过程中, 材料晶胞的缩减因子可超过  $10^4$ 。图 11.2-46 示意的就是微结构光纤的拉制过程。

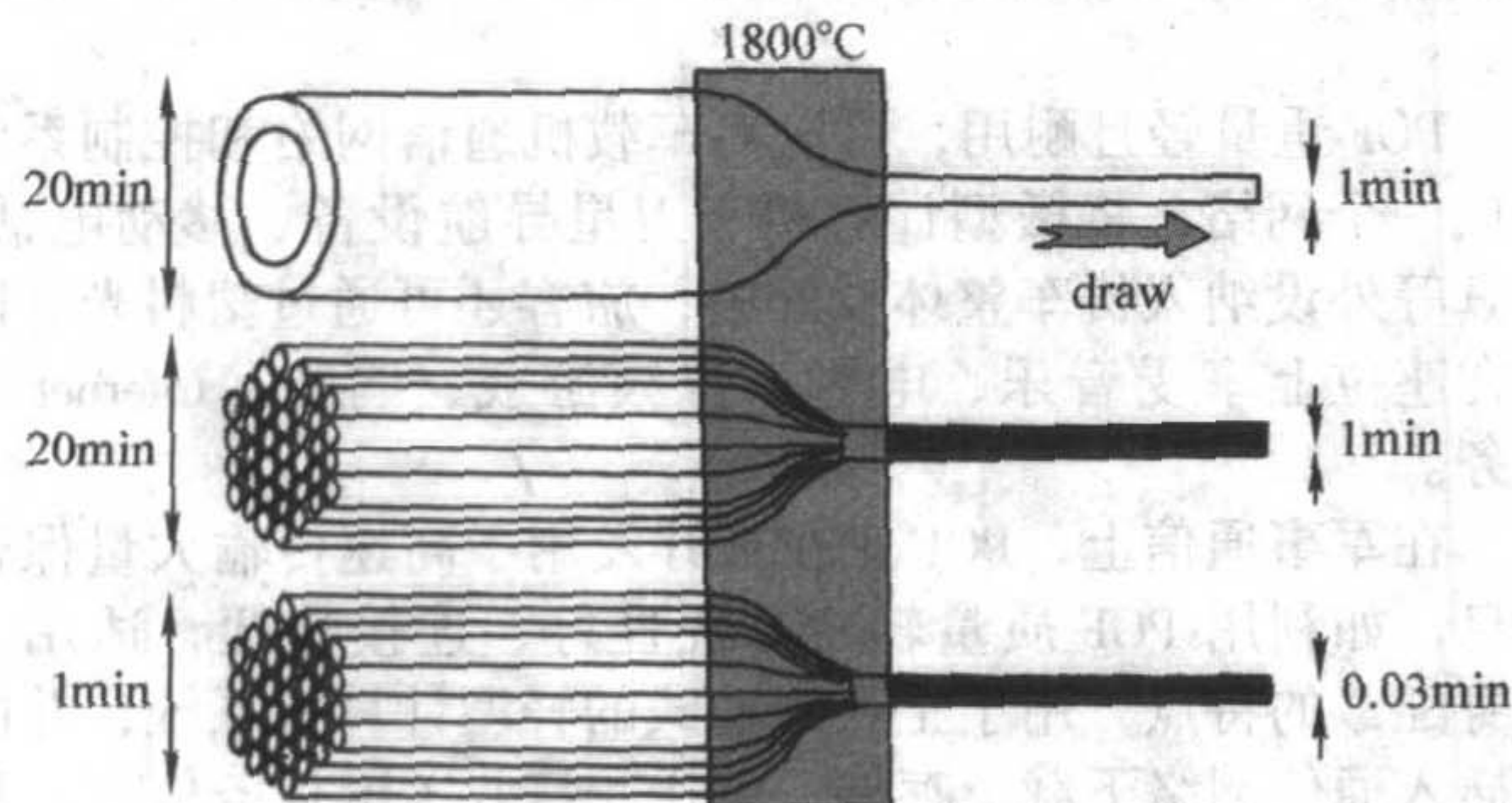


图 11.2-46 光子晶体光纤的拉制过程

在拉制的过程中需要精确控制好拉丝塔内惰性气体对毛细管的压力, 避免空气孔被挤压掉而黏在一起。改变拉制的温度和速度, 便可以改变微结构光纤的参数, 包括空气孔的直径大小  $d$ 、空气孔间距  $\Omega$  以及中间纤芯的大小  $a$ 。这三个

参数为表征光子晶体光纤的主要特征参数, 如图 11.2-47 所示。

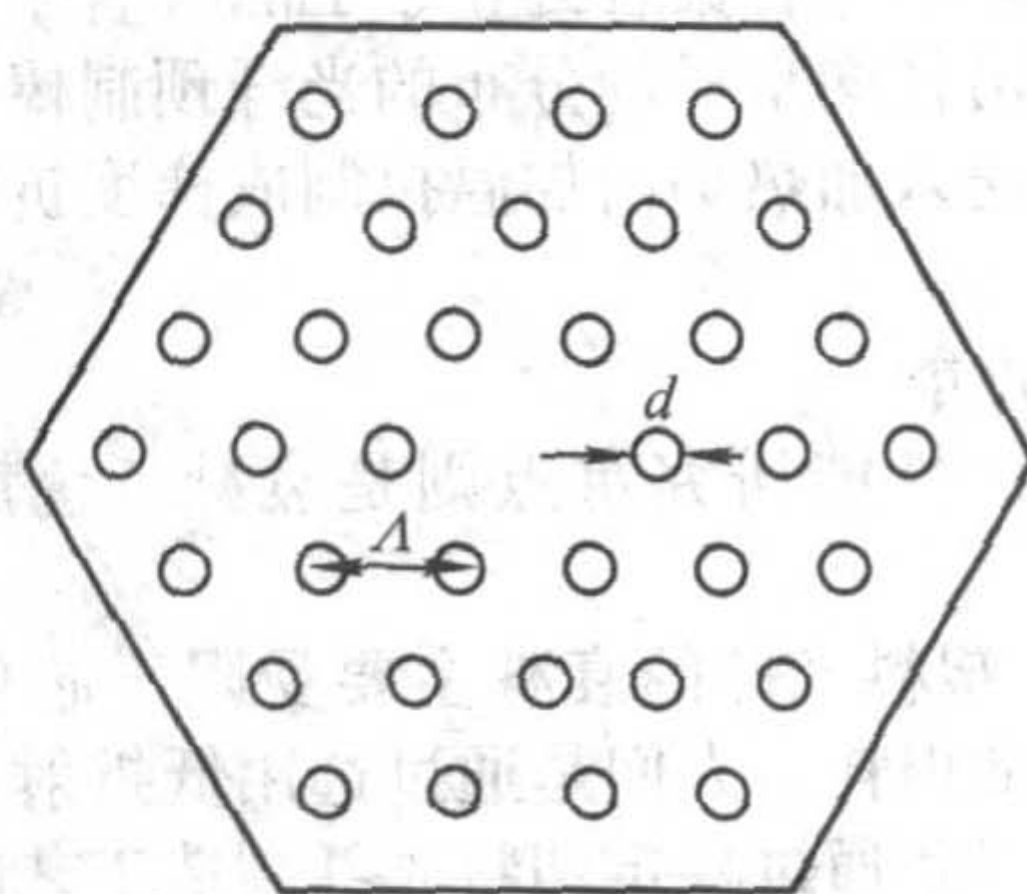


图 11.2-47 光子晶体光纤横截面结构及特征参数示意图

### 7.2 光子晶体光纤的导光机理

根据光子晶体光纤传导机理的不同可以将其分为折射率引导型 (Index-Guiding) 光子晶体光纤 (如图 11.2-45a) 和带隙波导型光子晶体光纤 (如图 11.2-45b)。前者形成周期性结构缺陷的是熔融硅 (或掺杂的熔融硅), 中间的缺陷相当于纤芯, 而外围的周期性区域相当于包层, 两者之间形成一定的有效折射率差, 从而使光可以在芯层中传播, 传输机理仍然是全内反射。但由于包层含有气孔, 与传统光纤的“实芯”熔融硅包层不同, 因而叫做改进的全内反射 (Modified Total Internal Reflection); 后者形成周期性结构缺陷的是空气, 传输机理是利用包层对一定波长的光形成光子带隙, 光波只能在气芯形成的缺陷中传播, 叫做光子带隙效应 (Photonic Bandgap Effect)。

尽管空芯光子晶体光纤已在实验中证实且结果令人鼓舞, 它可以传输极高功率的激光束。而由于在空气中传输故仅具有极低损耗, 但值得注意的是目前大多数的光子晶体光纤都是折射率引导型的, 光子禁带的作用很小。因为若要形成完全的二维光子禁带, 需要一个比较大的空气填充比例 (空气孔直径和空间距之比不小于 40%) 和精确的周期性结构, 在目前的工艺水平下, 这种光纤的制备难度比较大。相比之下, 折射率引导型光子晶体光纤对结构的不完善性有着更强的承受力, 甚至可以对周期性没有任何要求。因此这种光纤制备难度相对较小, 它也是近年来发展最迅速的光子晶体光纤。目前英国 BlazePhotonics 公司和丹麦 Crystal Fibre A/S 公司等已有多种光子晶体光纤商品出售, 价格在每米几百到几千美元之间。尽管目前价格昂贵, 但我们相信随着研究的深入、工艺水平的提高, 价格低廉且又有着无与伦比的特性的光子晶体光纤必定会得到广泛的应用。

### 7.3 光子晶体光纤的特性及应用

光子晶体光纤包层中空气孔特殊的排列结构使得其呈现出许多在传统光纤中难以实现的特性, 这些特性突破了传统光纤光学局限, 大大拓展了光子晶体光纤的应用范围, 在超快激光光学、光通信、微光电子学及强场物理学等领域开辟了新的研究方向。

#### (1) 无截止单模 (Endlessly single mode) 特性

在光子晶体光纤中, 亦可定义一个等效的归一化频率为

$$V_{\text{pcf}} = \frac{2\pi A}{\lambda} (n_{\text{co}}^2 - n_{\text{eff}}^2)^{1/2} \quad (11.2-43)$$

式中,  $n_{\text{co}}$  和  $n_{\text{eff}}$  分别为光子晶体光纤芯层和包层的等效折射率。光子晶体光纤包层的等效折射率  $n_{\text{eff}}$  可以根据包层晶胞的等效数学模型解出。它是光辐射波长的函数, 当波长减小时, 光束截面随之收缩, 光波模式分布向熔融硅区域集中, 因此  $n_{\text{eff}}$  增大, 从而  $n_{\text{co}}$  和  $n_{\text{eff}}$  的差减小, 这就抵消了波长减



小的趋势,使  $V_{\text{pd}}$  趋于定值。

引入自由空间波数的横向分量

$$k_{\perp} = k \sin \theta = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{n_{\infty}^2(\lambda) - n_d^2(\lambda)} \quad (11.2-44)$$

$$k_{\perp} = \frac{2\pi}{\lambda_{\perp}} \quad (11.2-45)$$

只有在束缚在 PCF 缺陷区的激光才能形成导模,即  $\lambda_{\perp}^* = 2\Omega$ , 因此有

$$V_{\text{pd}}^* = \pi \quad (11.2-46)$$

式 (11.2-46) 即为 PCF 的单模传输条件。

理论计算及实验表明,当包层空气孔参数满足  $d/\Omega < 0.45$  时,光子晶体光纤具有无截止单模特性。当这个比值增大时,在短波方向出现多模现象,但长波方向仍为单模特性。实验中发现由于纤芯较小,基模比高阶模更易激发。实际上即使光子晶体光纤可以支持高阶模,但由于耦合及弯曲损耗等原因高阶模也会很快损耗而实现单模传输。

更重要的一点是,光子晶体光纤的无截止单模特性与光纤结构的绝对尺寸无关。即当放大结构尺寸时,光子晶体光纤仍可保持单模传输,这就提供了一条实现大模式面积光纤的途径。目前光子晶体光纤的模式面积已经可以达到普通光纤的十倍以上。具有大模式面积的光子晶体光纤可以大大降低在其芯中传输的光功率密度,减小非线性效应,在实现高功率的光纤激光器和光纤放大器方面具有重要的作用。

## (2) 色散特性

色散是光纤的一个重要参数,它决定着波导是否可以应用到某个领域,如孤子传输、超短脉冲的产生,超连续光谱的产生和谐波的获得等,对光通信以及应用光子晶体光纤进行色散补偿和设计光纤激光器等都起着决定作用。

作为一种近似,可将光子晶体光纤的总色散  $D$  (单位为:  $\text{ps} \cdot \text{km}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$ ) 分为波导色散  $D_w$  和材料色散  $D_m$  两部分分别计算,即

$$D(\lambda) \approx D_w(\lambda) + D_m \lambda \quad (11.2-47)$$

这将在很小的允许误差范围内大大的简化计算过程。

光子晶体光纤的材料色散  $D_m$  由 Sellmeier 公式直接得到。而波导色散由光纤的色散定义,可以表示为

$$D_w(\lambda) = -\frac{\lambda}{c} \frac{d^2 n_{\text{eff}}}{d\lambda^2} \quad (11.2-48)$$

其中  $n_{\text{eff}}$  为根据光子晶体光纤基模特征方程求得的模式有效折射率。

传统光纤中芯层与包层折射率之差是通过在芯层中掺杂稀土元素来实现的,但同时出现的问题是由于材料不匹配可能引起较大损耗,故芯层与包层折射率之差不可能很大。而光子晶体光纤是由一种材料(熔融硅或聚合物)制成,只需适当调节包层的结构参数,不存在材料失配问题。与传统光纤在可见光波段呈现正常色散不同,光子晶体光纤由于其包层的空气孔结构使得芯层和包层的折射率之差增大,从而极大地增强了波导色散的作用。光子晶体光纤的零色散点可以移至  $1.3 \mu\text{m}$  以下乃至可见光范围,而且通过结构的改变,很容易的能调整零色散点至所需要的波长。这在传统光纤中是不可能实现的。不仅零色散点灵活可调,通过适当设计空气孔的参数,光子晶体光纤还可以在极宽的波段内具有平坦色散且宽带平坦色散曲线的中心波长可移,平坦色散值也可以根据需要为正常色散、反常色散或近似零色散。另外,光子晶体光纤在光通信波段也能呈现很大的正常色散。不难想象,具有无比灵活的色散性质的光子晶体光纤将在超短脉冲光学、超大容量光通信和全光网的实现及优化方面产生巨大突破。

## (3) 极强的光学非线性效应

在折射率引导型光子晶体光纤中,光场可以被高度局限

在纤芯周围的一小块区域内,从而可以极大地提高光学非线性作用的效率。研究表明,增大包层的空气填充比可以增大光纤芯层的折射率和包层的有效折射率之差,从而就能够控制光场局部集中的程度。不单单是自相位调制 (SPM),诸如互相位调制 (XPM)、受激拉曼散射 (SRS)、受激布里渊散射 (SBS) 以及四波混频 (FWM) 等等都可能发生,因而当低功率飞秒激光脉冲在芯中传播时,在很短的长度内就能够展宽成很宽的光谱。实验中已经可以实现超过一个倍频程甚至两个倍频程的非常平坦的超连续光谱,这为产生脉宽只有几个光学周期的超短脉冲和光学高次谐波提供了新的方法。Ranka 等人用能量小于  $1 \text{ nJ}$ 、脉宽  $100 \text{ fs}$ 、中心波长在  $790 \text{ nm}$  的超短脉冲在  $75 \text{ cm}$  长的微结构光纤(零色散波长在  $767 \text{ nm}$ ) 中产生两个倍频程的超连续光谱,如图 11.2-48 所示。

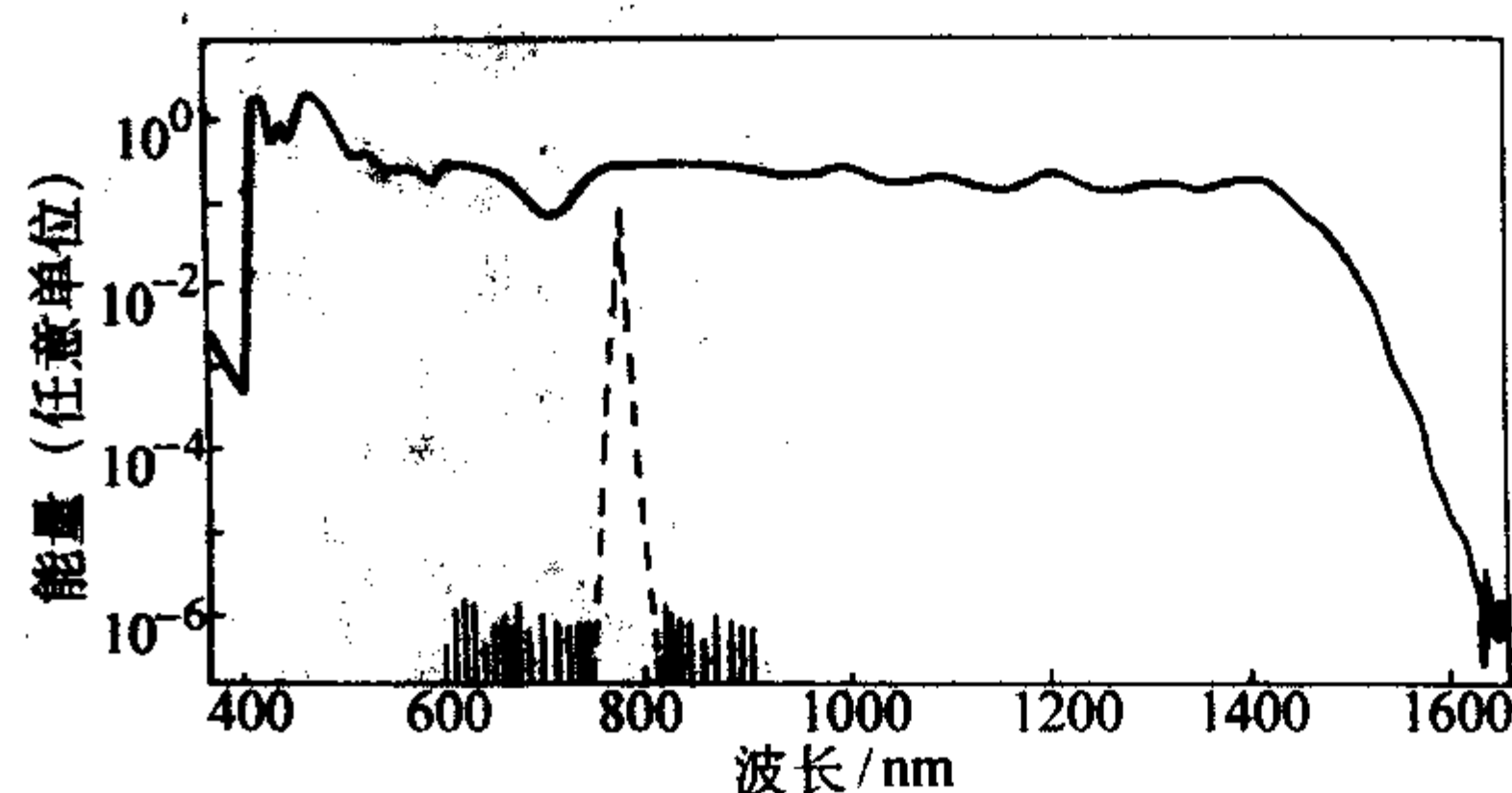


图 11.2-48 两个倍频程的超连续光谱

在带隙波导型光子晶体光纤中,非线性效应也有非常重要的作用。传统单模光纤在向更大容量发展时遇到了一些不可逾越的障碍:第一,普通单模光纤的纤芯主要成分是熔融硅,即使尽量降低杂质吸收,但本征吸收和瑞利散射仍是不可避免,因而总是存在损耗;第二,虽然单模光纤可以避免模式色散,波导色散也可以做得很低,但材料色散是本征性的,它的存在必定使脉冲展宽,进而限制了传输速率;第三,当采用波分复用技术在一根光纤中传输多个信道时,随着光功率增加,交叉相位调制和四波混频等材料的非线性出现,虽然可以通过增加有效面积缓解非线性的影响,但过大的通光口径又不能保证单模运转。而依靠光子带隙传输的光子晶体光纤可以使上述三个障碍迎刃而解。带隙波导型光子晶体光纤为空心结构,纤芯可以是空气或真空而不是熔融硅,作为材料属性的吸收、散射、色散及非线性等自然也就不存在了。由于气体的光学损坏阈值远高于固体的光学损坏阈值,此种光纤将为传输高强度激光脉冲提供了条件。

## (4) 弯曲损耗特性

与传统光纤不同的是,光子晶体光纤不仅在长波方向上存在弯曲损耗边,同时在短波长上也存在弯曲损耗边。

当波长超过长波弯曲损耗边时,光纤会因为模场大量扩散到低折射率区而经受强烈的损耗。在传统光纤中,短波方向的限制由截止波长给出,波长低于这一限制时,光纤会变成多模的。在具有无截止单模特性的光子晶体光纤中,单模范围在短波方向的限制被二阶弯曲边所取代。当波长低于短波弯曲损耗边时,光场会因为芯/包折射率差的消失而经受强烈的损耗。

光子晶体光纤的临界曲率半径  $R_c$  (当小于这个值时,在短波长将发生严重的弯曲损耗) 如下式所示

$$R_c \propto \frac{\Omega^3}{\lambda^2} \quad (11.2-49)$$

## (5) 双折射效应

保偏光纤在长距离通信、传感以及特定激光器的设计方面有很重要的应用。其原因是平行于双折射轴的线偏振光可以保持其偏振特性,而不受弯曲引起的应力等的影响。对于



保偏光纤而言,双折射效应越强,拍长越短,越能够保证传输光的偏振态。对传统光纤而言,由于弯曲或其他不可预料的微小形变,偏振态无法很好的保证。普通的保偏光纤,如熊猫保偏光纤,在线偏振光进入光纤以前,需要鉴别光纤的快慢轴,通过改变光纤结构达到这种目的。在微结构光纤中,这一点很容易达到,只需破坏光子晶体光纤截面的圆对称性使其成为二维结构即可形成很强的双折射(比如,减少一些空气孔或改变空气孔的尺寸,如图11.2-49所示,可比现在常用的熊猫型保偏光纤能够高几个数量级。而且波长越长,双折射效应越强。即使弯曲和形变,也能很好的保证传

输光束的偏振态。

另外,在具有不完全光子带隙的非均匀结构的光子晶体光纤中也发现了极有价值的新现象。当飞秒激光耦合进入如图11.2-50所示的非均匀的光子晶体光纤中时,由于非线性效应首先产生了极宽的超连续光谱。在此超连续光谱的传输过程中,又由于这种光纤的强烈的双折射效应以及其结构上的非周期性所形成的不完全光子带隙,在光纤的纵向上呈现出了明显的拍频现象,如图11.2-51所示。据我们所知,这是首次在微结构光纤中直接观察到拍频现象。

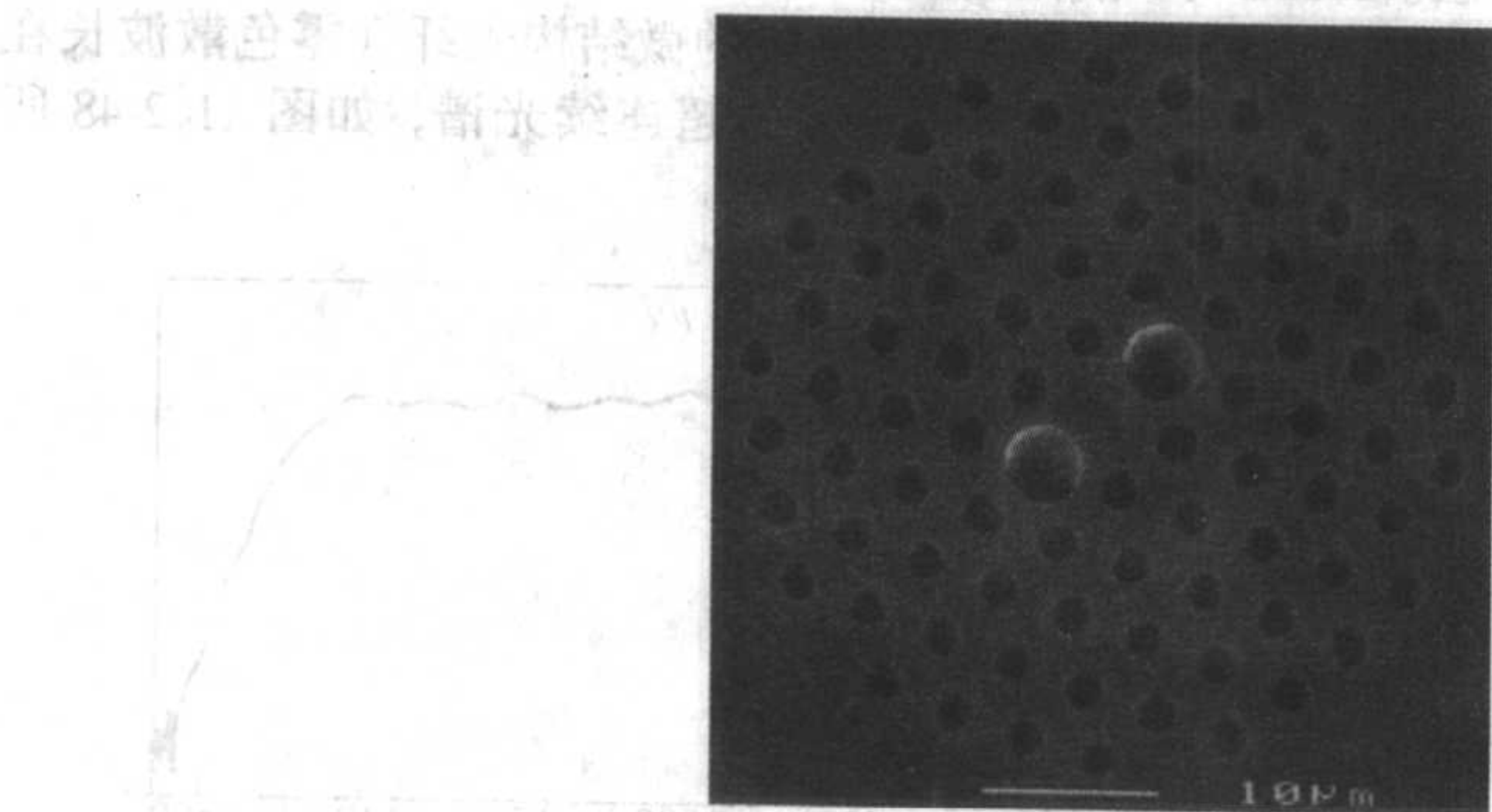


图 11.2-49 保偏型光子晶体光纤

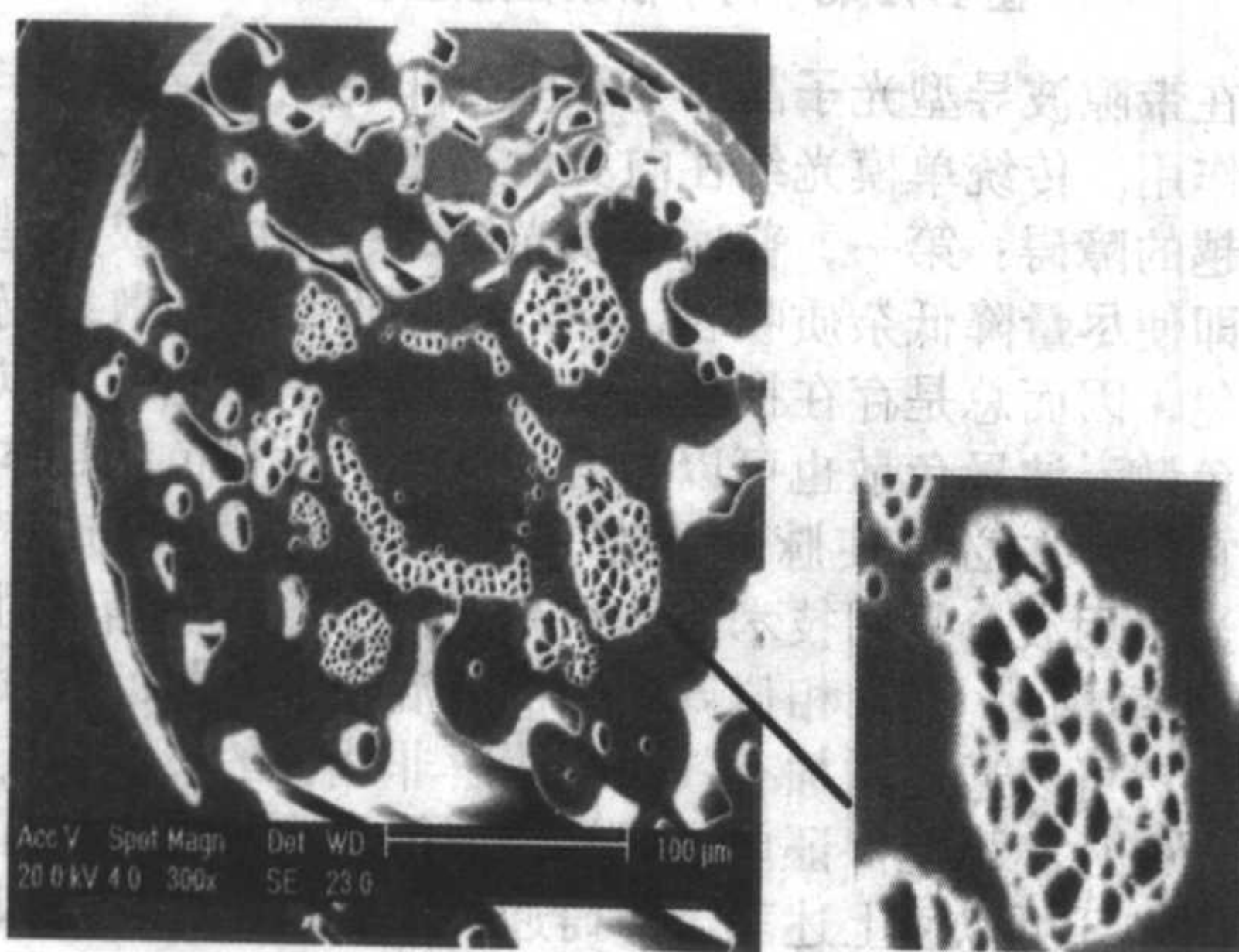


图 11.2-50 非均匀光子晶体光纤

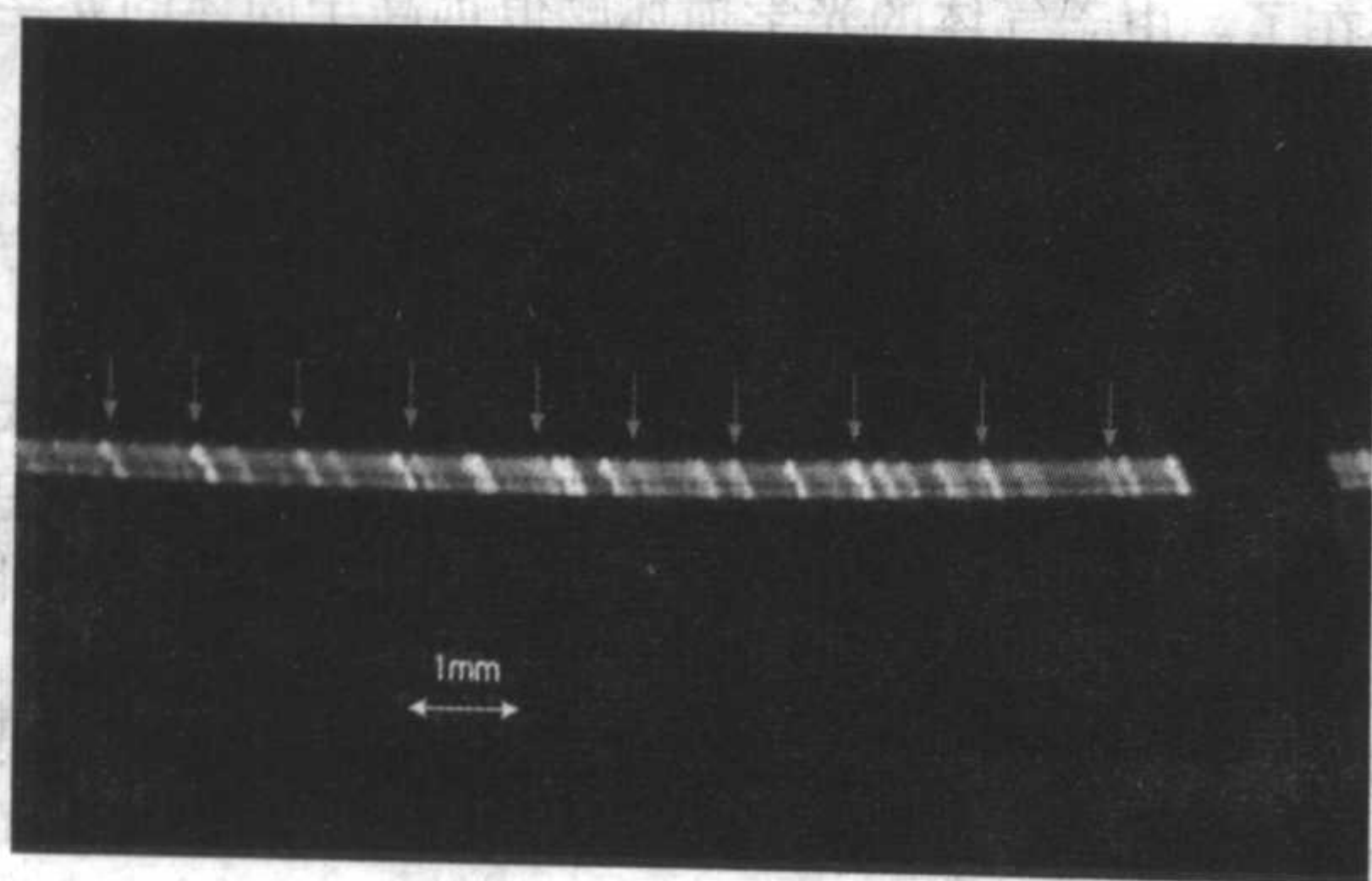


图 11.2-51 超连续光传输时在非均匀微结构光纤中传输出现的拍频现象(箭头所指为同一色光泄漏处)

#### (6) 有源特性

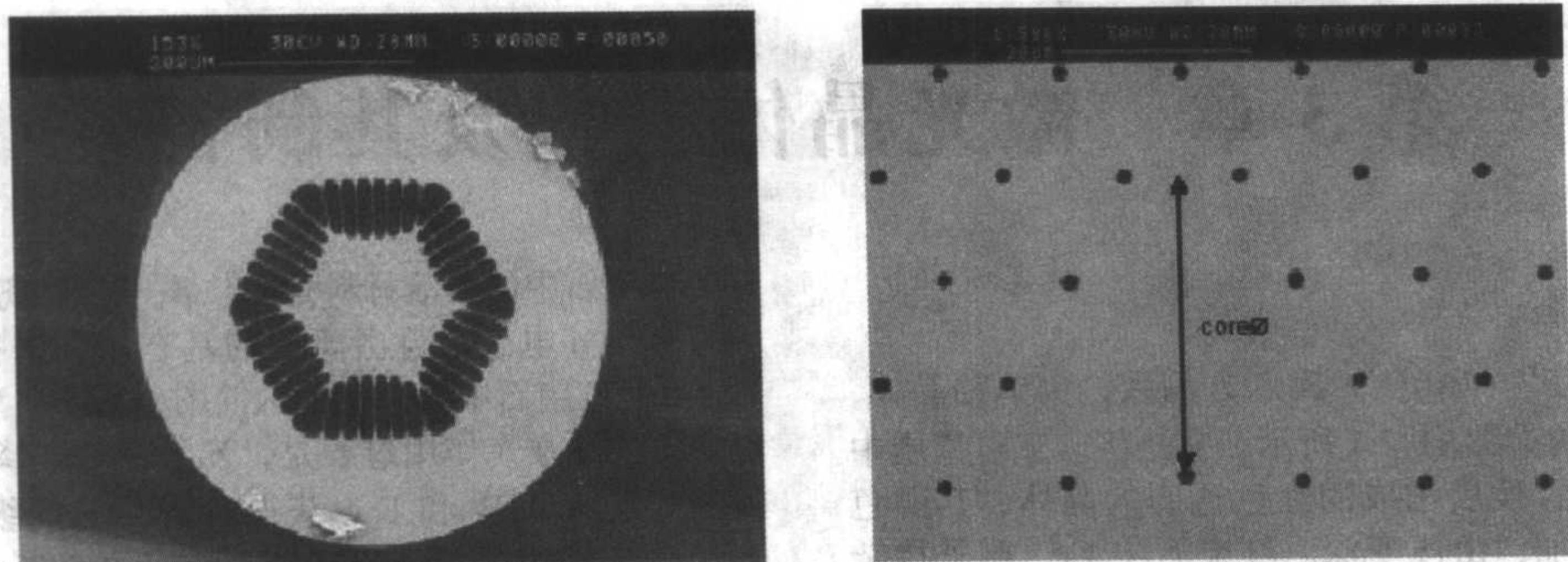
光子晶体光纤可以具有的大模式面积及无截止单模特性,尤其是其零色散波长可调等特性,为在  $1.3 \mu\text{m}$  以下波段实现高功率、高光束质量输出的单模光纤激光器提供了有效载体。其工作波段和可以达到的高功率水平尤其是它的光-光转化效率是普通有源单模光纤不可比拟的。目前主要是在芯层中掺杂 Yb 元素和 Er 元素等,以用于高功率的双包层光子晶体光纤激光器中。图 11.2-52 即为丹麦 Crystal Fibre 公司的一种芯层掺  $\text{Yb}^{3+}$  的双包层光子晶体光纤示意图。

它的包层空气孔直径  $d = 2 \mu\text{m}$ ,  $d/\Omega = 0.18$ , 芯层直径大小约为  $28 \mu\text{m}$ , 掺杂区域直径大小约为  $9 \mu\text{m}$ , 掺杂浓度  $\text{Yb}^{3+} 0.6\%$ , 另外还掺杂了少量 Al 以保证激光活性离子的掺杂浓度和产生激光的效率。当用中心波长  $976 \text{ nm}$  的二极管激光器双向泵浦  $2.3 \text{ m}$  长的此种光纤时,光-光转化效率可达  $78\%$ , 输出功率  $80 \text{ W}$  且无热效应出现,输出光束的  $M^2$  值为  $1.2 \pm 0.1$ 。这种双包层的光子晶体光纤由于内、外包层微结构空气孔所造成的芯层和内包层之间以及内、外包层之间的较大的折射率差可以将激光以及泵浦光有效的限制在工作区域而大大降低了传输损耗,目前掺镱双包层光纤激光器的输出功率已达到  $1.53 \text{ kW}$ 。

#### (7) 设计自由度大,易实现多芯结构

传统光纤工艺很难制造出双芯或者多芯的光纤,然而在光纤耦合或利用弯曲传感等方面应用单芯又是不够的。光子晶体光纤是基于堆积法制造的,只需调整预制棒的结构参数与叠放就能得到所需结构与尺寸的光子晶体光纤,设计自由度非常大。我们可以十分方便的制造出具有良好的轴向均匀性的多芯光子晶体光纤,只需要在布排的时候多排一些实芯的微棒就可以了,工艺上与单芯光纤制造没有区别,而且芯与芯之间远近也十分容易控制。各个芯可以被精确定位于任何位置,还可以随意的排成线形的、三角形的,或者多边形的等等,当然这只对于特殊应用而言。



图 11.2-52 掺镜  $\text{Yb}^{3+}$  双包层光子晶体光纤

#### 7.4 光子晶体光纤的研究方法

目前光子晶体光纤的理论研究主要集中在色散特性、光子带隙以及与超短激光脉冲相互作用所产生的非线性现象的数值模拟上。尽管至今没有一个统一的数理模型,但为了准确可靠的设计与研究光子晶体光纤,人们已经发展了很多方法,下面简述之。

##### (1) 平面波法

平面波法是光子晶体理论中物理概念最清晰的一种方法,可以用于处理一维、二维、三维复杂的周期性结构问题。它可以计算光子晶体的能带结构包括光子带隙的位置和宽度等。该方法是从 Maxwell 方程得到电磁场的全矢量方程后,将模场分解为平面波分量的叠加,同时将折射率展开为傅立叶级数,然后再将以上分解带回电磁场的全矢量方程求解。但是平面波法的计算精度较低,且因为分解后产生了很多项而使效率较低。

##### (2) 正交函数展开法

与平面波法类似,将模场和中间折射率缺陷部分都用 Hermite-Gauss 函数展开,将空气孔网格由周期性余弦函数表示。该分解方法既可以用矢量方法也可以用标量方法对模场进行求解,因此可以较准确的分析光子晶体光纤的模式特征、色散特性以及偏振特性等。此算法求解相对简单,效率较高。

##### (3) 全矢量有效折射率方法

有效折射率法是一种解析方法,它是将光子晶体光纤等效为一阶跃型折射率光纤进行模拟研究。尽管最初所用的简单的标量近似方法在计算包层的有效折射率以及求解等效的阶跃型折射率光纤的特征方程时带来较大的误差,但目前我们所用的全矢量有效折射率方法已经可以达到很高的精度了。

光子晶体光纤的模式特征主要由其基模决定,因此全矢量有效折射率法是首先建立将光子晶体光纤等效为一阶跃型折射率光纤后的全矢量基模特征方程,而后类比于此特征方程可以直接得到求解包层有效折射率的矢量特征方程。这还

可以避免繁杂的推导过程。在求出包层的等效折射率后再求解等效的阶跃型折射率光纤的基模特征方程得到模式的传播常数和模式的有效折射率,最后求得光子晶体光纤的波导色散和总色散。这种方法物理图像清晰,相对简单,还可以满足较高的精度要求,但它在分析光波模式和偏振特性方面也存在不足。

##### (4) 时域有限差分法

时域有限差分法是 Yee K S 在 1966 年提出的求解电磁场问题的一种数值方法。它直接将随时间变化的 Maxwell 方程组转化为有限差分方程,得到场分量的有限差分式。通过研究 Yee 氏空间网格及电磁场的初值和边界条件,可以直接得到方程的数值解。此方法易于编程实现,但数值计算量大。它可用来研究光子晶体光纤中的各种问题,包括色散、模式和非线性等。

##### (5) 有限元法

对于包层空气孔分布不规则的非均匀光子晶体光纤,可以用有限元法进行计算。有限元法是 20 世纪 50 年代中期至 60 年代末出现的一种现代计算方法。目前随着计算机技术的迅猛发展,出现了很多大型的专业有限元分析软件。有限元法在现代结构力学、热力学、流体力学和电磁学等许多领域都发挥着重要作用。

除了上述方法以外,还有超原胞方法、多重散射方法等等。

##### (6) 展望

光子晶体光纤的出现打破了传统光纤光学束缚,正以极快的速度影响中现代科学的多个领域,给多个研究和技术领域带来了新的复兴潜力。从光子晶体光纤在模式、色散及非线性等方面所具有的特性及其广阔的应用范围来看,光子晶体光纤将给光通信技术、微光电子学、微纳米化学、强场物理学、光测量学、超短脉冲技术等等多个学科带来极大的冲击。所以有理由认为光子晶体光纤是一种带来革命性变革的新型光波导。它的特性是传统光纤无法比拟的,代表了新一代的快速发展的光纤技术与产业。

编写: 赵 卫 (中国科学院西安光机所)  
邹快盛 (中国科学院西安光机所)  
李玮楠 (中国科学院西安光机所)  
陆 敏 (中国科学院西安光机所)



# 第3章 激光晶体材料及其制备

## 1 红宝石

红宝石晶体 ( $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 属六方晶系, 负单轴晶体, R3C 点群, 晶体结构如图 11.3-1 所示。它是将蓝宝石基质中少量的  $\text{Al}^{3+}$  用  $\text{Cr}^{3+}$  置换后构成的红色透明的晶体, 其颜色随  $\text{Cr}^{3+}$  离子浓度增加, 由浅变深。红宝石中  $\text{Cr}^{3+}$  离子掺杂浓度一般很低, 通常  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  掺入量约为 0.05%, 不过在有些应用中, 最好把  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的掺入量降到 0.035%, 以使红宝石振荡腔输出质量最好的光束。红宝石具有菱形或六边形的晶胞, 晶体有一称为  $c$  轴的对称轴, 它形成晶胞的主对角线。由于晶体是单轴的, 所以有两种折射率, 寻常光线的  $E$  矢量垂直于  $c$  (光) 轴, 非常光线的  $E$  矢量平行于  $c$  轴。

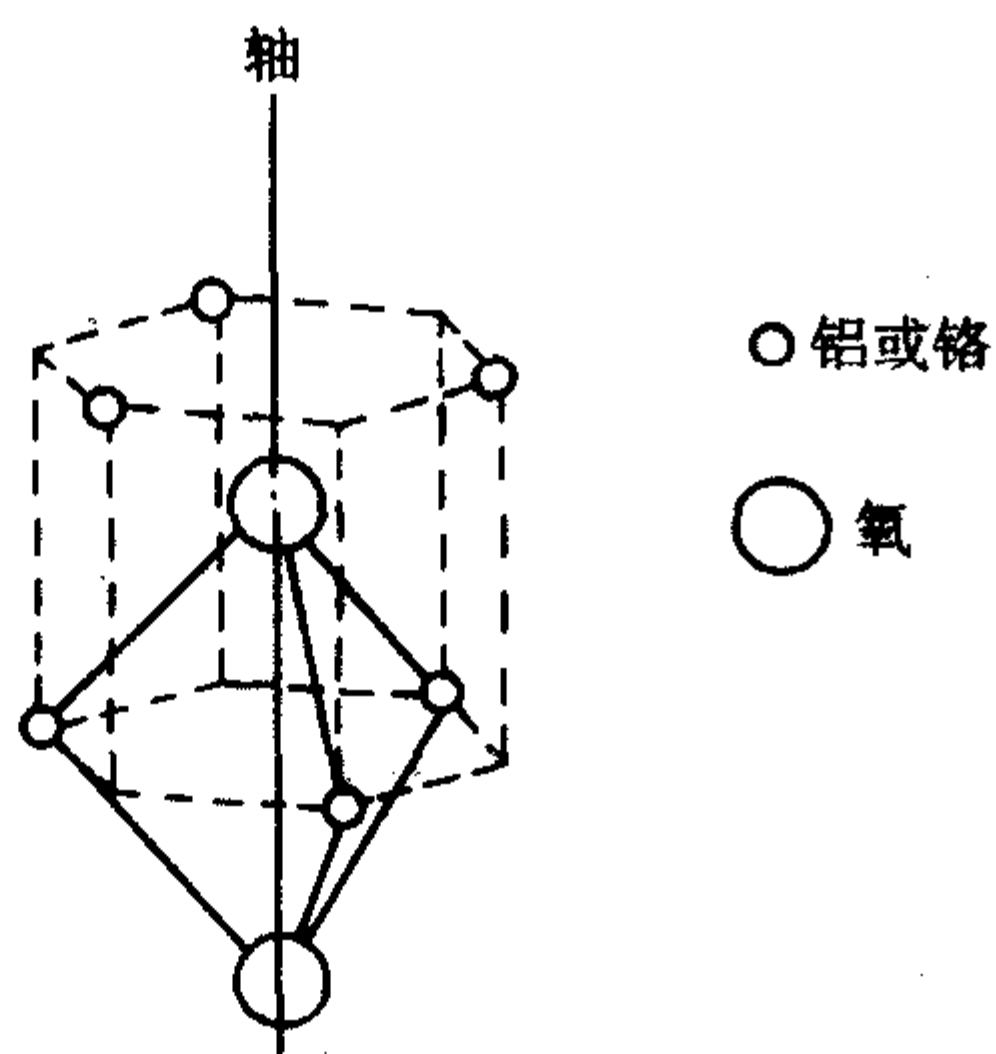


图 11.3-1 红宝石的晶胞结构

制备红宝石的方法与其基质材料蓝宝石的制备方法是通用的, 只需在制备蓝宝石的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶液中加入少量的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  即可。有报道的方法包括提拉法 (Czochralski)、热交换法 (HEM)、垂直温梯凝固法 (VGF)、熔体垂直固化法 (VSOM) 和焰熔法 (Verneuil), 其中提拉法是最常采用的生长方法。在提拉法生长过程中, 用最初生长出的高质量籽晶从熔液中缓慢地提拉出固体晶体。分别用铈熔炉和射频加热法来盛装熔液和控制熔液温度。晶体毛坯能够生长成  $0^\circ$ 、 $60^\circ$  或  $90^\circ$  的结构, 此处角度指的是生长轴和晶体  $C$  轴之间的夹角。对于激光器所用的红宝石, 通常采用的是  $60^\circ$ 。对于激光应用的严格要求, 在晶体生长中还应考虑到散射颗粒 (包裹体、夹杂物)、掺杂均匀性、光学均匀性、残余应力等因素。

红宝石晶体具有很多优异的物理和化学特性, 它耐高温、坚硬、使用寿命长、热导率好、抗光损伤能力强、化学性质稳定。表 11.3-1 列出了红宝石一些主要的物理性质。

表 11.3-1 红宝石的基本物理性质

| 参数   | 数值和单位   |
|--|---|
| 分子量  | 101.9   |
| 熔点/ $^\circ\text{C}$                                 | 2 050   |
| 密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$                    | 3.98  |
| 莫氏硬度   | 9   |
| 热导率<br>$/\text{W}\cdot(\text{cm}\cdot\text{K})^{-1}$ | 0.42 (300 K)<br>10.0 (77 K)                               |
| 热膨胀系数/ $10^{-6}\text{K}^{-1}$                        | 5.0 ( $\perp c$ ), 6.7 ( $\parallel c$ )                  |
| 比热容/ $\text{J}\cdot(\text{g}\cdot\text{K})^{-1}$     | 0.18 (293 K) 0.025 (77 K)                                 |
| 折射率  | $n_o$ 1.763 ( $E\perp c$ ) $n_e$ 1.755 ( $E\parallel c$ ) |
| 热扩散率/ $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$                | 0.13  |

红宝石中的激活材料是  $\text{Cr}^{3+}$  离子。该离子在未满的壳层中有 3 个 d 电子, 自由离子的基态用光谱符号  $^4\text{A}$  表示。图 11.3-2 是红宝石中  $\text{Cr}^{3+}$  的能级简图, 属于典型的三能级系统。红宝石中的激光作用过程是, 光泵浦  $\text{Cr}^{3+}$  离子从  $^4\text{A}_2$  基态上升到宽泵浦带  $^4\text{F}_2$  和  $^4\text{F}_1$ , 获得所谓的  $^2\text{E}$  能级的反转粒子数。离子在泵浦带的寿命极其短暂, 很快就会返回到亚稳能级  $^2\text{E}$ , 这种泵浦带位于绿光 ( $18\,000\text{ cm}^{-1}$ ) 和紫光 ( $25\,000\text{ cm}^{-1}$ ) 之间, 每个泵浦带宽大约都是  $1\,000\text{ \AA}$ 。该亚稳能级简并度为 2, 分为能量差为  $\Delta E = 29\text{ cm}^{-1}$  的两个子能级, 上子能级是  $2\bar{\text{A}}$ , 下子能级是  $\bar{\text{E}}$ 。两个跃迁 ( $\bar{\text{E}}\rightarrow^4\text{A}_2$  和  $2\bar{\text{A}}\rightarrow^4\text{A}_2$ ) 称为  $R_1$  线和  $R_2$  线。室温下每条线的宽度均为  $5\times 10^{-10}\text{ m}$ , 位于可见光的末端  $6\,943\times 10^{-10}\text{ m}$  和  $6\,929\times 10^{-10}\text{ m}$  处。

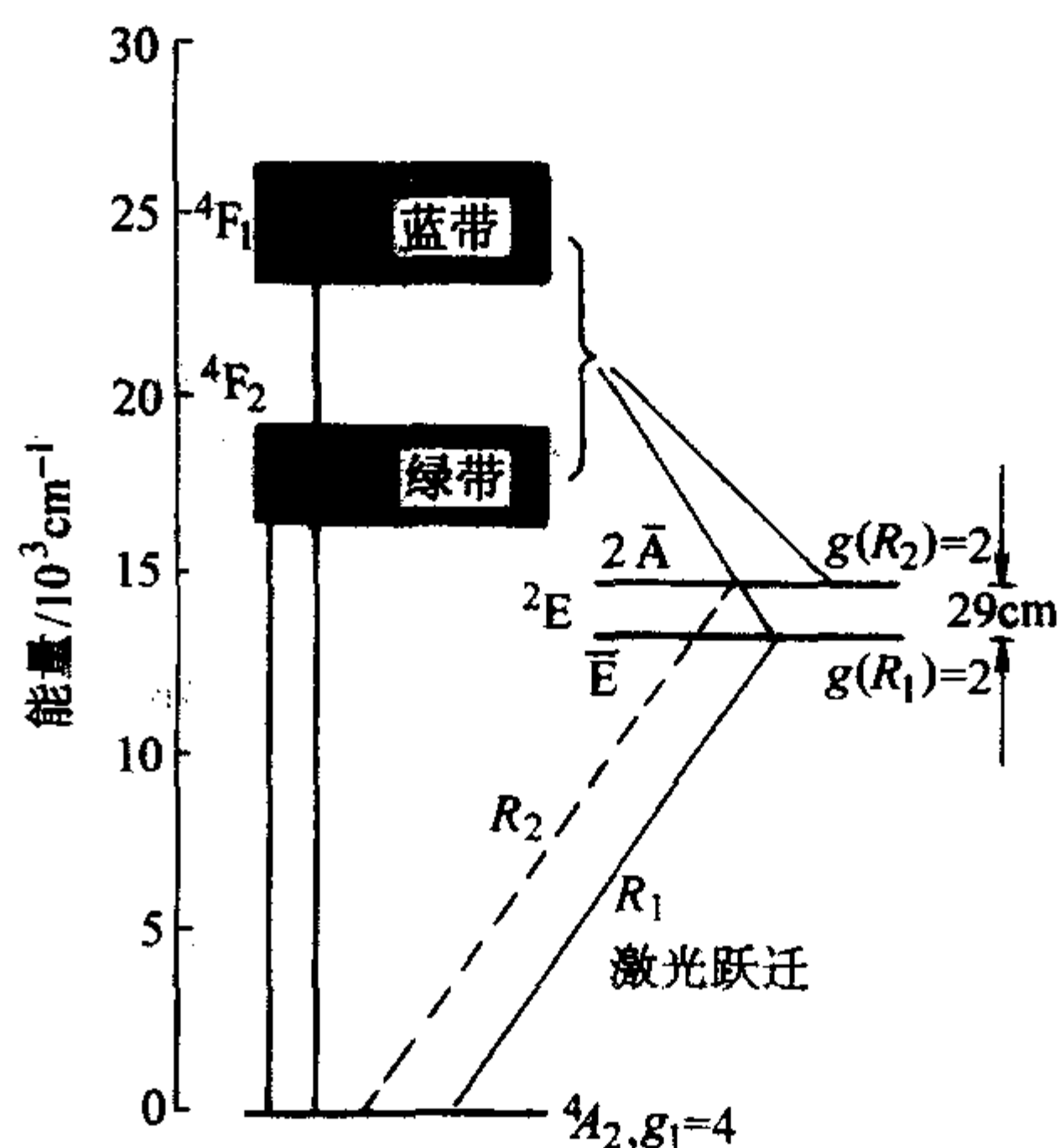


图 11.3-2 红宝石中  $\text{Cr}^{3+}$  的能级

红宝石中  $\bar{\text{E}}$  能级和  $2\bar{\text{A}}$  能级向  $^4\text{A}_2$  能级自发辐射跃迁形成  $R_1$  和  $R_2$  两条很锐的荧光谱线。  $R_1$  线比  $R_2$  线高, 荧光寿命为  $3\text{ ms}$ , 荧光线宽为  $11\text{ cm}^{-1}$ , 荧光量子率为  $0.5\sim 0.7$ 。室温下, 热平衡时红宝石中跃迁到  $^2\text{E}$  能级的粒子按玻尔兹曼分布律分布于  $\bar{\text{E}}$  能级和  $2\bar{\text{A}}$  能级, 粒子数之比约为  $0.87$ 。两条荧光线中只有  $R_1$  线即在  $\bar{\text{E}}$  能级和  $^4\text{A}_2$  能级之间发生激光作用。这是由于  $R_1$  线有较多的反转粒子数, 所以达到激光阈值的时间比  $R_2$  线早。一旦在  $R_1$  线中开始出现激光, 能级就会排空; 从邻近  $2\bar{\text{A}}$  能级传输过来的粒子速度非常快, 致使  $R_2$  线永远达不到阈值。因而, 通常红宝石在室温下只产生  $6\,943\text{ \AA}$  即  $R_1$  线的激光振荡。

可以将红宝石的  $^4\text{F}_2$  和  $^4\text{F}_1$  看成是三能级系统中的泵浦带,  $^4\text{A}_2$  是基态终端能级,  $^2\text{E}$  是其间的亚稳能级。那么, 当  $R_1$  能级 (2 重简并) 的粒子数至少是基态 (4 重简并) 的一半, 才可能实现粒子数反转。这时的上能态能量密度要达到至少  $2.18\text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 这也就是它的上能态阈值。

图 11.3-3 是红宝石  $R$  线的吸收系数和吸收截面与波长的函数关系, 根据其吸收数据可以计算出红宝石晶体的增益系数。从曲线可以看出, 对于垂直于  $c$  轴的光,  $R$  线吸收系数大于平行于  $c$  轴的光, 粒子数反转时的增益也更高。对于垂直于  $c$  轴的偏振光束,  $R_1$  吸收截面是平行于  $c$  轴的 7 倍, 这时红宝石具有最大的增益系数为约  $0.215\text{ cm}^{-1}$ 。尽管  $R_2$  线的受激发截面要小 20%, 粒子数密度也较低, 但仍然有两个方法可以在红宝石激光器中实现  $R_2$  线激光作用, 即在



谐振腔的镜子上镀介质膜，使其对  $R_1$  线的透射远远大于  $R_2$  线；或者在谐振腔内插入一个起偏器和一块延迟板。这时达到阈值所需吸收的能量至少为  $4.55 \text{ J/cm}^3$ 。

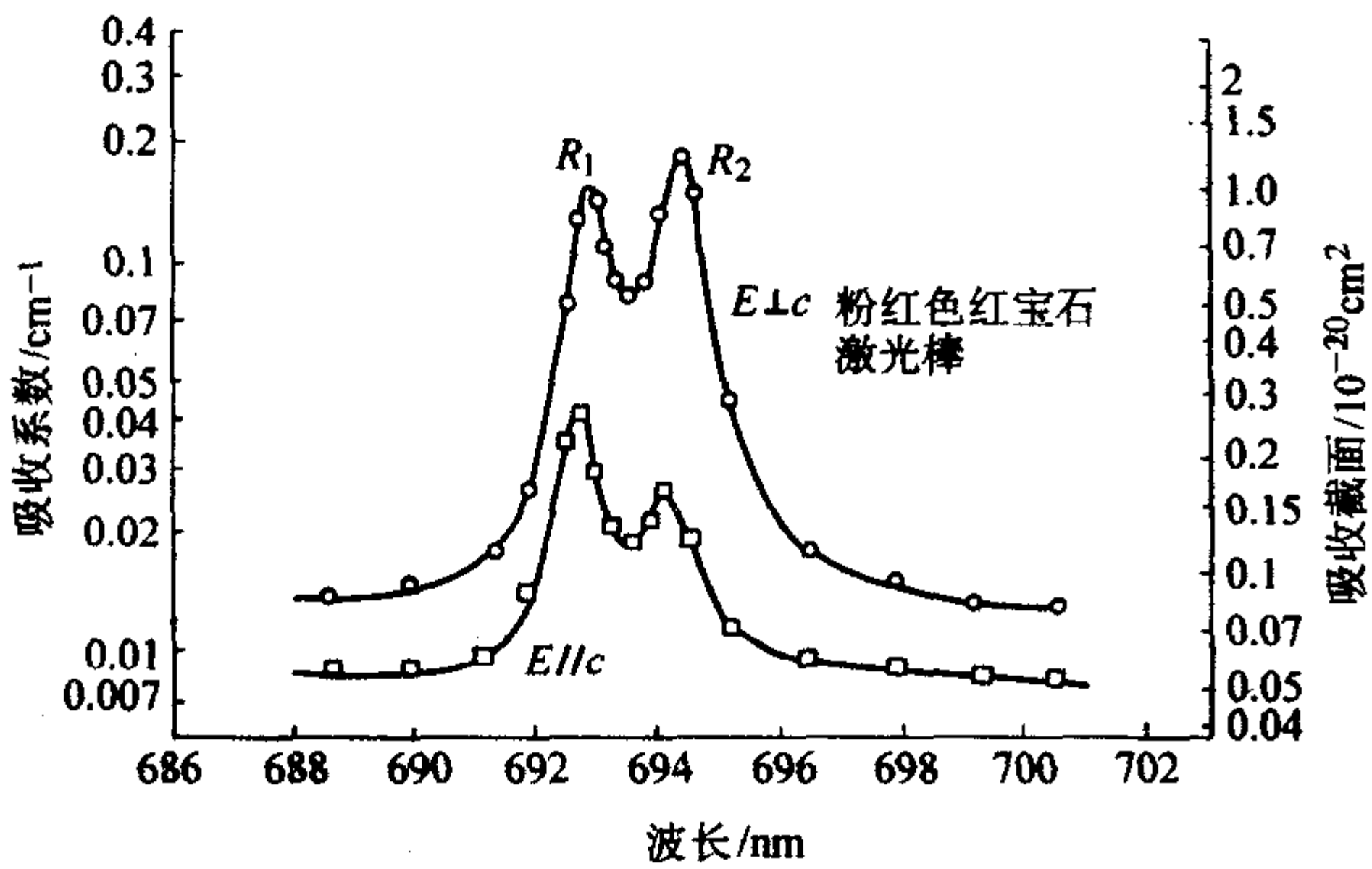


图 11.3-3 红宝石对  $R_1$ 、 $R_2$  线的吸收系数、吸收截面同入射光波长的函数关系，入射偏振光平行或垂直于晶体的  $c$  轴 ( $\text{Cr}^{3+}$  浓度  $1.58 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ )

图 11.3-4 给出了红宝石吸收光谱。从图上可以看出，红宝石有两个很强很宽的吸收带，并且对于与晶体  $c$  轴平行或垂直的入射光的吸收谱略有不同。

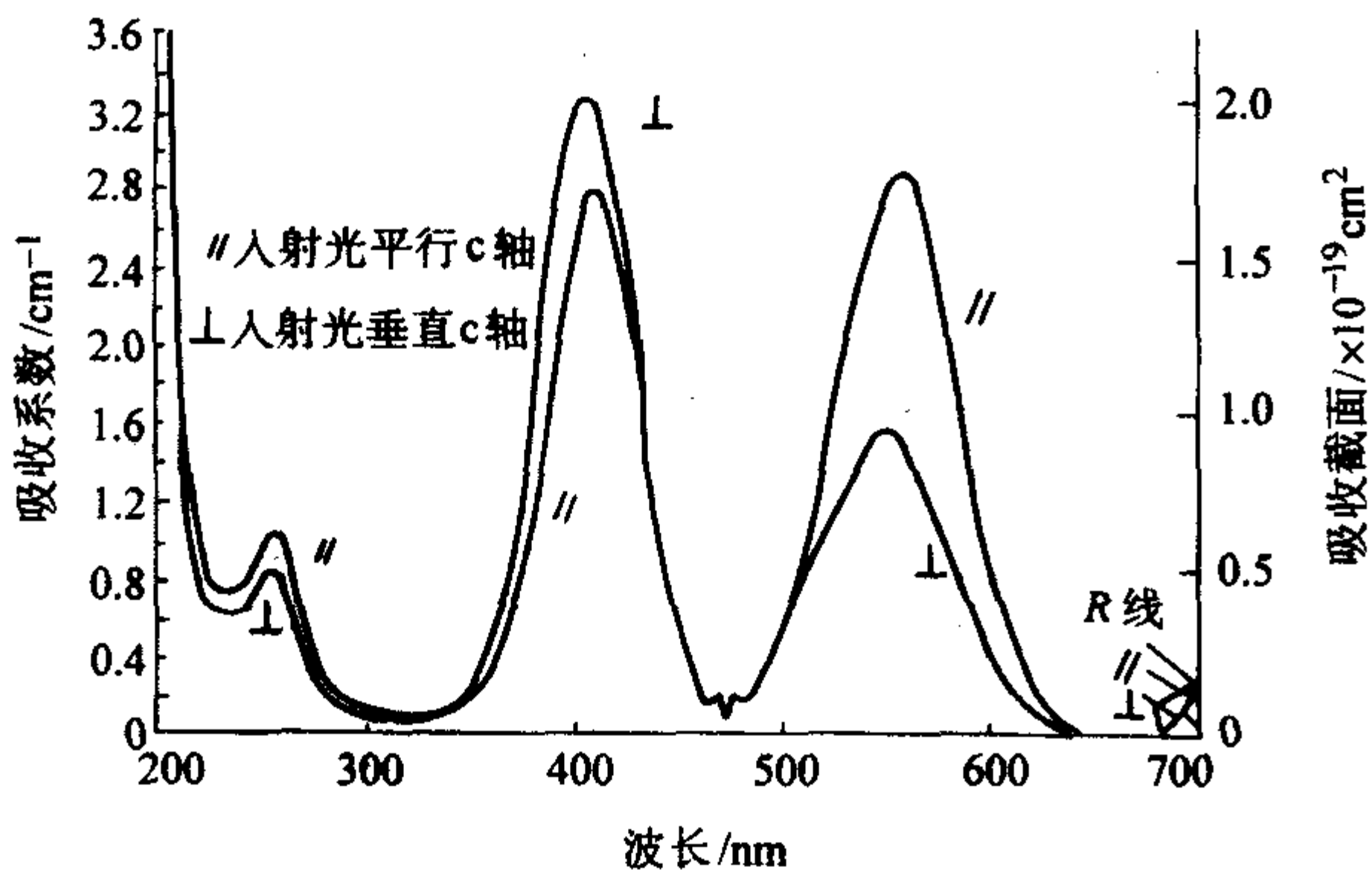


图 11.3-4 红宝石的吸收光谱 ( $\text{Cr}^{3+}$  浓度  $1.58 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ )

室温下，红宝石的谱线会由于晶格热振动而均匀加宽，约为  $11 \text{ cm}^{-1}$ 。低温下会由于晶格缺陷而非均匀加宽，77 K 时约为  $0.15 \text{ cm}^{-1}$ 。表 11.3-2 给出了室温下红宝石的一些主要光学和激光性质。表 11.3-3 列出了红宝石一些参数随温度变化的情况。

表 11.3-2 室温下红宝石的主要光学和激光性质

| 性能                                       | 数值和单位  |
|--|--|
| $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 掺杂量              | 0.05%  |
| $\text{Cr}^{3+}$ 浓度                      | $1.58 \times 10^{19}$ 离子/ $\text{cm}^3$  |
| 荧光峰值波长 (25℃)                             | $R_1$ , $14\,403 \text{ cm}^{-1}$ , $6\,943 \times 10^{-10} \text{ m}$<br>$R_2$ , $14\,432 \text{ cm}^{-1}$ , $6\,929 \times 10^{-10} \text{ m}$ |
| 荧光寿命                                     | 30 ms (300 K)  |
| 光谱线宽                                     | $11 \text{ cm}^{-1}$ , $5.3 \times 10^{-10} \text{ m}$   |
| 量子效率                                     | 0.7  |
| $R_1$ 和 $R_2$ 线的间距                       | $29 \text{ cm}^{-1}$ , 870 GHz, $14 \times 10^{-10} \text{ m}$   |
| 激光谱线的吸收系数和吸收截面 ( $R_1$ 能级, $E \perp c$ ) | $\alpha_{R1} = 0.2 \text{ cm}^{-1}$<br>$\sigma_{R1} = 1.22 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$   |
| 受激发射截面                                   | $\sigma_{21} = 2.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$   |

续表 11.3-2

| 性能   | 数值和单位  |
|--|--|
| 主泵浦带蓝光 404 nm<br>绿光 554 nm                 | $\alpha_{//} = 2.8 \text{ cm}^{-1}$ ; $\alpha_{\perp} = 3.2 \text{ cm}^{-1}$<br>$\alpha_{//} = 2.8 \text{ cm}^{-1}$ ; $\alpha_{\perp} = 1.4 \text{ cm}^{-1}$ |
| 布儒斯特角                                      | $60^\circ 37'$ (694.3 nm)  |
| 散射损失/ $\text{cm}^{-1}$                     | 0.001  |
| 最大可提取能量/ $\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$   | 2.35 (完全反转)  |
| 最大上能级能量密度/ $\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$ | 4.52 (完全反转)  |
| 上能级阈值/ $\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$     | 2.18   |

表 11.3-3 红宝石参数随温度的变化

| 随温度变化的参数 | 变化数值                  |
|----------|-----------------------|
| 波长       | 0.065                 |
| 折射率      | $12.6 \times 10^{-6}$ |
| 量子效率     | 1.0, 0.7, 0.1         |
| 荧光寿命     | 3.0, 4.3              |
| 线宽       | 5.3, 0.07             |
| 热导率      | 0.42, 10.0            |

从光谱特性上来说，红宝石集合了几个特别有利的特点：线宽相对窄、荧光寿命长、量子效率高、泵浦吸收带宽、且位置优越，这样的泵浦带能高效地利用荧光灯发射的泵浦辐射。其输出波段对穿透皮肤之效果非常好，在医学美容领域有独特的用途；另外，红宝石激光脉冲时间通常只有几 ns，因此即使输出只有 10 mJ，仍有数 mW 之高的能量，这对于量测是非常有用的。因此，尽管红宝石具有较高的阈值、性能随温度变化明显，不能作连续和高重复频率的工作等缺点。但至今还是重要的激光材料。

2 Nd:YAG

掺钕钇铝石榴石 - Nd:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (简称 Nd:YAG) 是目前应用最广泛的固体激光材料。纯 YAG 晶体是无色、各向同性的晶体，具有石榴石型的立方结构，属 Oh - m3m 点群，其晶体结构如图 11.3-5 所示。YAG 基质中掺入激活离子 Nd<sup>3+</sup> (约 1%) 替代 Y<sup>3+</sup> 就得到 Nd:YAG。实际制备是将一定比例的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在单晶炉中熔化结晶而成。一般采用提拉法生长，毛坯轴或生长方向通常为 [111] 方向。生长一根直径 19~25 mm 的单晶的典型条件如下：采用 450 kHz 的高频感应加热；用氩氮混合流动气体；晶体拉速 0.75~1 mm/h；晶体转速 40~60 r/min；晶体掺钕浓度 1%~1.2% (摩尔分数)；一般是凸形生长界面。Nd<sup>3+</sup> 离子在 YAG 中的分凝系数为 0.2，两种稀土离子的半径相差大约 3%，掺杂浓度一般在 1%~1.2%，采用一些特殊方法可以使浓度达到 3%。

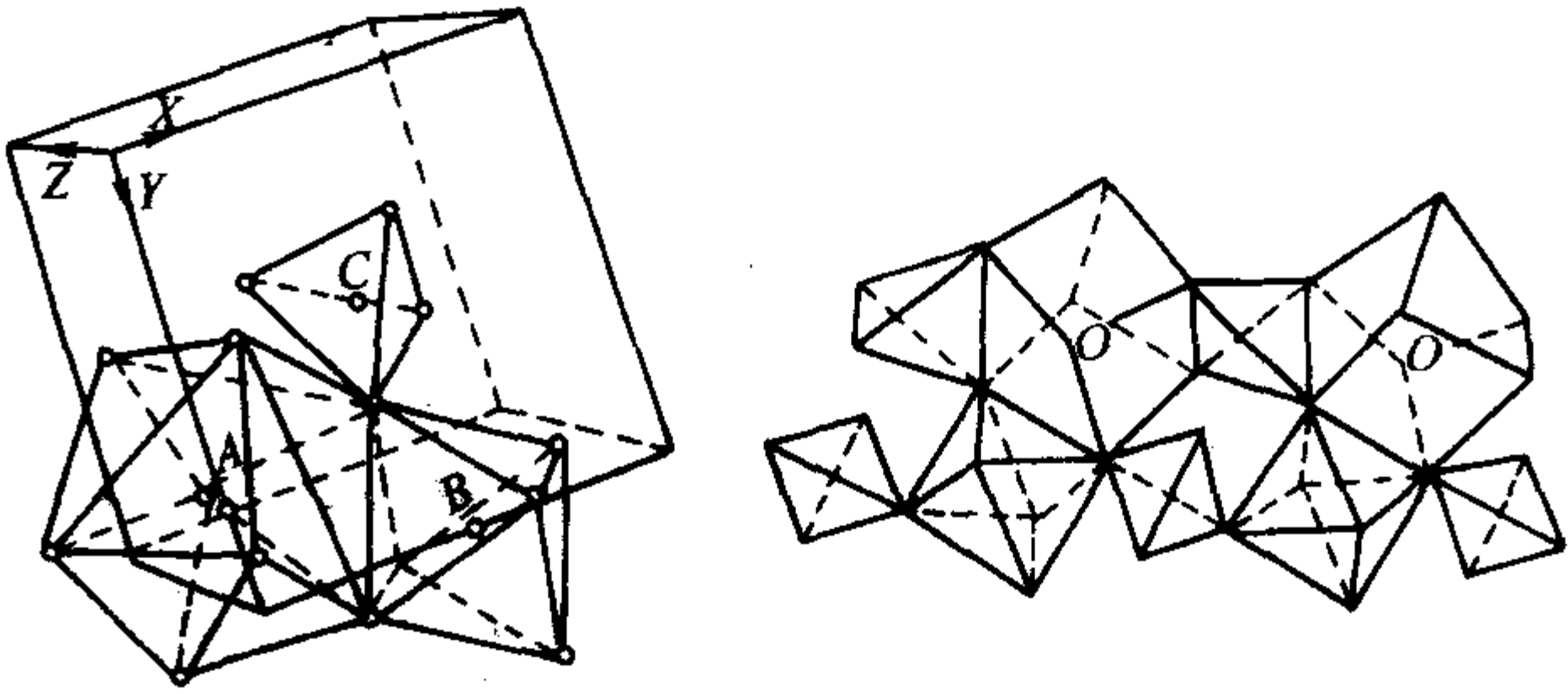


图 11.3-5 YAG 晶体结构可视为氧四面体 (C)、氧八面体 (B) 和氧十二面体 (A) 的连接网络



Nd:YAG 的强度和硬度虽然低于红宝石,但仍然足以保证在使用过程中不会出现严重的断裂问题;它的结构从低温到熔点都非常稳定;机械、物理性能也很利于激光器的制作;同时 YAG 的立方结构也有利于窄的荧光谱线;另外三价钕替换了三价钇,因此也不需要补偿电荷;最重要的是 Nd<sup>3+</sup> 优异的光谱性能在 YAG 基质中得到了充分的发挥。表 11.3-4 列出了该材料一些重要的物理和光学性能。

表 11.3-4 Nd:YAG 的物理和光学性能

|  |   |
|--|---|
| 化学式  | Nd:Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> |
| Nd/% <sup>①</sup>  | 0.725   |
| Nd/% <sup>①</sup>  | 1.0   |
| Nd 原子数/cm <sup>2</sup>                                   | 1.38 × 10 <sup>20</sup>                           |
| 熔点   | 1 970℃  |
| 努普硬度   | 1 215   |
| 密度/g·cm <sup>-3</sup>                                    | 4.56  |
| 断裂应力/MPa   | (1.3 ~ 2.6) × 10 <sup>5</sup>                     |
| 弹性模量/MPa   | 3 × 10 <sup>5</sup>                               |
| 热膨胀系数<br>(0 ~ 250℃)<br>/10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> | [100] 方向 8.2<br>[110] 方向 7.7<br>[111] 方向 7.8      |
| 线宽   | 4.5 Å   |
| 受激发射截面/cm <sup>2</sup>                                   |   |
| $R_2 - Y_3$  | $\sigma_{21} = 6.5 \times 10^{-19}$               |
| ${}^4F_{3/2} - I_{11/2}$                                 | $\sigma_{21} = 2.8 \times 10^{-19}$               |
| 荧光寿命/ $\mu$ s  | 230   |
| 1 064 nm 时的光子能量/J  | $h\nu = 1.86 \times 10^{-19}$                     |
| 折射率  | 1.82 (1 064 nm)                                   |
| 散射损耗   | $\alpha_{sc} \approx 0.002 \text{ cm}^{-1}$       |

① 均为质量分数

图 11.3-6 是 Nd<sup>3+</sup> 离子在 Nd:YAG 中的简化能级图。从图中可以看到, Nd:YAG 的基能级为  ${}^4I_{9/2}$  能级。还有很多相对较宽的能级,可以认为他们共同构成泵浦能级。 ${}^4F_{3/2}$  是亚稳能级(激光上能级), ${}^4I_{13/2}$ 、 ${}^4I_{11/2}$ 、 ${}^4I_{9/2}$  都可作为激光下能级。其中  ${}^4I_{13/2}$ 、 ${}^4I_{11/2}$  为下能级时, Nd:YAG 是四能级系统; ${}^4I_{9/2}$  作下能级,则为三能级系统。由于激光上能级  ${}^4F_{3/2}$  的荧光效率很

高(大于 99.5%),因此几乎所有从基能级传输到泵浦带的离子都能终止于激光上能级。激光上能级到各下能级的发射分支比为: ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2} = 0.25$ ,  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2} = 0.60$ ,  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2} = 0.14$ 。其中 60% 为  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  的跃迁。图 11.3-7 为室温下 Nd:YAG 在输出附近( ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ )的荧光光谱及相应的能级跃迁。图中最强的谱线波长为 1 064 nm,激光跃迁始自  ${}^4F_{3/2}$  能级的  $R_2$  ( $11\,502 \text{ cm}^{-1}$ ) 分量,终止于  ${}^4I_{11/2}$  能级的  $Y_3$  ( $2\,111 \text{ cm}^{-1}$ ) 分量。室温下,  ${}^4F_{3/2}$  中有 40% 的粒子在  $R_2$  线上;余下的 60% 在较低的  $R_1$  ( $11\,414 \text{ cm}^{-1}$ ) 子能级。激光作用仅由  $R_2$  产生,而  $R_2$  能级的粒子数通过热跃迁由  $R_1$  补给。由于终端激光能级比基能级高出  $2\,111 \text{ cm}^{-1}$ ,其粒子数密度是基能级的  $\exp(\Delta E/kT) \approx \exp(-10)$  倍。由于终端能级没有粒子数,因而室温下, Nd:YAG 很容易达到 1 064 nm 激光跃迁所需要阈值条件。

在室温下, Nd:YAG 主要的 1.06  $\mu\text{m}$  谱线因热激发晶格振荡而均匀加宽。对于斯塔克子能级之间的各个跃迁来说,光谱截面的测量值为  $\sigma(R_2 - Y_3) = 6.5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ 。当温度为 295 K 时,上斯塔克子能级中的麦克斯韦-玻尔兹曼小数为 0.427,这意味着 Nd:YAG 的有效截面为  $\sigma^*({}^4F_{3/2} - I_{11/2}) = 2.8 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ 。表 11.3-5 还列出了 Nd:YAG 一些物理性能随温度的变化情况。

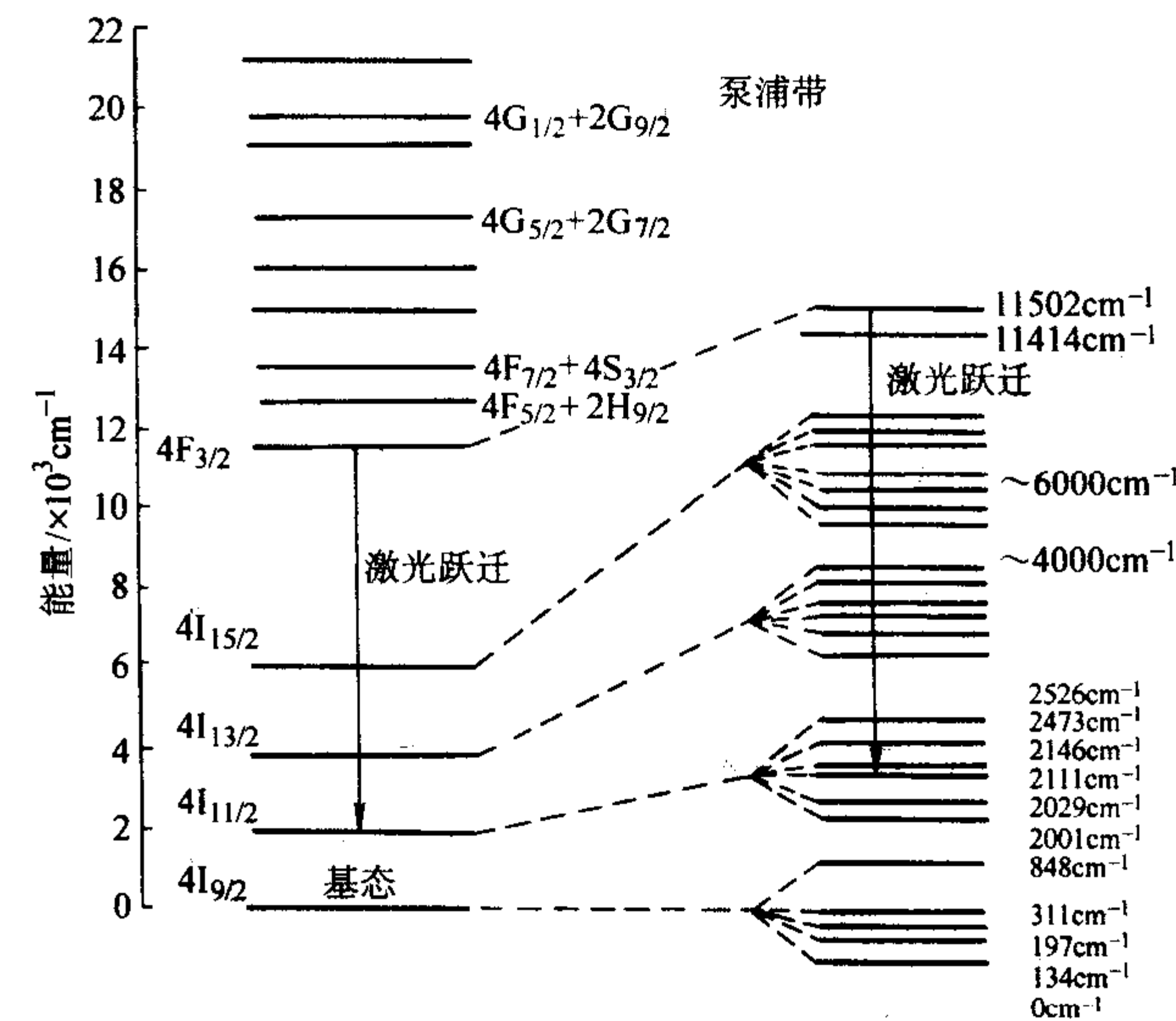


图 11.3-6 Nd:YAG 的能级图

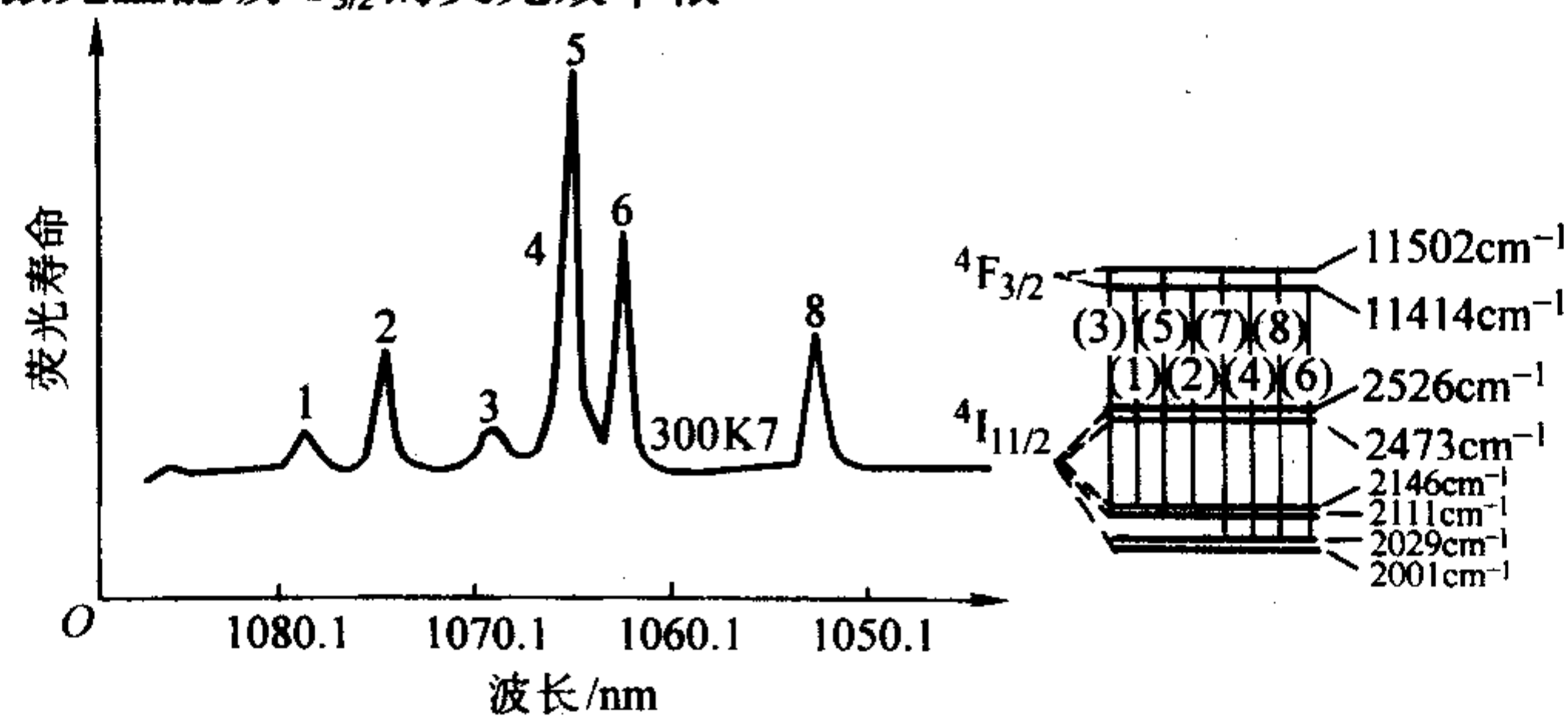


图 11.3-7 在 300 K 温度时, YAG 中的 Nd<sup>3+</sup> 产生的 1.06  $\mu\text{m}$  区域的荧光光谱

Nd:YAG 的吸收光谱(300 K)见图 11.3-8,对激光有贡献的主要吸收带五条,其中心波长和对应的能级跃迁为

约  $0.53 \mu\text{m}$   ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{7/2} + {}^4G_{9/2}$   
约  $0.58 \mu\text{m}$   ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$

约  $0.75 \mu\text{m}$   ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$

约  $0.81 \mu\text{m}$   ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$

约  $0.87 \mu\text{m}$   ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$

每个吸收带带宽约为 30 nm,其中以 0.75  $\mu\text{m}$  和 0.81  $\mu\text{m}$  为中



心的两个吸收带的吸收最强。这对于采用 808 nm 的 GaAlAs 二极管泵浦特别有利。

表 11.3-5 Nd:YAG 的热性能

| 特性    | 单位                               | 300 K                  | 200 K | 100 K |
|-------|----------------------------------|------------------------|-------|-------|
| 热导率   | W/(cm·K)                         | 0.14                   | 0.21  | 0.58  |
| 比热容   | J/(g·K)                          | 0.59                   | 0.43  | 0.13  |
| 热漫射率  | cm <sup>2</sup> /s               | 0.046                  | 0.10  | 0.92  |
| 热膨胀   | 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> | 7.5                    | 5.8   | 4.25  |
| ∂n/∂T | K <sup>-1</sup>                  | 7.3 × 10 <sup>-6</sup> | —     | —     |

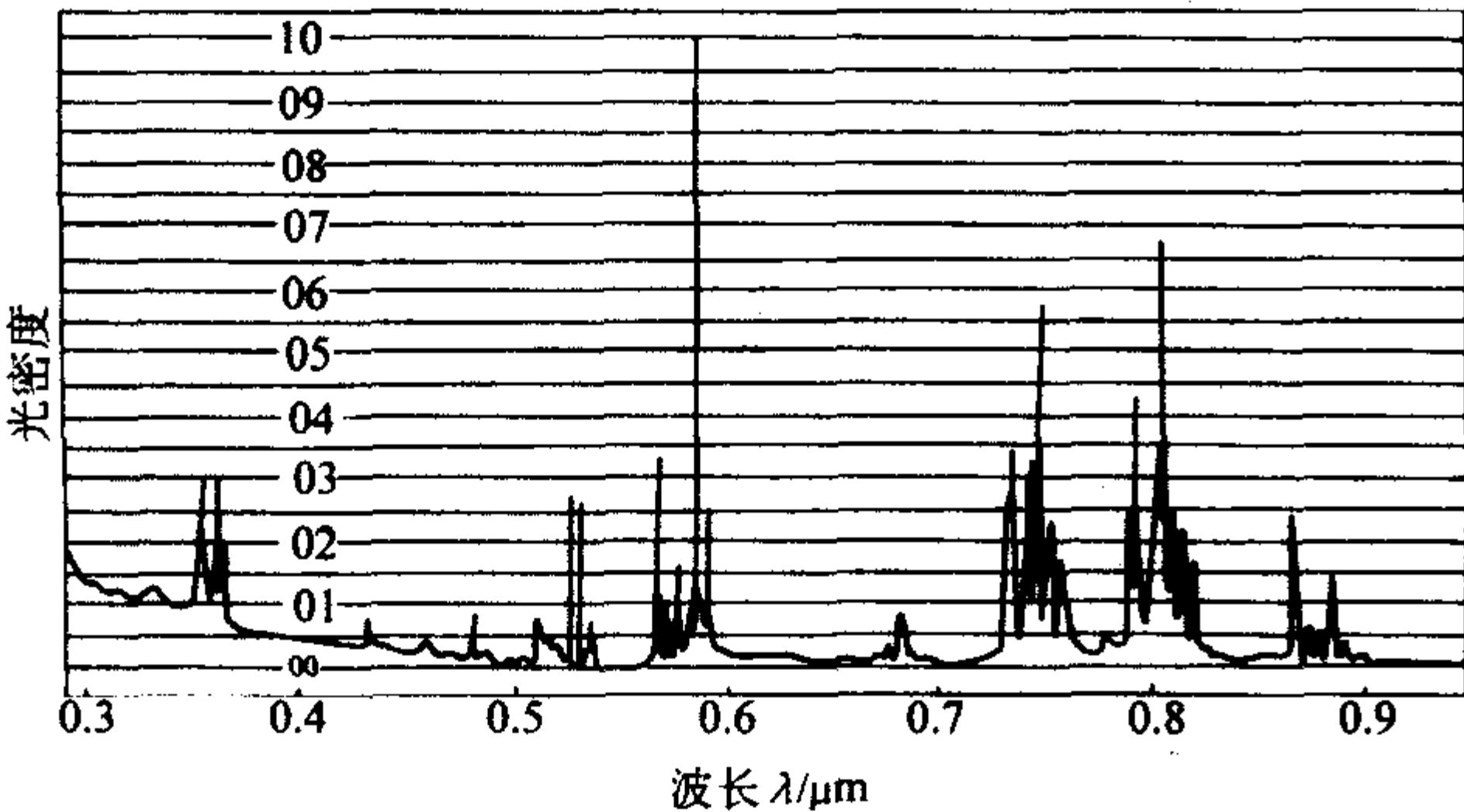


图 11.3-8 Nd:YAG 在 300 K 温度时的吸收光谱

在正常工作条件下，Nd:YAG 在室温时以最强的<sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>跃迁产生 1 064 nm 波长的振荡，如果在该谐振腔中插入标准具或色散棱镜，或以特殊设计的谐振腔反射镜作为输出镜，或使用镀有高度选择性介质膜的反射镜，也可能获得其他波长的跃迁。表 11.3-6 列出了 Nd:YAG 在室温下主要的激光跃迁。其中 1.064 μm 和 1.061 μm 的跃迁对应阈值最低的两条谱线，室温下 1.064 μm 是在主要的跃迁，低温下 1.061 μm 的阈值较低。冷却晶体还可得到 1.839 μm 和 0.946 μm 的谱线。

表 11.3-6 Nd:YAG 的主要室温跃迁

| 波长 /μm   | 峰值有效截面 /10 <sup>-19</sup> cm <sup>2</sup> | 相对连续激光工作阈值 |
|--|---|------------|
| <sup>4</sup> F <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>  | 0.939                                     | 0.81       |
|  | 0.946                                     | 1.34       |
| <sup>4</sup> F <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> | 1.052 0                                   | 3.1        |
|  | 1.055 1                                   | 0.20       |
|  | 1.061 5                                   | 6.65       |
|  | 1.064 1                                   | 8.80       |
|  | 1.068 2                                   | 1.10       |
|  | 1.073 8                                   | 4.00       |
|  | 1.077 9                                   | 1.55       |
|  | 1.105 5                                   | 0.32       |
|  | 1.112 2                                   | 0.79       |
|  | 1.116 1                                   | 0.77       |
| <sup>4</sup> F <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> | 1.122 5                                   | 0.72       |
|  | 1.319                                     | 1.50       |
|  | 1.335                                     | 0.92       |
|  | 1.338                                     | 1.50       |

续表 11.3-6

| 波长 /μm   | 峰值有效截面 /10 <sup>-19</sup> cm <sup>2</sup> | 相对连续激光工作阈值 |
|--|---|------------|
| <sup>4</sup> F <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> | 1.342                                     | 0.63       |
|  | 1.353                                     | 0.35       |
|  | 1.357                                     | 0.88       |

由于 Nd:YAG 量子效率高，受激辐射面积大，所以它的阈值比红宝石和钕玻璃低得多。又由于 Nd:YAG 晶体具有优良的热学性能，因此非常适合制成连续和重频器件。Nd:YAG 是目前在室温下能够连续工作的最常用的激光晶体，可连续、准连续工作又可脉冲工作。在中小功率脉冲器件中，Nd:YAG 的用量远远超过其他工作物质。Nd:YAG 也能作成千瓦级的高功率固体激光器，还能以调 Q、锁模等多种方式工作。

3 Yb<sup>3+</sup>:YAG

Yb:YAG 是以 YAG 为基质材料的另一种重要的固体激光工作物质。与 Nd:YAG 相比，它的热负荷低、转换效率高、荧光寿命长、储能大。小得多的 Yb:YAG 就能产生的与大体积的 Nd:YAG 相当输出功率。有利于实现全固态激光器的小型化和集成化。在二极管泵浦的高平均功率激光器中也有广泛应用。

1965 年，贝尔实验室的 L.F.Johnson 等人首次用闪光灯泵浦 Yb:YAG 晶体，但由于高阈值（325 J）和低的转换效率而未引起人们重视。1971 年，A.R.Reinberg 等人用 GaAs: Si LED 泵浦 Yb:YAG，在 77 K 温度下，获得了 1.029 μm 的脉冲输出，峰值功率达到 0.7 W。其后由于缺乏有效的泵浦源，其研究仅限于一些光谱特性，未能对它的激光性能作深入研究。进入 90 年代，随着发射 942 nm 的高功率 InGaAs 激光二极管的出现，Yb:YAG 的潜力逐渐被人们所认识。其激光性能的主要研究进展如表 11.3-7 所示。

Yb:YAG 同 Nd:YAG 具有相同的晶体结构，物理、机械性能也大同小异。因而具有 YAG 基质硬度大、热导率高、抗张强度大等共同的优点。但是，由于 Yb<sup>3+</sup> 离子与 Y<sup>3+</sup> 离子大小相差不大，其分凝系数几乎接近 1，因而能实现比 Nd:YAG 高的多的掺杂浓度，并且不会有太大的浓度梯度。

图 11.3-9 是 Yb:YAG 中 Yb<sup>3+</sup> 的能级图。Yb:YAG 的能级图非常简单，只有间距为 10 000 cm<sup>-1</sup> 的<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>基态和<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>受激多重态。在晶体场作用下，基态能级和激发态能级产生斯塔克分裂，分别分裂为 4 个和 3 个子能级。对 913 nm、940 nm 和 968 nm Yb<sup>3+</sup> 存在很强的吸收峰，通常用 940 nm 和 968 nm 作为泵浦波长。

图 11.3-10 是掺 Yb<sup>3+</sup> 5.5 个原子百分比的 Yb:YAG 的发射光谱。Yb:YAG 的激光跃迁为<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>，出现在基态 612 cm<sup>-1</sup> 之上的终端能级。Yb:YAG 在室温下的热能为 200 cm<sup>-1</sup>，因此终端能级的粒子数在受热后会增加，使其成为准三能级系统。Yb:YAG 作为准三能级系统时，其发射波长为 1.03 μm（经泵浦至反转时除外）。室温时激光低能级的热粒子数约为 5.5%。为了获得和维持对激光波长的透明，所要求的单位体积吸收的泵浦功率约为

I = f<sub>a</sub> n<sub>i</sub> hν<sub>p</sub> / τ<sub>i</sub>

式中，f<sub>a</sub> 为激光低能级的粒子数在总粒子数 n<sub>i</sub> 中的份数；hν<sub>p</sub> 为每个泵浦光子的能量；τ<sub>i</sub> 为高能级的寿命。若 f<sub>a</sub> = 0.055，掺杂度为 1% 时 n<sub>i</sub> = 1.38 × 1 020 cm<sup>-3</sup>，hν<sub>p</sub> = 2.11 × 10<sup>-19</sup> J，τ<sub>i</sub> = 0.95 ms，则达到反转所需的泵浦功率为 1.7 kW/cm<sup>3</sup>。为了得到有效的激光作用，必须将激光器泵浦到阈值之上的 5~6 倍。对于小体积晶体材料，典型的泵浦量为 10 kW/cm<sup>3</sup>。



表 11.3-7 Yb:YAG 激光性能的研究进展

| 年份   | 研究机构          | 晶体尺寸和掺杂浓度  | 泵浦源  | 斜效率        | 输出功率                               |
|------|---------------|--|--|------------|------------------------------------|
| 1991 | 林肯实验室         | 1.65 mm (厚)<br>(6.5%)                                  | Ti: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>InGaAs   | 56%<br>31% | 46 mW<br>23 mW                     |
| 1994 | 林肯实验室         | 0.4 mm (厚)<br>(25%)                                    | InGaAs   | 47%        | 210 mW                             |
| 1994 | 斯图加特大学        | 0.7 mm (厚)<br>(9%)                                     | InGaAs   | 68%        | 4.4 W                              |
| 1995 | 休斯研究<br>实验室   | 0.8 × 4.5 × 2.6 mm<br>(15%)                            | InGaAs   | 27%        | 50 mJ/pulse<br>(15 Hz)             |
| 1995 | 斯图加特大学        | 0.3 ~ 0.4 mm (厚)<br>(8%)                               | InGaAs LD<br>fiber coupled                     | 66.5%      | 9.5 W (203 K)<br>(1.018 ~ 1.05 μm) |
| 1996 | 休斯研究<br>实验室   | Φ2 × 20 mm<br>(1%)                                     | InGaAs LD array<br>(941 nm)                    | 30%        | 150 W,<br>平均: 69 W                 |
| 1996 | 福田大学          | 1.1 mm (厚)<br>(10%)                                    | Ti: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(913 nm) | 32%        | 41.6 mW (9.4 ns)                   |
| 1998 | 利夫莫尔<br>国家实验室 | Φ2 × 50 mm<br>(0.5%)                                   | InGaAs LD stack<br>packaged                    | 27%        | 434 W                              |
| 1998 | 休斯研究<br>实验室   | Φ3 × 30 mm<br>(1.5%)                                   | InGaAs LD<br>array                             | 50%        | 950 W                              |
| 1999 | 利夫莫尔<br>国家实验室 | Φ2 × 50 mm<br>(6 × 10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup> ) | InGaAs LD<br>array                             | 12%        | 220 W (CW)<br>195 W (5 kHz)        |

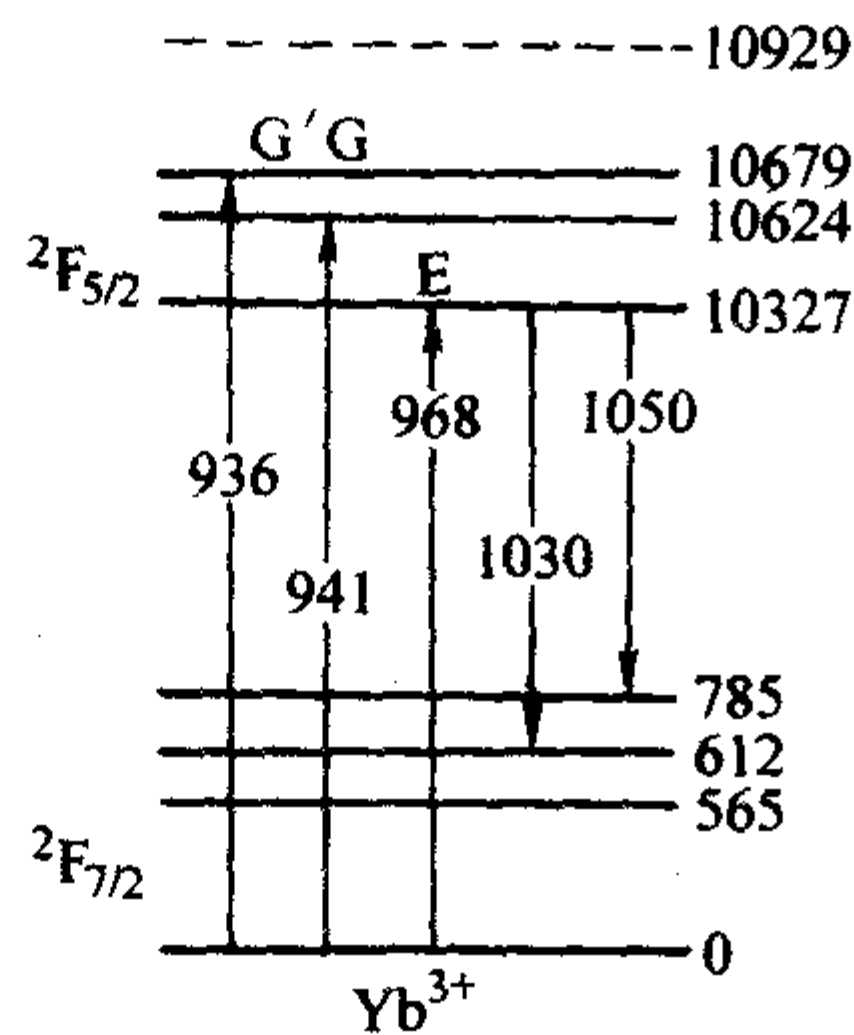


图 11.3-9 Yb<sup>3+</sup> 在 Yb:YAG 中的能级结构

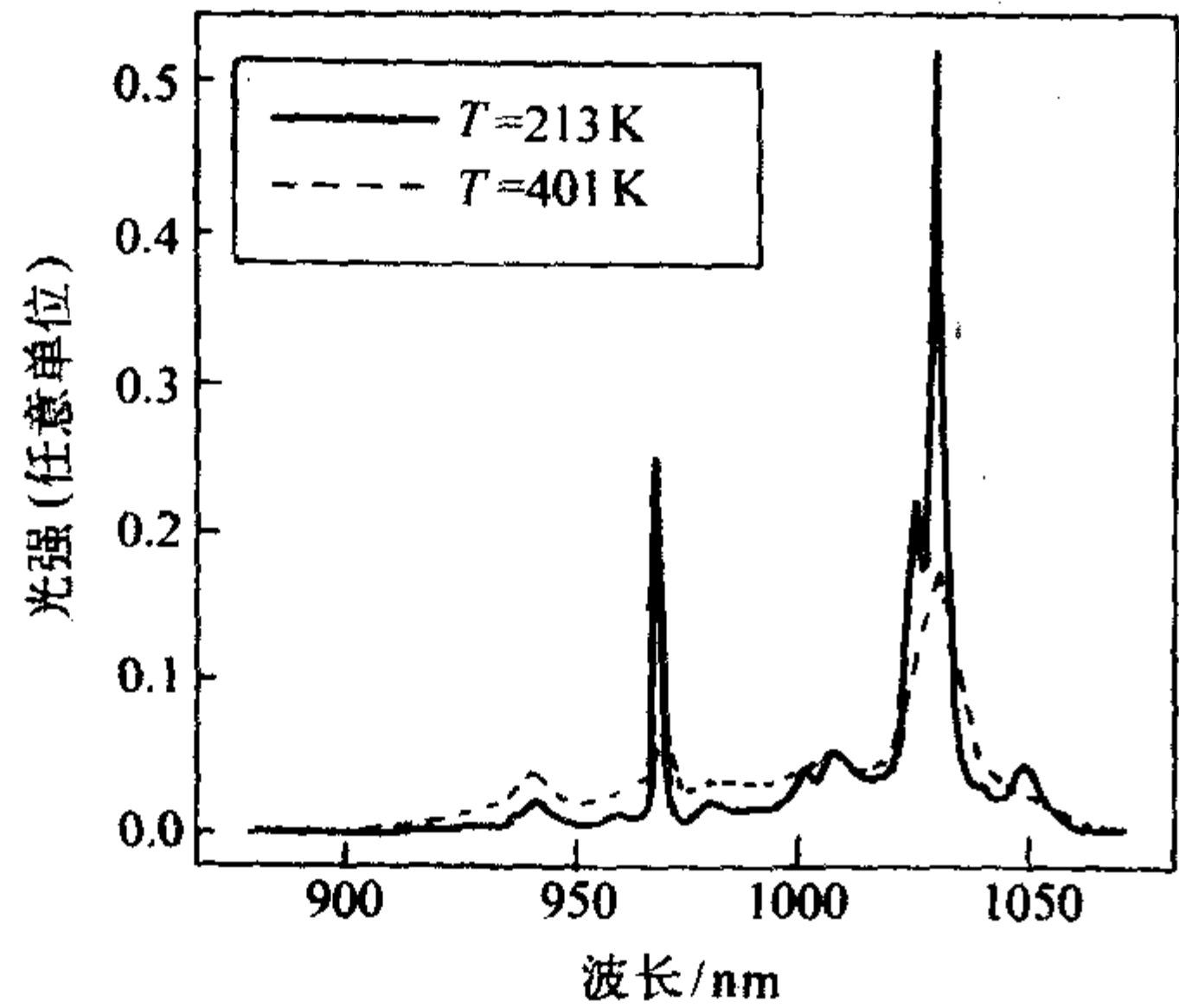


图 11.3-10 Yb:YAG 的发射光谱

温度对 Yb:YAG 性能的影响很大, 可以通过冷却晶体, 减少热粒子数加以改善。Yb:YAG 受激发射截面在室温下是  $2.1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , 220 K 时增大到  $4.2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。

图 11.3-11 示出了一种 Yb:YAG 激光器光学效率即泵浦

光转换成的激光输出与温度的关系。在这种激光器中, 一块厚度约 0.4 mm 的薄叠片由光纤耦合激光二极管以多光路泵浦。Yb:YAG 晶体固定在散热器上, 可将其冷却到很低的温度。以较小的二极管阵列为泵浦源时, 效率从室温时的 45% 增加为 -74℃ 时的 64%; 若采用大体积的泵浦源, 效率从室温时的 38% 增加为 -65℃ 时的 55%。这种激光器在更典型的工作温度 -9℃ 时, 获得相同的输出需要 225 W 的泵浦功率。非常明显, 在这类 Yb:YAG 激光器中, 可以获得很高的光-光转换效率。

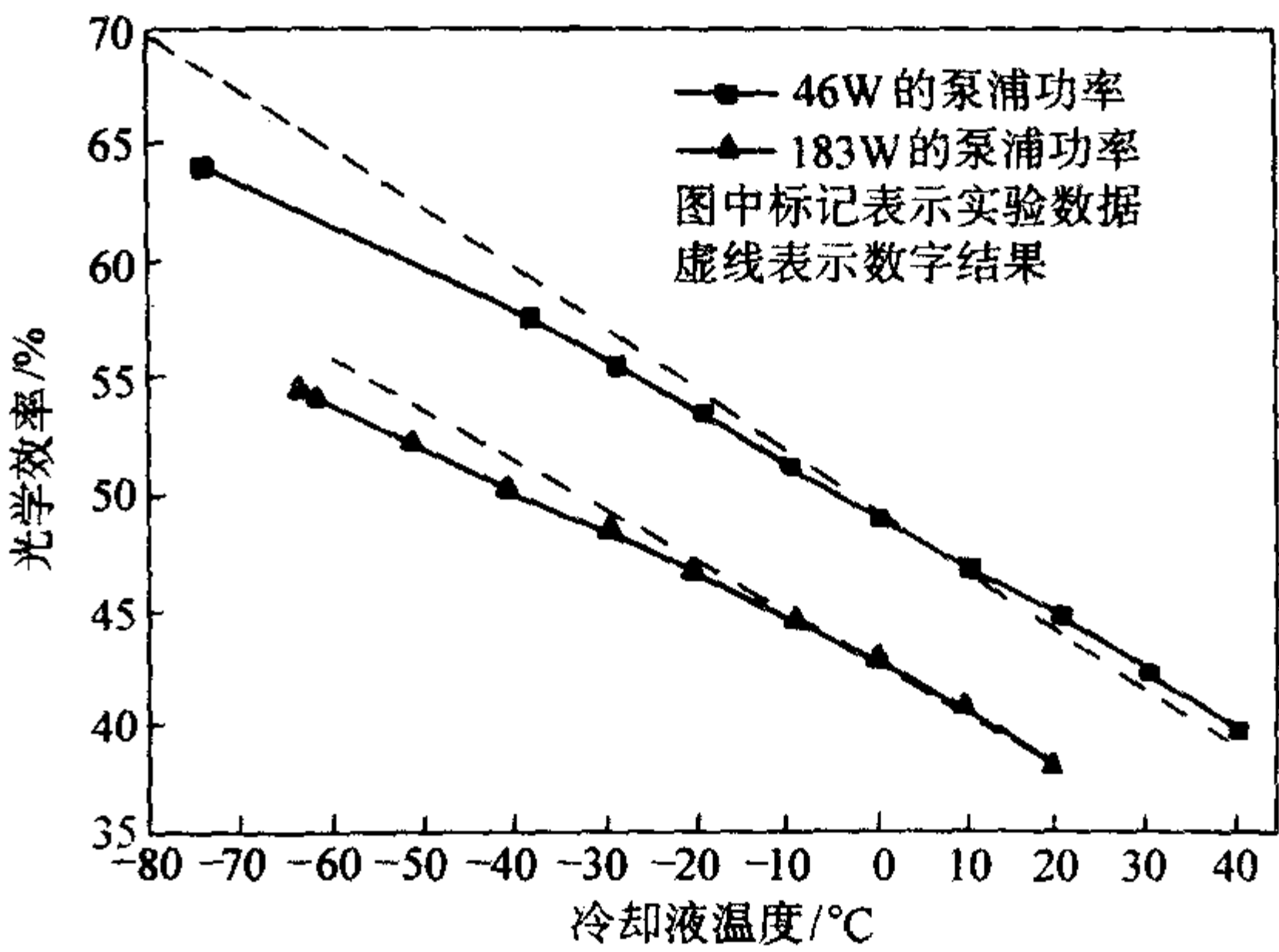


图 11.3-11 在两种不同功率的泵浦下, Yb:YAG 的光学效率与温度的关系

虽然 Yb:YAG 激光系统为了维持对激光晶体很强的泵浦辐射, 需要制冷, 但它的很多可取的优点推动了高功率系统的发展,

与所有其他主要的激光系统相比, Yb:YAG 在 InGaAs 的泵浦下产生的热是最少的, 只有 Nd:YAG 的 1/3 左右。在 943 nm 泵浦的 Yb:YAG 中, 热负载比, 即产生的热与所吸收



的能量之比, 大约为 11%; 而 808 nm 泵浦的 Nd:YAG, 大约为 32%。这种明显减少的热耗散, 是泵浦光子与激光辐射之间非常小的能量差产生的结果。在 Yb:YAG 中斯托克斯频移为 9%, 而 Nd:YAG 为 24%。由于激光介质产生的热量是其高功率应用的主要考虑因素。因此 Yb:YAG 具有制作产生光束质量好、平均功率大的激光器系统的潜力。

此外, 在二极管泵浦时 Yb:YAG 吸收带带宽为 18 nm, 是 Nd:YAG 中 808 nm 的吸收带 10 倍多, 从而明显放松了二极管泵浦所需的温度控制。Yb:YAG 的荧光寿命长, 为 951  $\mu$ s, 减少了单位脉冲输出特定能量所需的二极管的数量。表 11.3-8 列出了 Yb:YAG 晶体一些重要的参数。

表 11.3-8 Yb:YAG 的重要材料参量

| 名称                           | 数值                    |
|------------------------------|-----------------------|
| 激光波长/nm                      | 1 030                 |
| 室温下的辐射寿命/ $\mu$ s            | 951                   |
| 峰值发射截面/ $\text{cm}^2$        | $2.1 \times 10^{-20}$ |
| 峰值吸收波长/nm                    | 942                   |
| 942 nm 时的泵浦带宽/nm             | 18                    |
| 942 nm 时的泵浦截面/ $\text{cm}^2$ | $7.7 \times 10^{-21}$ |
| 掺杂密度/ $\text{cm}^{-3}$       | $1.38 \times 10^{20}$ |

由于  $\text{Yb}^{3+}$  只有一个受激态多重态, 因而 Yb:YAG 不存在浓度淬灭、上转换和激发态吸收等过程。尽管只具有准三能级的特点, 但其非常低的发热、对波长的宽吸收带、寿命长、以及基质的高热导率、抗张强度大等明显的优点, 增强了产生高功率优越光束质量的概率。国外很多机构都实现了千瓦量级的  $\text{Yb}^{3+}$ :YAG 全固态激光器。

#### 4 $\text{Nd}^{3+}$ :YVO<sub>4</sub> 激光晶体

$\text{Nd}^{3+}$ :YVO<sub>4</sub> 晶体属于锆石型结构, 空间群为  $D_{4h}^{19} - I_4/\text{amd}$ , 如图 11.3-12 所示。

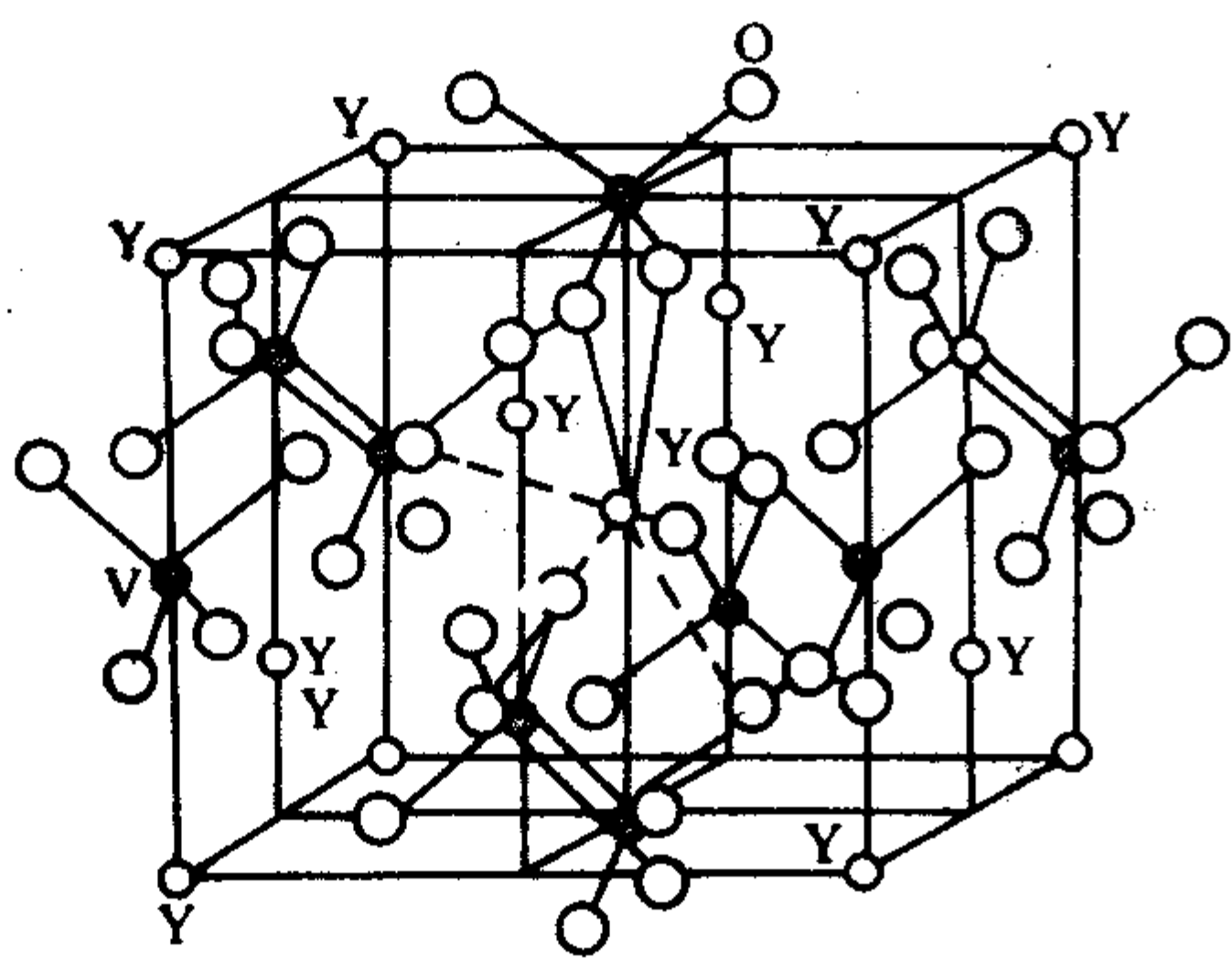


图 11.3-12 YVO<sub>4</sub> 晶体结构示意图

晶胞分子数:  $Z = 4$

晶格常数:  $a = b = 0.711\ 9\ \text{nm}$ ,  $c = 0.629\ 0\ \text{nm}$

熔点:  $1\ 810^\circ\text{C}$

密度:  $4.22\ \text{g}/\text{cm}^3$

热导率:  $5.1\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$

折射率 ( $\lambda = 1.06\ \mu\text{m}$ ):  $n_o = 1.956$ ,  $n_e = 2.168$

双折射率 ( $\lambda = 1.06\ \mu\text{m}$ ):  $n_e - n_o = 0.212$

自然界不存在天然的 YVO<sub>4</sub> 晶体, 它是由 Goldschmidt 和 Haraldson 于 1928 年首次合成, 1966 年 O'Connor 首次将  $\text{Nd}^{3+}$ :

YVO<sub>4</sub> 晶体作为一种激光晶体材料进行研究, 证明该激光材料泵浦阈值低、转换效率高, 是具有良好激光性能的晶体材料。但由于其生长工艺的困难, 阻碍了这项工作的进展。最初的大尺寸 YVO<sub>4</sub> 晶体是 Rubin 和 VanUiter 在 1966 年采用提拉技术生长而成的, 但当时没有解决氧空位和包裹体问题。1973 年  $\text{Nd}^{3+}$ :YVO<sub>4</sub> 晶体生长工作的进展, 进一步表明  $\text{Nd}^{3+}$ :YVO<sub>4</sub> 晶体是一种很有前途的激光工作物质。1998 年中国科学家李敢生取得突破, 报道用提拉法长出了  $\phi(30 \sim 35) \times 50\ \text{mm}$ , C 轴, 优质 YVO<sub>4</sub> 晶体, 晶体质量高达 200 g。它有高的化学稳定性、良好的光学和物理性能。例如, 它的硬度与玻璃相近, 仅有轻微的解理性, 但有较高的激光损伤阈值。 $\text{Nd}^{3+}$ :YVO<sub>4</sub> 晶体  $1.06\ \mu\text{m}$  激光发射截面是  $\text{Nd}^{3+}$ :YAG 的 4.6 倍;  $\text{Nd}^{3+}$ :YVO<sub>4</sub> 晶体  $1.34\ \mu\text{m}$  激光发射截面  $\text{Nd}^{3+}$ :YAG 的 18 倍。因此,  $\text{Nd}^{3+}$ :YVO<sub>4</sub> 晶体有利于在  $1\ 340\ \text{nm}$  和  $1\ 060\ \text{nm}$  获得高效率低阈值的激光输出。目前 LD 泵浦的  $\text{Nd}^{3+}$ :YVO<sub>4</sub> 激光器效率已达到 50% 以上, 吸收系数大, 使得较小尺寸的晶体就能充分吸收泵浦光, 有利于器件的小型化, 基质 YVO<sub>4</sub> 是单轴晶体, 它的吸收及发射光谱具有强烈的偏振性, 这与 LD 泵浦源的偏振性相一致, 为设计高效率激光器提供有利条件, 是制作 LD 泵浦小型全固化激光器的好材料。

1997 年, Brown 等采用 LD 端泵实现近 12 W 激光输出、斜率效率达 49%。2003 年我国科学家 LD 端泵实现近 15 W 激光输出、斜率效率高达 64.5%。2004 年德国科学家 LD 泵浦  $\text{Nd}^{3+}$ :YVO<sub>4</sub> 板条器件已获得 110 W 基频激光输出、斜率效率达 59%。

虽然  $\text{Nd}^{3+}$ :YVO<sub>4</sub> 晶体有诸多优点但也存在一些缺点, 它的热导率差 ( $5.1\ \text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ), 分凝系数低 ( $k = 0.6$ ), 很难长出  $\text{Nd}^{3+}$  浓度均匀的晶体, 尤其是当  $\text{Nd}^{3+}$  浓度超过 1.5% (摩尔分数) 时, 晶体容易解理, 给生长和加工造成困难; 激发态寿命短, 只是  $\text{Nd}^{3+}$ :YAG 荧光寿命的 45%, 因此它的能量存储低, 只适用于制造中小型激光器。

1992 年, Zagumennyi 等人首次将 GdVO<sub>4</sub> 晶体作为一种新的激光基质材料加以研究, 以后他们进一步证明  $\text{Nd}^{3+}$ :GdVO<sub>4</sub> 晶体是一种比  $\text{Nd}^{3+}$ :YVO<sub>4</sub> 晶体更为有效的 LD 泵浦的激光晶体材料。

$\text{Nd}^{3+}$ :GdVO<sub>4</sub> 晶体属于四方晶系, 锆石结构。

空间群:  $D_{4h}^{19} - I_4/\text{amd}$

晶胞分子数:  $Z = 4$

晶格常数:  $a = b = 0.721\ 26\ \text{nm}$ ,  $c = 0.634\ 83\ \text{nm}$

熔点:  $1\ 780^\circ\text{C}$

密度:  $5.48\ \text{g}/\text{cm}^3$

热导率:  $11.7\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$

折射率 ( $\lambda = 1.06\ \mu\text{m}$ ):  $n_o = 1.972$ ,  $n_e = 2.192$

双折射率 ( $\lambda = 1.06\ \mu\text{m}$ ):  $n_e - n_o = 0.22$

在光谱性能上 (表 11.3-9), 它与  $\text{Nd}^{3+}$ :YVO<sub>4</sub> 晶体十分相近, 但  $\text{Nd}^{3+}$ :GdVO<sub>4</sub> 晶体有更大的泵浦光吸收截面;  $\text{Nd}^{3+}$ :GdVO<sub>4</sub> 晶体的另一特点是  $\text{Nd}^{3+}$  的上能级  $^4\text{F}_{3/2}$  存在偶然简并。据估算, 这种跃迁谱线的强烈重合将使  $\text{Nd}^{3+}$ :GdVO<sub>4</sub> 晶体的有效发射截面比  $\text{Nd}^{3+}$ :YVO<sub>4</sub> 晶体的提高 75%。特别是 GdVO<sub>4</sub> 晶体的热导率与 YAG 晶体相当, 分凝系数为 0.78, 可以制备 Nd 浓度相对均匀的激光晶体。这就使其成为低阈值、高效率、微型化激光器材料, 图 11.3-13 为 Gd<sub>0.64</sub>V<sub>0.36</sub>O<sub>4</sub>、YVO<sub>4</sub> 和 GdVO<sub>4</sub> 激光性能的比较。



表 11.3-9 Nd<sup>3+</sup>:GdVO<sub>4</sub>, Nd<sup>3+</sup>:YVO<sub>4</sub>, Nd<sup>3+</sup>:Y<sub>0.5</sub>Gd<sub>0.5</sub>VO<sub>4</sub> 晶体光谱特性

| 参数                         | Nd <sup>3+</sup> :YVO <sub>4</sub> | Nd <sup>3+</sup> :GdVO <sub>4</sub> | Nd <sup>3+</sup> :Y <sub>0.5</sub> Gd <sub>0.5</sub> VO <sub>4</sub> |
|----------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|--|
| Nd <sup>3+</sup> 浓度 (摩尔分数) | 1.00                               | 1.56                                | 0.8  |
| 吸收波长/nm                    | 808.5                              | 808.5                               | 808.5  |
| 吸收系数/cm <sup>-1</sup>      | 30.6 (π)                           | 32.7 (π)                            | 19.94 (π)  |
|                            | 11.4 (σ)                           | 13.5 (σ)                            | 6.49 (σ)   |
| 吸收截面/cm <sup>2</sup>       | 12.5 × 10 <sup>-20</sup> (π)       | 17.29 × 10 <sup>-20</sup> (π)       | 19.69 × 10 <sup>-20</sup> (π)  |
|                            | 4.14 × 10 <sup>-20</sup> (σ)       | 7.14 × 10 <sup>-20</sup> (σ)        | 6.41 × 10 <sup>-20</sup> (σ)   |
| 吸收带宽/nm                    | 8 (π)                              | 4 (π)                               | 4.5 (π)  |
|                            | 15 (σ)                             | 5.8 (σ)                             | 8.5 (σ)  |
| 发射波长/nm                    | 1 064.3                            | 1 062.9                             | 1 063.9  |
| 发射带宽/nm                    | 0.96                               | 1.8                                 | 3.7  |
| 荧光寿命/μs                    | 105                                | 100                                 | 110  |
| 发射截面/cm <sup>2</sup>       | 7.6 × 10 <sup>-19</sup>            | 8.0 × 10 <sup>-19</sup>             | 6.55 × 10 <sup>-19</sup>   |

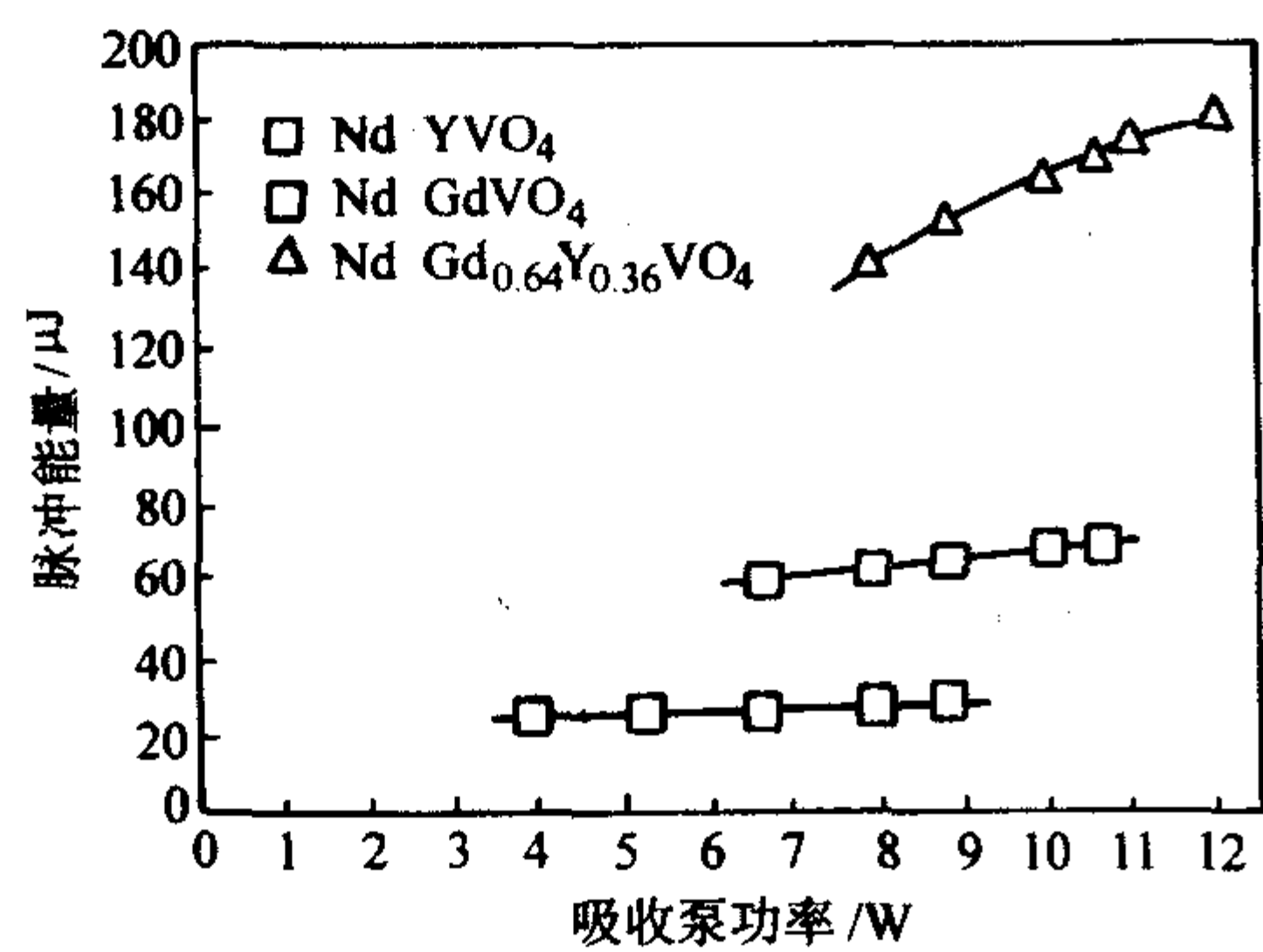


图 11.3-13 Gd<sub>0.64</sub>Y<sub>0.36</sub>VO<sub>4</sub>、YVO<sub>4</sub> 和 GdVO<sub>4</sub> 激光性能比较

5 Nd:GGG 激光晶体

GGG 晶体又称钆镓石榴石, 分子式为 Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, 密度为 7.09 g/cm<sup>3</sup>, 熔点为 1 720℃, 莫氏硬度为 7.5。空间群为 O<sub>h</sub><sup>10</sup> - Ia<sub>3</sub>d, 属于立方晶系, 晶格常数为 1.238 3 nm。每个单胞中含 8 个 Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 分子, 共有 24 个 Gd<sup>3+</sup> 离子, 40 个 Ga<sup>3+</sup> 离子, 96 个 O<sup>2-</sup> 离子。Gd<sup>3+</sup> 离子处于 8 个 O<sup>2-</sup> 离子配位的十二面体格位。存在两种 Ga<sup>3+</sup> 离子格位, 40% 的格位处于六个氧离子配位的八面体格位, 其余的 60% 处于四个氧离子配位的四面体格位。八面体的 Ga<sup>3+</sup> 离子形成体心立方结构, 而四面体的 Ga<sup>3+</sup> 离子和十二面体的 Gd<sup>3+</sup> 离子处在立方体的面等分线上, 八面体和四面体都是斜畸变的。

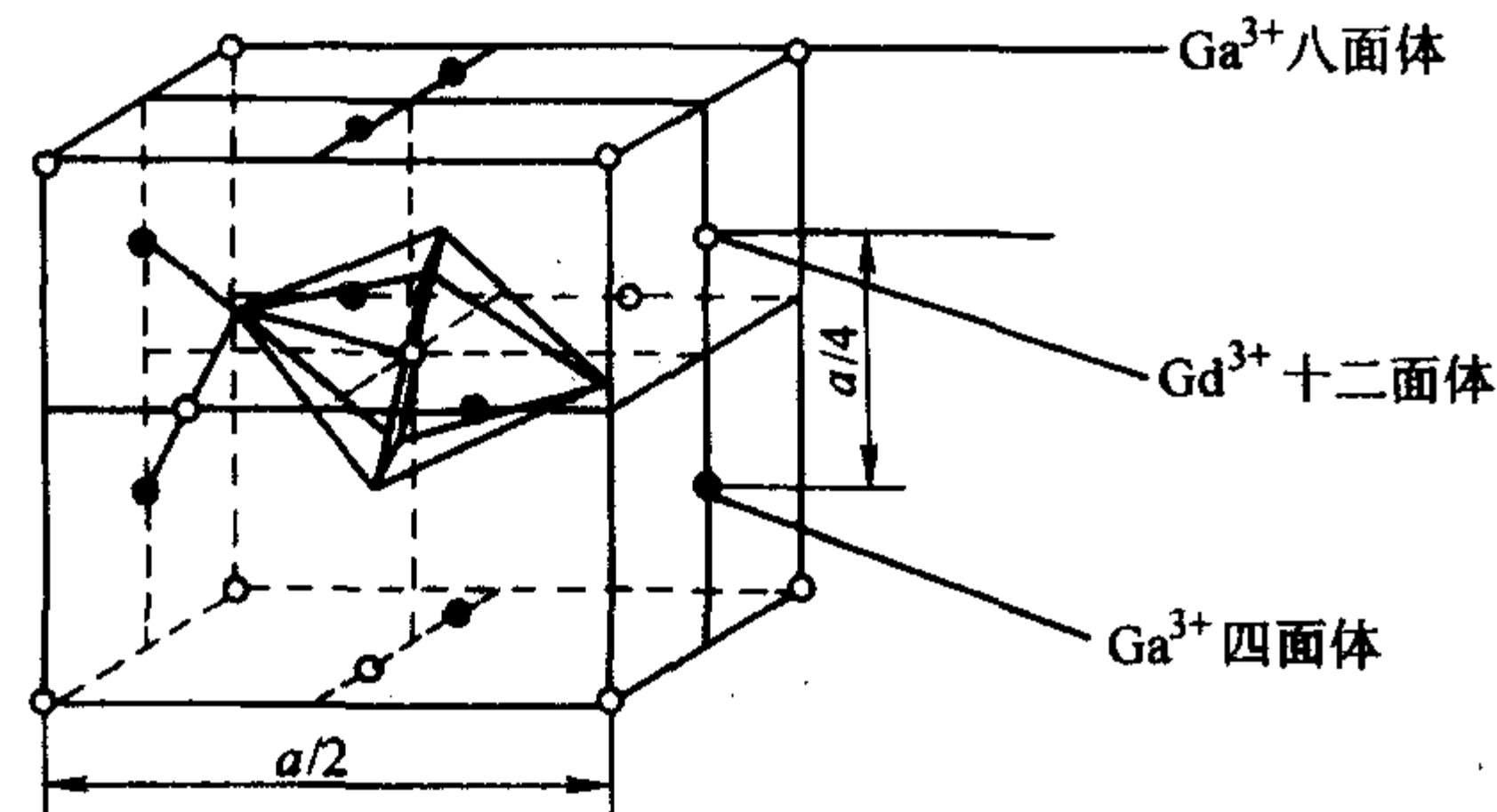


图 11.3-14 Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 单晶胞

1964 年国际上 R.C.Linares 为探索激光基质晶体报道了钆镓石榴石单晶的生长 (图 11.3-14)。但由于晶体的完整性

较差, 对这种晶体的生长未见有进一步的报道。七八十年代, YIG 和类 YIG 单晶薄膜不仅是业已商业化的光纤光隔离器中法拉第旋转部件的核心材料, 而且也是广泛应用于光波导、集成光学等领域中的重要材料。YIG 和类 YIG 单晶磁光薄膜已经变为现代激光和光纤通讯领域中必不可少的单晶薄膜材料之一。外延薄膜性能的优劣直接取决于其衬底单晶质量的好坏。为了找到一种与 YIG 和类 YIG 单晶薄膜相匹配的衬底, 钆镓石榴石晶体由于其晶格常数 ( $a = 1.238\ 32\ \text{nm}$ ) 和热膨胀系数 ( $\alpha = 9.03 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ) 与 YIG 单晶薄膜 ( $a = 1.237\ 6\ \text{nm}$ ,  $\alpha = 10.35 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ) 相匹配, 被认为是 YIG 和类 YIG 单晶薄膜的理想外延基底材料。

1978 年国外就采用提拉法生长出了 2 in (in = 2.54 cm)、无核心、零位错密度和高光学质量的 GGG 单晶体。中国科学院物理研究所的张乐涛研究组曾在 1988 年也报道了  $\phi 55\ \text{mm} \times 250\ \text{mm}$  的 GGG 单晶生长。到目前为止国外已有生长 3 英寸, 符合光通信磁光薄膜衬底要求的 GGG 单晶。据调研的文献可知, 国内至今尚未有生长 3 in、高质量衬底单晶的报道。图 11.3-15 是上海光机所生长的  $\phi 60\ \text{mm}$  Nd:GGG 晶体和器件照片。

1975 年, Kaminskii 等首次报道了 Nd:GSGG (钆镓石榴石)。1982 年 Struve 等演示了 Cr:GSGG 激光器, 不久以后 Be-imowski 等和 Pruss 等报道了 Nd, Cr:GGG 的激光输出。1994 年, David 等用 Nd, Cr:GGG 板条阵列作为工作物质, 输出效率为 8.2 J 的能量。

人们发现 Nd:YAG 激光器后不久, 就曾企图利用称为“敏化剂”的第二掺剂来增大从泵浦源到激光晶体的辐射转换效率, 因为 Cr<sup>3+</sup> 具有宽的吸收带, 能够有效地吸收光谱中所有的可见光, 所以成为特别有吸引力的敏化剂。在掺钕的激光晶体中再掺入 Cr<sup>3+</sup> 来提高转换效率的原理, 是建立在将宽的 Cr<sup>3+</sup> 吸收带吸收的激发传输到 Nd<sup>3+</sup> 的基础之上。在基质晶体 YAG 中的改良没有成功, 原因是所有 Cr<sup>3+</sup> 激发都沉积在<sup>2</sup>E 能级, 且<sup>2</sup>E→<sup>4</sup>A<sub>2</sub> 自旋禁戒跃迁降低了传输效率。

然而, Lebedev 研究所和汉堡大学的研究人员发现, 在双掺石榴石的晶体 GSGG 中, 几乎可获得 100% 的转换效率。与 YAG 不同, GSGG 内大量的 Cr<sup>3+</sup> 激发出现在<sup>4</sup>T<sub>2</sub> 态, 向 Nd<sup>3+</sup> 的非辐射传输可以通过<sup>4</sup>T<sub>2</sub>→<sup>4</sup>A<sub>2</sub> 跃迁实现, 该跃迁容许自旋, 并与 Nd<sup>3+</sup> 的能级具有很好的光谱重叠。在几个实验室进行的实验都表明, 在采用闪光灯泵浦时, 双掺石榴石与



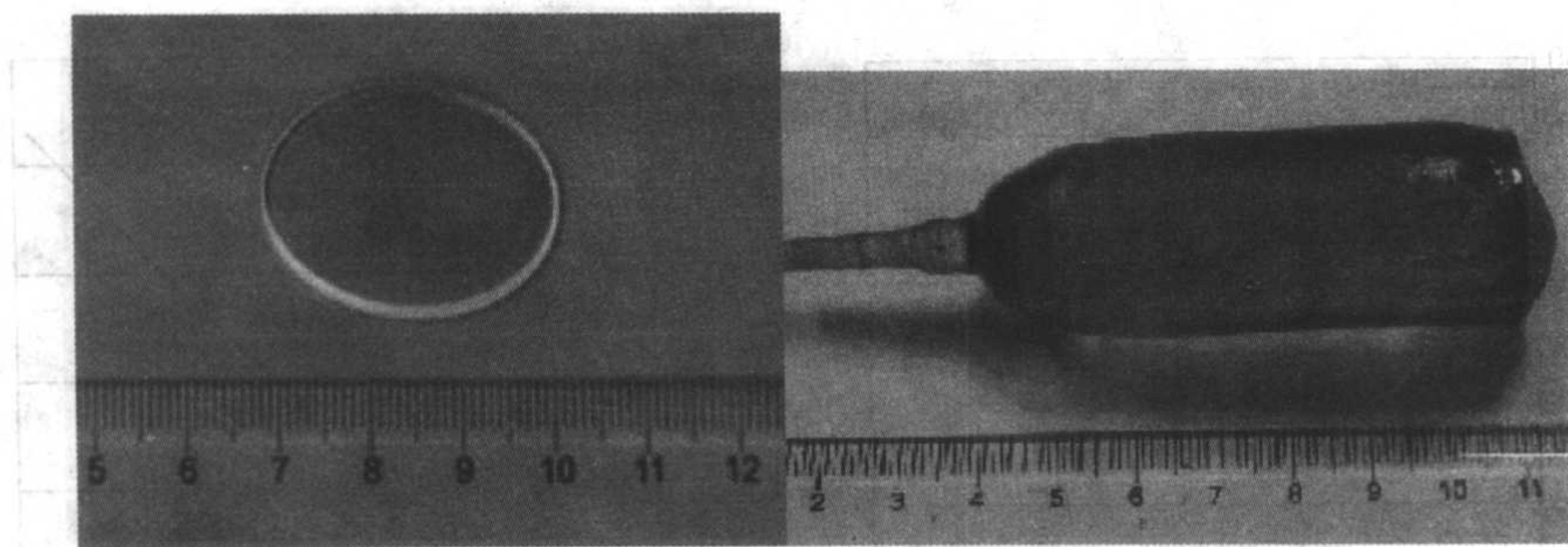


图 11.3-15 上海光机所生长的 Nd:GGG 晶体和器件

Nd:YAG 单晶相比,其斜率效率要提高 3 倍。当铬离子浓度在  $(1 \sim 2) \times 10^{20}/\text{cm}^2$  的范围时,泵浦效率的提高与 Cr 浓度的关系并不密切。

近期,随着高功率固体热容激光器的发展,其对激光晶体介质尺寸的要求越来越大。2004 年 R.V.Homsy 课题组生长了 10 次大尺寸 GGG 晶体。它们的尺寸达到 11 cm。

与目前应用广泛的激光晶体 Nd:YAG 相比, Nd:GGG 晶体具有一系列的优点:

- 1) Nd:YAG 晶体由于是在凸的固液界面下生长的,存在小面生长问题,在它的中心部分容易形成由杂质、应力等引起的核心,使得毛坯中心部分不能用作激光介质,无法获得大尺寸的激光元件。而 Nd:GGG 容易在平坦固液界面下生长,不存在应力核心,所以整个截面都可以有效利用,容易得到应用于大功率激光器的大尺寸板条和盘状元件。
- 2) Nd 在 YAG 中的分凝系数仅为 0.18,在生长过程中极易造成 Nd 的浓度分布不均,透明晶体的浓度通常小于 1.5% (摩尔分数),其生长速度较慢。而 GGG 却能以较快的速度 (5 mm/h) 长成较大直径 (15 cm 甚至更大) 单晶体。
- 3)  $\text{Nd}^{3+}$  取代  $\text{Gd}^{3+}$  属于同态取代,  $\text{Nd}^{3+}$  的激光上能级没有显著的荧光猝灭。
- 4)  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  具有好的力学和化学稳定性、高的热导率、宽的泵浦吸收带、长的荧光寿命,泵浦光的吸收和储能性能都较好,可实现连续光和脉冲式激光运转。  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  已成为大平均功率固体激光器的首选材料之一。

表 11.3-10 Nd:GGG 与 Nd:YAG 的比较

| 性能   | Nd:GGG  | Nd:YAG   |
|--|---|--|
| 分子式  | $\text{Nd}:\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ | $\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ |
| 晶体结构   | 立方  | 立方   |
| $\text{Nd}^{3+}$ 浓度(摩尔分数)/%                          | 0.5 ~ 1.5                                       | 1  |
| 硬度 (Moh)   | 8   | 8.2  |
| $dn/dT/10^{-6}\text{K}^{-1}$                         | 17  | 8.9  |
| 泊松比  | 0.28  | 0.28   |
| 熔点/℃   | 1 750   | 1 970  |
| 密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$                    | 7.09  | 4.55   |
| 热导率/ $\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ | 0.08  | 0.107  |
| 膨胀系数/ $10^{-6}\text{K}^{-1}$                         | 8   | 7.9  |
| 折射率 (1 061 nm)                                       | 1.94  | 1.83   |
| $\text{Nd}^{3+}$ 分凝系数                                | 0.5   | 0.18   |
| 比热容/ $\text{J}\cdot(\text{g}\cdot\text{K})^{-1}$     | 0.41  | 0.59   |

近几年来,随着对固体热容激光 (Solid-State Heat-Capacity Laser, SSHCL) 武器的研究,人们相信 Nd:GGG 晶体因其具有一系列无可替代的优点,在激光放大系统中最终将取代

掺 Nd 玻璃。对于激光晶体,其热力学、机械及光学性质对激光器件非常重要,而 Nd:GGG 恰恰具有这方面的性质。

与掺 Nd 玻璃相比, Nd:GGG 具有更高的机械强度 ( $H_v = 1\,300\text{ kg/mm}^2$ ,  $H_M = 7.28$ ),尤其是具有更高的热导率。因为我们知道,大功率固态激光器工作时产生的热量是非常巨大的,如何将这热量快速的带走一直是人们研究的重点,高的热导率使得我们更加方便地对其降温。Nd:GGG 的效率更是掺 Nd 玻璃的 2 倍。现在人们已经可以生长直径为 15 cm 的晶体,并正朝着 20 cm 进展。美国军方由 White Sands Missile Test Range 计划的指引,在 Livermore 实验室的支持下,正在积极的推进基于 Nd:GGG 晶体的固体热容激光器的研究。2003 年,美国利弗莫尔国家实验室 LD 泵浦的 Nd:GGG 激光器的平均输出功率已经达到 10 kW,在 2004 年又突破 30 kW,预期到 2007 达到一个脉冲 100 kW,每秒 200 个脉冲。

作为武器级的 Nd:GGG 热容激光器,其功率必须达到 100 kW 以上。目前所生长的晶体尺寸还没有达到武器级的需要。按照美国利弗莫尔国家实验室 Nd:GGG 热容激光武器方案,晶体的直径至少必须在  $\phi 160\text{ mm}$  以上。所以,大直径优质激光晶体是发展固体强激光的前提和基础。

紧凑型主动镜激光器 (Compact Active Mirror Laser, CAM-IL),该激光器显示出具有较强的潜在能力,可以达到较高平均功率。CAMIL 采用大口径激光增益介质,并将其装配在刚性的致冷的基底上。激光介质相对比较薄,大约只有 2.5 mm 的厚度,其直径一般在 5 ~ 15 cm 之间 (如图 11.3-17)。基底包括一个内置的热交换器,其微通道在基底的前表面,这样就可以使冷却液直接浸润激光介质盘片的后表面。除了微通道外,基底的前表面 (对着介质盘片) 还要研磨抛光成光学平面。介质盘片通过空气和微通道中的冷却液之间的静压力差贴附在基底上。泵浦辐射通过一个大表面或是通过周围边缘引入介质盘片内。

CAMIL 模块可以用来构造激光放大器和激光振荡器。一个激光振荡器可以利用 10 个或是更多的 CAMIL 模块 (如图 11.3-18),以获取足够高的往返增益,进而由非稳腔耦合输出较高功率的激光。CAMIL 的主要优点是它的平均激光功率具有在较大范围的放大特性,尤其是它的功率的提高可以通过增加孔径尺寸和通过增加激光振荡器中模块的数目来实现。对于给定的孔径尺寸,最大的平均激光功率同样也受激光增益介质的热破坏和 ASE 损失的限制。因此,随着孔径尺寸的增加,激光增益必须要降低,以避免过多的 ASE 损失和附加振荡。

理论模型表明,在 ASE 损失和热破坏允许的范围内,由 CAMIL 盘片所产生的平均激光功率以孔径尺寸的 1.5 次方幂增加,所以获得大尺寸晶体是产生高平均功率的重要条件。美国利弗莫尔实验室已经确定选用 Nd:GGG (镱钆石榴石) 作为激光增益介质,因为 Nd:GGG 具有较高的热扩散率 (比玻璃大约高出 10 倍)、较大的辐射截面 (比玻璃大出 5 倍) 和较强的破裂应力 (比玻璃大出 5 倍)。另外,GGG 还有



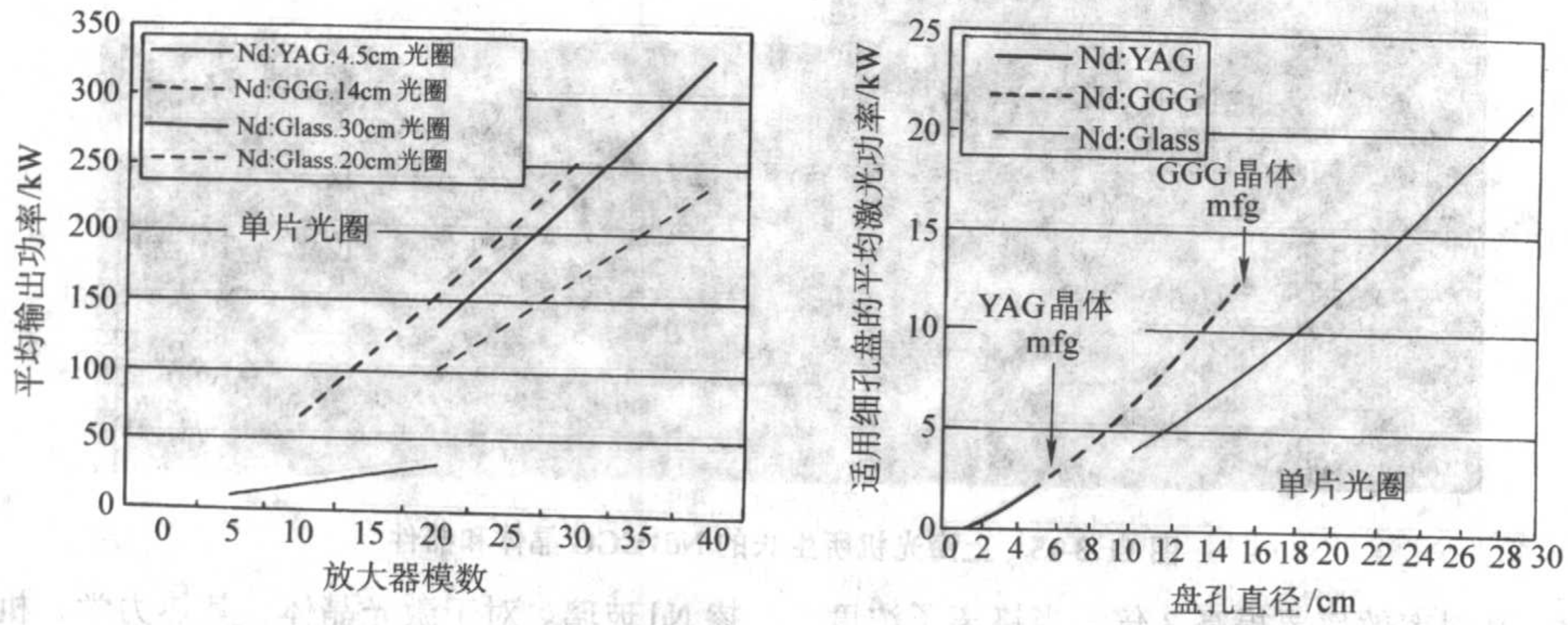


图 11.3-16 Nd:GGG 与其他石榴石的比较

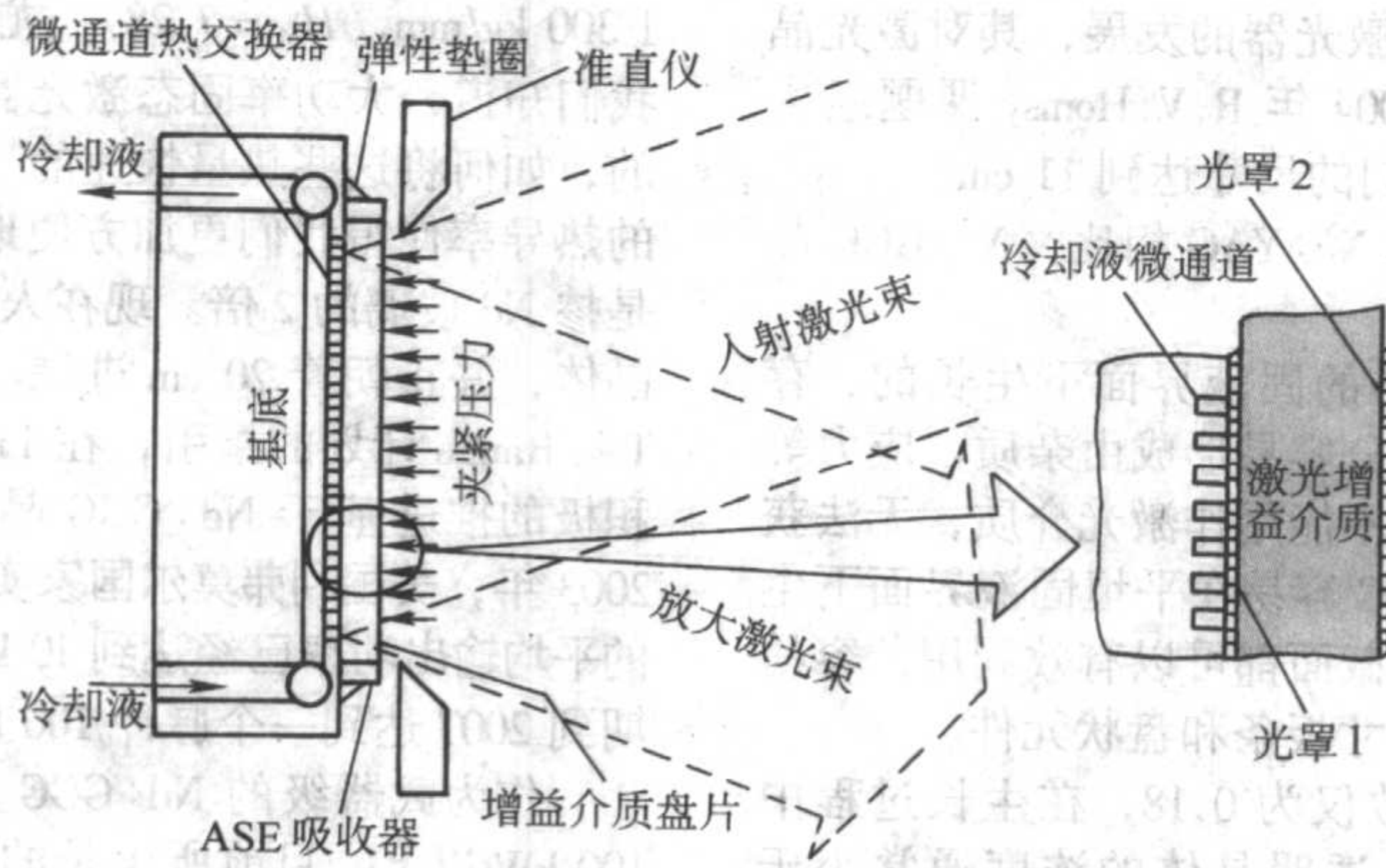


图 11.3-17 CAMIL 设计图

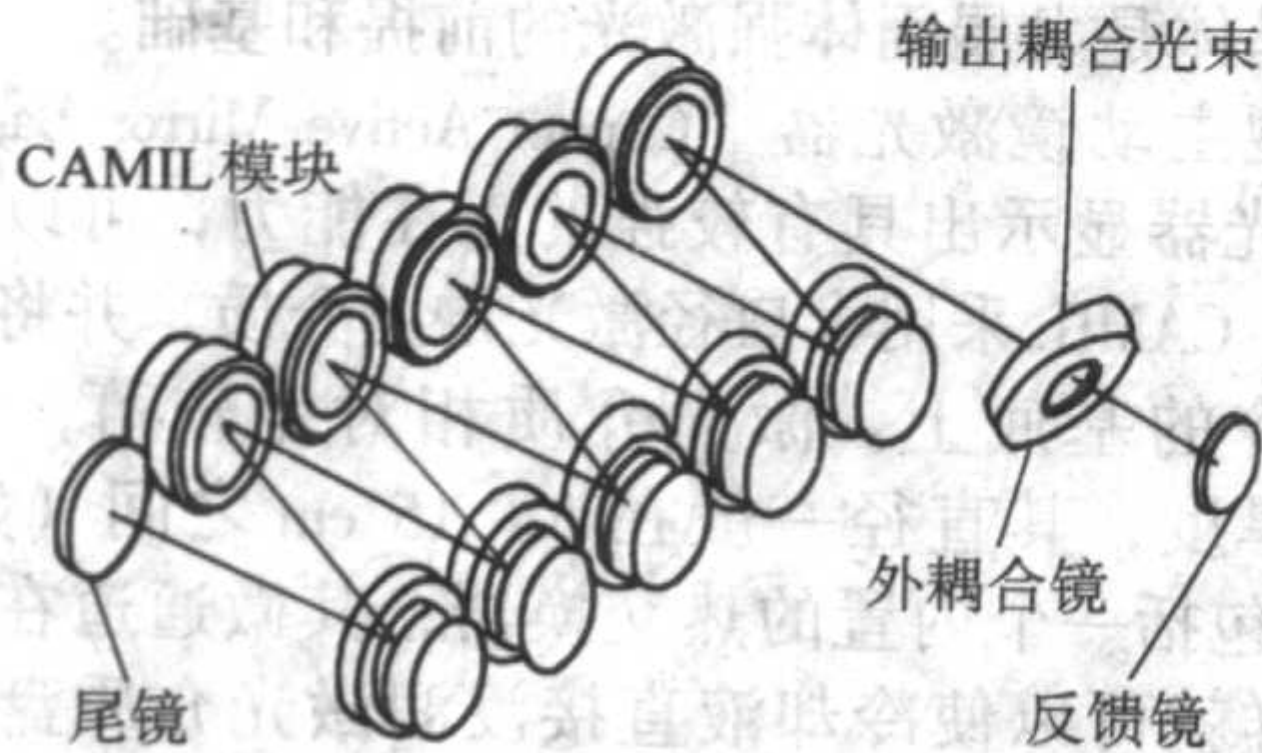


图 11.3-18 端面泵浦的 CAMIL 模式

一个优点就是可以从晶体基块中切割出较大的晶体板条。另一个有潜力的激光介质 YAG 在晶体基块中存在较强的应力去极化区域，因此限制了从晶体基块中切割出的晶体板条的尺寸。二极管泵浦的 Nd:GGG 激光器的典型晶体板条的概念图，与现有的采用布鲁斯特角板条的 10 kW 的激光器相比，这里的激光器晶体板条垂直于激光束的传播方向。这样不但可以得到一个更加紧凑的系统，而且这样的系统也使得由于热致晶体变形而导致的光波前畸变急剧降低。Armstrong 激光技术公司的全尺寸激光二极管阵列由 9 行组成，每行有 80 个激光二极管，其泵浦波长为 808 nm。

为了实现 100 kW 里程碑式的目标，Armstrong 公司将要采用 9 个 Nd:GGG 方形板条，每一块大约 12 cm 长（而且二极管阵列也要相应增大）。这种情况下，为了得到 33% 的光—光转换效率和大约 10% 的最终“墙插座”初级电源转换效率，将需要生成大约  $3.5 \times 10^{-4}$  W 的光学泵浦峰值功率，图 11.3-16 是 Nd:GGG 与其他石榴石的比较。

## 6 Nd:YLF

LiYF<sub>4</sub> 作为基质材料，透光范围很宽 0.12 ~ 7.5  $\mu\text{m}$ ，可

以掺入各种稀土激活离子，实现不同波长激光作用，并且都在固体激光器中有一定的应用。表 11.3-11 列出了掺各种稀土离子的 YLF 的激光波长。通过不同的掺杂，RE:YLF 能够实现从紫外 0.3  $\mu\text{m}$  到近红外 4.3  $\mu\text{m}$  的多种波长的激光作用。Nd:YLF 是其中最重要的一种激光晶体，它在全固态激光器中有许多重要的应用。

表 11.3-11 掺不同激活离子的 YLF 的激光波长

| 激活离子 | 波长/ $\mu\text{m}$ | 激活离子 | 波长/ $\mu\text{m}$ |
|------|-------------------|------|-------------------|
| Ce   | 0.325             | Ho   | 0.749 8           |
|      |                   |      | 1.396             |
|      |                   |      | 1.67              |
|      |                   |      | 2.076 2           |
|      |                   |      | 2.9               |
| Tm   | 0.453             | Er   | 3.9               |
|      |                   |      | 0.850             |
|      |                   |      | 1.230             |
|      |                   |      | 1.73              |
| Pr   | 0.480             | Nd   | 2.81              |
|      |                   |      | 1.047             |
|      |                   |      | 1.053             |
|      |                   |      | 1.313             |
| Tb   | 0.545             | Dy   | 1.321             |
|      |                   |      | 4.34              |

纯 YLF 属四方晶系， $I4_1/a$  空间群，单轴晶体。表 11.3-12 列出了 Nd:YLF 主要的物理和光学性质。单从物理性能来讲，Nd:YLF 的硬度、强度和热导率都比 Nd:YAG 低，机械性能和导热性都不是很好，提拉法的生长工艺也更困难，需



要充入保护气体。但是，Nd<sup>3+</sup>在这种晶体里具有很高的荧光寿命（是Nd:YAG的两倍）、大的荧光线宽、低的热透镜效应，而且该材料的自然双折射大大超过热致双折射，因而没有热退偏振问题。

表 11.3-12 Nd:YLF 的性能

| 性质  | 数值   |
|---|--|
| 密度/g·cm <sup>-3</sup>                                 | 3.99   |
| 强度/N·cm <sup>-2</sup>                                 | 3.3 × 10 <sup>7</sup>                                |
| 莫氏硬度  | 4~5  |
| 热导率/W·cm <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>               | 0.06   |
| 热膨胀系数/10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>                | a 轴 13<br>b 轴 8                                      |
| 折射率 (λ = 1.06 μm)                                     | n <sub>o</sub> = 1.488 1<br>n <sub>e</sub> = 1.470 4 |
| 非线性折射率/10 <sup>-3</sup> esu                           | 0.59 ± 0.07  |
| 折射率温度系数 (λ = 1.06 μm) $\frac{dn}{dT}$                 | π 4.3<br>σ 2   |
| /10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>                     |  |
| 热容量/J·g <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>                | 0.79   |
| 弹性模量/GPa  | 75   |
| 泊松比   | 0.33   |
| 熔点/℃  | 825  |
| 偏振特性  | 偏振光  |
| 激光波长/μm   | π 1.047<br>σ 1.053                                   |
| 紫外吸收率 (λ = 0.12 μm)                                   | 50%  |
| 损伤阈值 (λ = 1.06 μm)/10 <sup>9</sup> W·cm <sup>-2</sup> | 1.89   |
| 受激发射截面/10 <sup>-19</sup> cm <sup>2</sup>              | π 1.8<br>σ 1.2                                       |
| 荧光寿命/μs   | 480  |

图 11.3-19 是 Nd:YLF 中 Nd<sup>3+</sup> 的简化能级图。在 Nd:YLF 中的上能级<sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>，在不同的偏振光泵浦作用下，产生两组跃迁：

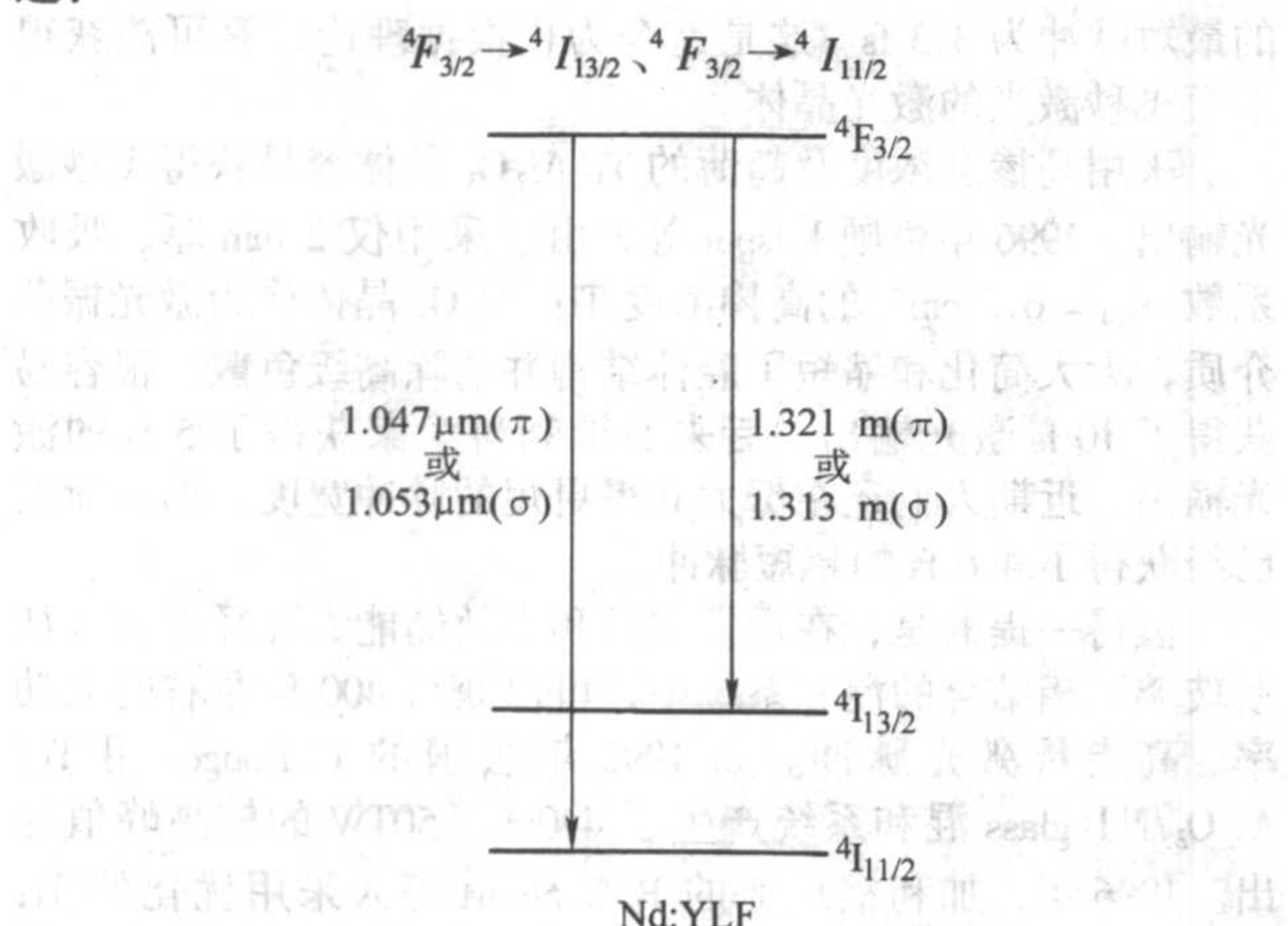


图 11.3-19 Nd:YLF 的能级简图

所有的两条谱线分别在 1.3 μm 和 1.05 μm 左右。这两条

谱线对应的 o 光（寻常光）和 e 光（非常光）的波长分别是 1.313 μm（寻常光）、1.321 μm（非常光）和 1.053 μm（寻常光）、1.047 μm（非常光）。不同波长的激光可以通过腔内起偏器可以选择，不过对<sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>的跃迁，必须抑制以 1.05 μm 发射的激光。由于 Nd:YLF 发射 1.053 μm 的激光波长同铍玻璃的增益曲线很匹配，因此很适合用于制作这类放大器链中的振荡器和前级放大器。Nd:YLF 适合用 GaAlAs 二极管作为泵浦源。与 Nd:YAG 相比，其高储能、低增益的特性使其在全固态激光的某些应用中具有优势。

## 7 掺钛蓝宝石 (Ti<sup>3+</sup>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 激光晶体

掺钛蓝宝石晶体，属于六方晶系，空间群为 R $\bar{3}C$ -D<sub>3d</sub><sup>6</sup>，见图 11.3-20。Ti<sup>3+</sup> 离子外层只有一个电子，在 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶格中 Ti<sup>3+</sup> 离子取代被稍畸变的氧八面体包围的 Al<sup>3+</sup> 离子。Ti<sup>3+</sup> 离子在 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶格中的能级如图 11.3-21 所示。在立方场中 3d<sup>1</sup> 组态的单一谱项<sup>2</sup>D 被分裂成基态三重态<sup>2</sup>T<sub>g</sub> 和激发二重态<sup>2</sup>E<sub>g</sub>；图中 d 电子能级被在 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的三角场将基态<sup>2</sup>T<sub>g</sub> 分裂成两个能级。自旋轨道作用和 Jahn-Teller 效应进一步将其中较低能级分裂成两个能级。由于很强的声子耦合，利用 2 个 d 电子的能级进行四能级激光运转是可以实现的。

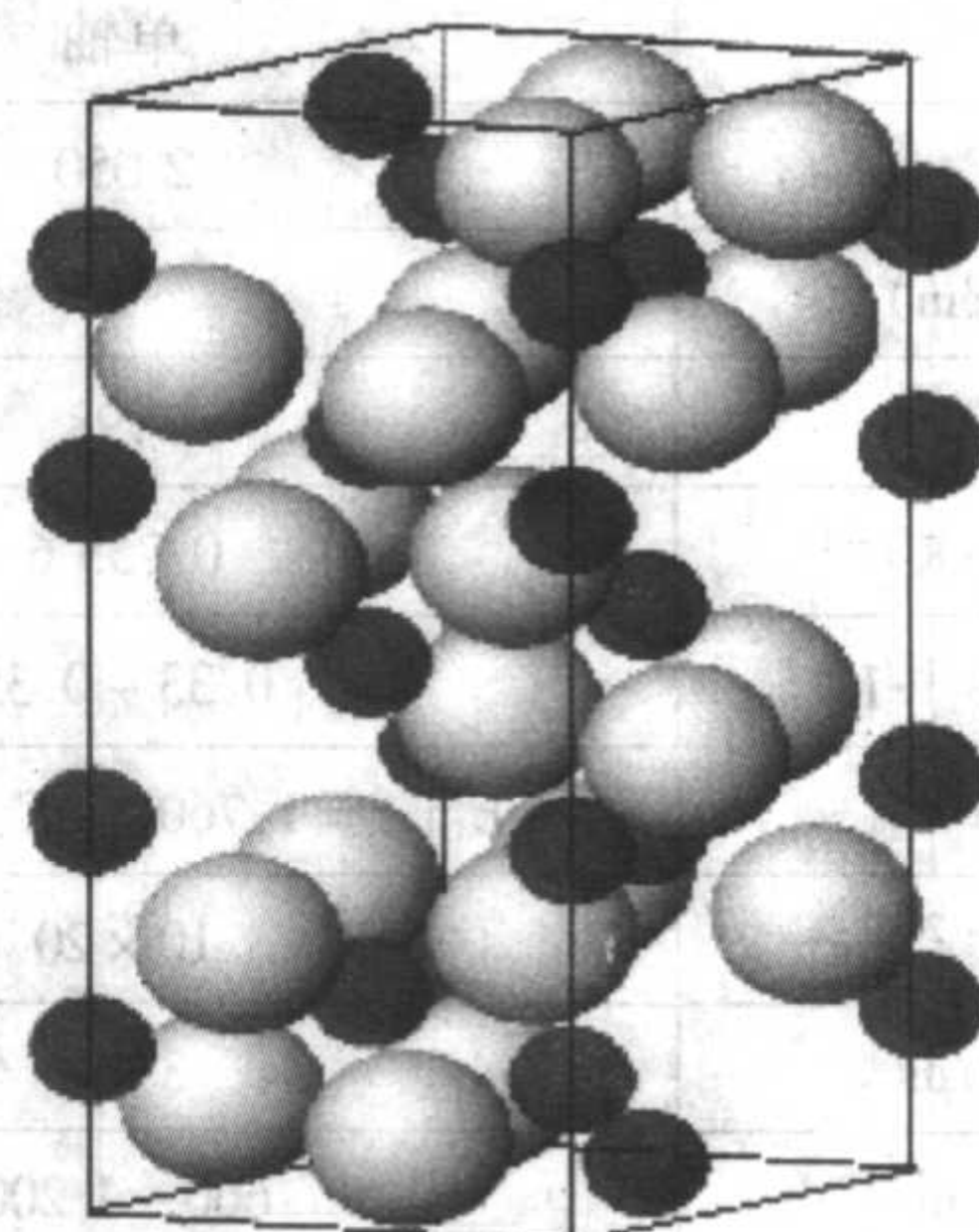


图 11.3-20 掺钛蓝宝石晶体结构图（较大的原子为 O<sup>2-</sup>）

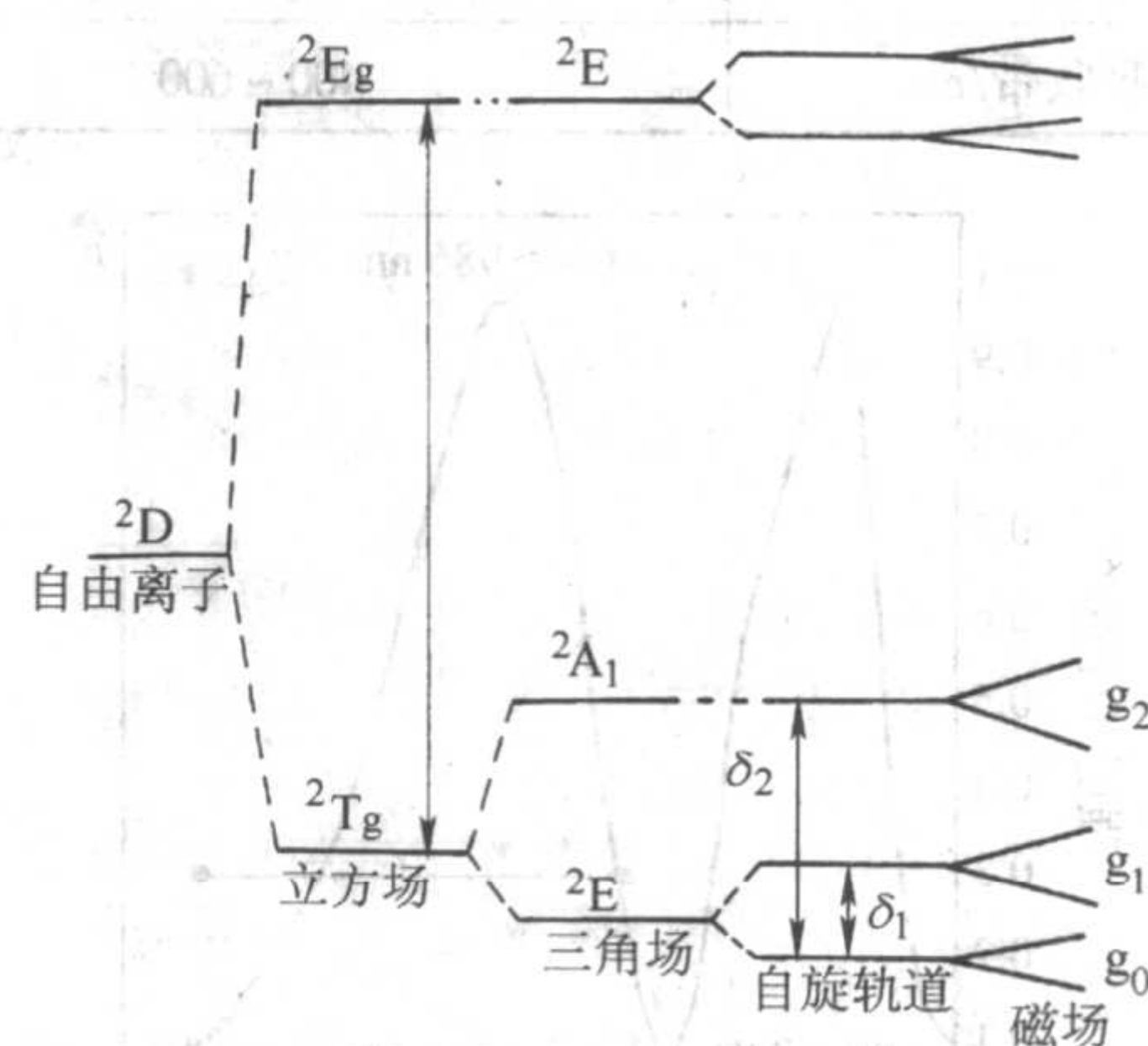


图 11.3-21 Ti<sup>3+</sup> 离子在 Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体中的能级图

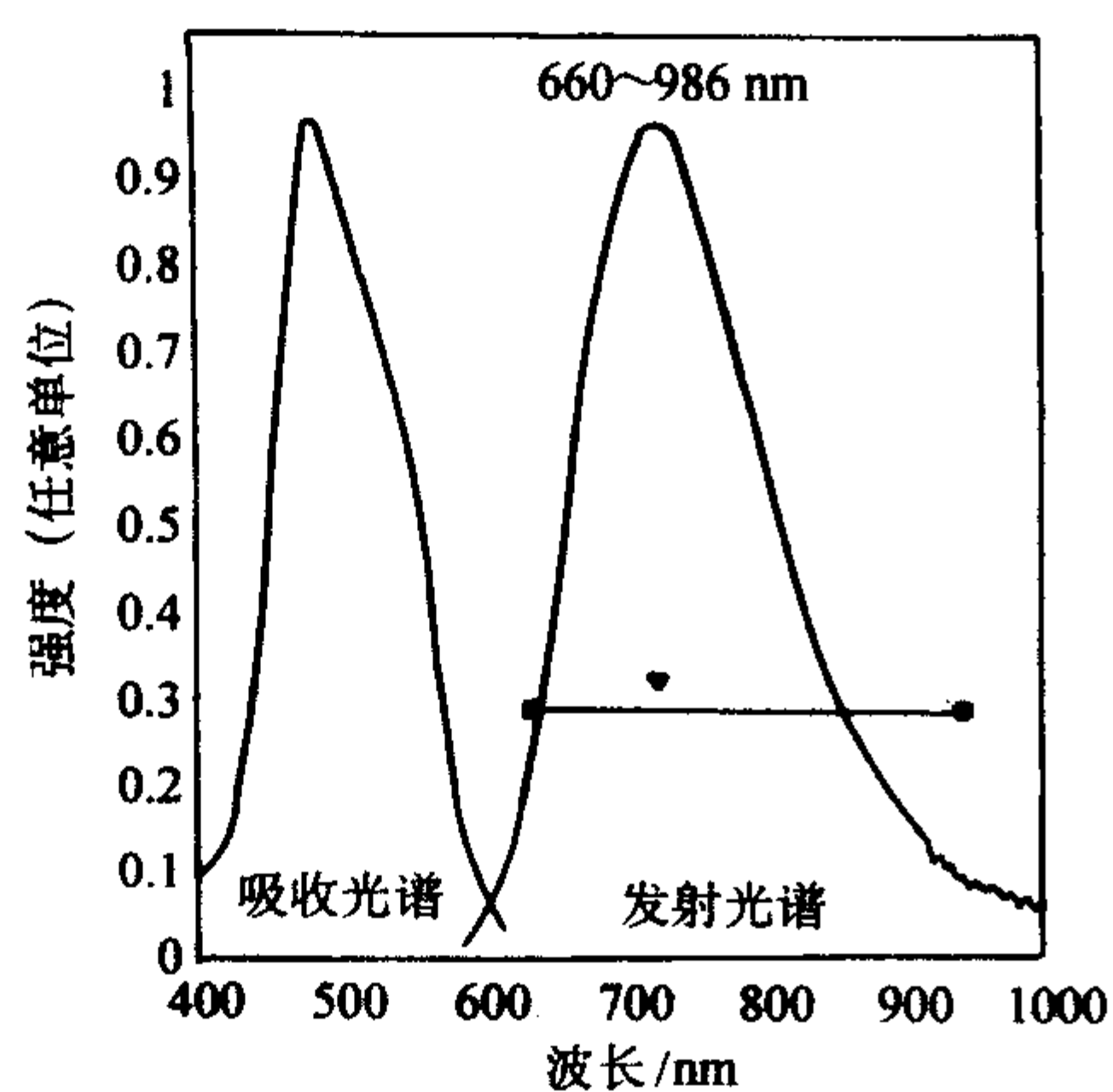
表 11.3-13 为掺钛蓝宝石晶体基本的物理化学和光谱性质。图 11.3-22 为 Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的吸收光谱和发射光谱。由该图可知其吸收和发射光谱都很宽，分别为 200 nm 和 400 nm 以上，既有利于泵浦，又有利于宽范围调谐激光。其吸收截面为 (9.3 ± 1.0) × 10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup>，在 780 nm 处其发射截面为 3.9 × 10<sup>-19</sup> cm<sup>2</sup>。掺钛蓝宝石晶体是单轴晶体，它的吸收谱与发射谱都具有明显的偏振特性，其中平行于光轴偏振的光子（E



//C) 吸收和发射都较之于垂直光轴偏振的光子 ( $E \perp C$ ) 大两左右。吸收带强而宽, 有利于光源激励, 其吸收带正好在蓝绿光部分。它不存在激发态吸收。能级结构简单, 大能量, 小信号增益高至  $10^4$ , 量子转换效率高达 80%。它最明显的优点有五个方面: 第一, 可调谐范围宽, 从红光到近红外一般为 660~1 000 nm, 最近 A. Pinto 已将调谐波长范围扩展到 1 200 nm, 在这一波段, 掺钛宝石激光器是迄今为止调谐范围最宽的晶体激光器, 同铬激光器和染料激光器相比较, 钛宝石激光器具有相当的优越性, 为了实现同样宽的波长可调谐, 铬激光器和染料激光器必须分别更换三、四种不同的基质和染料。第二, 能在室温下运转; 第三, 晶体吸收带宽, 并且适合于用氩离子、铜蒸气、倍频钕激光 (YAG、钕玻璃、YLF 等) 或特别制作的闪光灯泵浦, 以连续或脉冲方式工作。第四, 具有大的增益截面和不存在高激发态吸收, 这使  $\text{Ti: Al}_2\text{O}_3$  激光器的阈值较低, 效率较高; 第五,  $\text{Ti: Al}_2\text{O}_3$  的物理特性十分优异, 它的热导率和机械强度都很高。

表 11.3-13  $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体基本特性

|  |   |
|--|---|
| 分子式  | $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$                  |
| 空间群  | $R\bar{3}C - D_{3d}^6$                                  |
| 光性   | 单轴  |
| 熔点/ $^{\circ}\text{C}$                               | 2 050   |
| 硬度 (Mohr)  | 9   |
| 密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$                    | 3.98  |
| 比热容/ $\text{J}\cdot(\text{g}\cdot\text{K})^{-1}$     | 0.753 6   |
| 热导率/ $\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ | 0.33~0.35   |
| 折射率  | $n_E \parallel c = 1.760 \quad n_E \perp c = 1.768$     |
| 发射截面/ $10^{-20} \text{cm}^2$                         | $10 \times 20$  |
| 荧光寿命/ $\mu\text{s}$                                  | $3 \times 2$  |
| 激光波段/nm  | 660~1 200   |
| 晶格常数   | $a = 4.75 \quad c = 12.989$                             |
| 热膨胀系数/ $10^{-6} \text{K}^{-1}$                       | $\alpha \parallel c = 5.31 \quad \alpha \perp c = 4.78$ |
| 主吸收带/nm  | 400~600   |

图 11.3-22  $\text{Ti: Al}_2\text{O}_3$  晶体的吸收和发射光谱  
(表明了激光的调谐范围)

自 1982 年美国的 P. Moulton 发表其光谱及可调谐激光特性以来, 在国际上引起了广泛重视, 特别是 1987 年晶体的质量及残余吸收有明显改进以来后, 各种掺钛蓝宝石激光器

应运而生。而自 1990 年以来, 更是有突飞猛进的发展。

目前在国际上有重要意义的超快激光晶体首推  $\text{Ti: Al}_2\text{O}_3$ , 这是当前国际上公认的最理想的飞秒超快激光晶体。在紫外波段有  $\text{Ce: YLF}$ , 波长可调谐范围为 309~325 nm; 在红外及近红外区的有  $\text{Cr}^{3+}:\text{BeAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Cr}^{3+}:\text{LiCAF}$ 、 $\text{Cr}^{3+}:\text{LiSAF}$  等; 在红外区的晶体有  $\text{Cr}^{4+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ 、 $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$ 、 $\text{Yb}^{3+}:\text{FAP}$ 、 $\text{Yb}^{3+}:\text{S-FAP}$ ; 在 2  $\mu\text{m}$  波长处有  $\text{Co: MgF}_2$ 、 $\text{Tm: YAG}$ 。在所有的可调谐激光晶体中, 因钛宝石 ( $\text{Ti: Al}_2\text{O}_3$ ) 晶体具有最宽的可调谐范围 (660~1200 nm) 以及优良的光学、物理、热机械以及化学性能, 而成为最优秀的超快激光晶体。它不仅是优秀的激光振荡介质, 也是优秀的激光放大介质。 $\text{Ti: Al}_2\text{O}_3$  实现了从紫外波段到达 1.5  $\mu\text{m}$  红外波段可调谐激光输出; 其最大的特点是具有极宽波段范围的可调谐特性, 可以在 650~1 200 nm 的整个波段范围内产生可调谐激光。1991 年 5 月 Schwartz Electro-Optics 公司报道了用 532 nm 泵浦的  $\text{Ti: Al}_2\text{O}_3$  激光器用不同混频技术在 1.5  $\mu\text{m}$  外产生可调谐激光 (对人眼安全)。这样就扩大了  $\text{Ti: Al}_2\text{O}_3$  激光器的可调谐范围。

超短脉冲高功率固体激光器更是近十年来激光技术的一个重要发展方向, 已取得惊人的突破和巨大成功。峰值功率达太瓦 ( $10^{12} \text{W}$ , 即 TW) 级的飞秒钛宝石激光系统已商品化 (美国 SP、BMI 公司), 而飞秒超高功率 (大于 100 TW)、超高光强度 (大于  $10^{20} \text{W}/\text{cm}^2$ ) 激光系统已在 LLNL (美国劳伦斯利弗莫尔国家实验室)、日本原子能所等单位研制成功。

随着啁啾脉冲放大 (CPA) 技术在固体激光系统中的广泛应用, TW 甚至更高量级的亚皮秒激光系统得以成为现实。在 CPA 技术中, 将超短激光脉冲展宽后进行放大, 脉冲能量仅仅受限于激光放大介质的饱和通量, 而不再受小尺寸自聚焦引起的光束成丝破坏的限制。目前, 在 CPA 系统中, 通用、性能最优良的放大材料是掺钛蓝宝石晶体, 这种晶体具有极宽的增益带宽 (700~1 100 nm), 在峰值发射谱带 (780~850 nm) 附近可以得到数百毫焦的激光放大脉冲。而且, 钛宝石晶体良好的热导性能可确保激光系统在极高的重复频率下运转, 为物理、生物、化学和生命科学等等领域的研究提供了强有力的手段。根据激光脉宽的计算公式  $\Delta t = h/\Delta E$  ( $\Delta t$  为激光脉冲宽度;  $\Delta E$  为量子态的能量不确定性, 与晶体的光谱线宽有关;  $h$  为普朗克常数), 可以估计出晶体的最短激光脉冲时间宽度  $\Delta t$ 。

例如,  $\text{Ti: Al}_2\text{O}_3$  的可调谐范围为 660~1 200 nm,  $\Delta E = 1.1 \text{ eV}$ , 则脉宽  $\Delta t = h/\Delta E = 3.3 \times 10^{-15} \text{ s}$ , 即钛宝石可产生的最短脉冲为 3.3 fs。这是迄今为止根据理论计算可能获得最短飞秒激光的激光晶体。

采用高掺杂浓度及超薄的  $\text{Ti: Al}_2\text{O}_3$  晶体容易获得飞秒激光输出。1996 年德国 Kasper 等, 由于采用仅 2 mm 厚、吸收系数  $\alpha_{514} = 6.2 \text{ cm}^{-1}$  的高掺杂浓度  $\text{Ti: Al}_2\text{O}_3$  晶体作为激光振荡介质, 大大简化和缩短了腔体结构并消除高级色散, 很容易获得了 10 fs 激光输出。后来奥地利科学家获得了 5 fs 的激光输出, 近期人们还在努力获得更短的脉冲宽度。据称荷兰已经获得了 4.6 fs 的超短脉冲。

值得一提的是, 在用钛宝石和高效储能大孔径介质 (如钕玻璃) 相结合的混和系统中, 可以获得 400 fs 左右的大功率、高能量激光脉冲。如 1993 年法国的 C. Rouger 用  $\text{Ti: Al}_2\text{O}_3/\text{Nd: glass}$  混和系统产生了 440 fs、50 TW 的较高峰值输出。1996 年, 加利福尼亚的 B. C. Stuart 等人采用优化的  $\text{Ti: Al}_2\text{O}_3/\text{Nd: glass}$  混和系统, 获得了 395 fs、125 TW 近衍射极限光束。而在这些不断完善的大功率混和系统中, 要算美国的 LLNL Nova 系统领先一步了, 它可产生 430 fs、1.3 PW 的极高峰值功率, 强度达到  $10^{21} \text{W}/\text{cm}^2$ 。



自采用 Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体作为前置放大器后, 不仅大大简化了高功率激光器的结构, 而且获得了高功率激光输出。1996 年美国 LLNL 的 Sullivan 首次报道在激光系统中采用 Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体作为后放大器, 用倍频钕玻璃激光去泵浦尺寸为  $\phi 80\text{ mm} \times 25\text{ mm}$  的 Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体产生了 1.1 J、120 fs、估计峰值功率为  $5 \times 10^{19}\text{ W/cm}^2$  的超短脉冲高功率激光输出。1997 年 LLNL 的 Stuart 又报道了在 Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体与钕玻璃激光系统中应用 CPA 技术获得了 395 fs、51 J (125TW)、峰值功率大于  $10^{20}\text{ W/cm}^2$  激光输出的惊人进展。1998 年日本原子能所 Yamakawa 报道了采用 Nd:YAG 主振荡器-功率放大器去泵浦作为后放大器的  $\phi 40\text{ mm} \times 25\text{ mm}$  的片状 Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体, 获得了 19 fs、峰值功率超过 100 TW、聚焦强度为  $3 \times 10^{20}\text{ W/cm}^2$  的激光输出。

由于钛宝石晶体的脉宽可缩短到 5 fs, 与锁模及啁啾放大技术相结合, 通过对激光脉中的展宽、放大与压缩, 可产生  $10^{15}\text{ W}$  级功率, 相当于吉高斯磁场或太巴光压与  $10^{22}\text{ m/s}^2$  的电子加速, 使科学家可进行极端条件下的物理研究。特别令人注目的是整个器件结构紧凑, 可放在桌面上, 而价格仅为 50 万美元, 比其他激光器 (如准分子激光器) 要便宜得多, 而且易于操作。美国、英国、法国、日本等都已经建了这种高功率激光器, 以便进行激光核聚变研究。

Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 虽有优良的激光、物理、化学特性, 但属于高温难熔化合物, 其熔点高达 2 050℃。因 Ti<sup>3+</sup> 在晶体中的分凝系数小, 高掺杂困难大, 晶体生长难度高, 目前国际上能生长这种晶体的国家并不多, 主要有美国晶体系统公司 (Crystal System Inc.) 的热交换法 (HEM), 和中国上海光机所的温梯法 (TGT), TGT 目前已能提供  $\phi 50 \sim 80\text{ mm}$  (见图 11.3-23)、高掺钛浓度高达 0.45wt%、峰值吸收系数达  $7.0\text{ cm}^{-1}$  和高完整性的 Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体, 克服了 Ti<sup>3+</sup> 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基质中分凝系数小而难于掺入的难题。

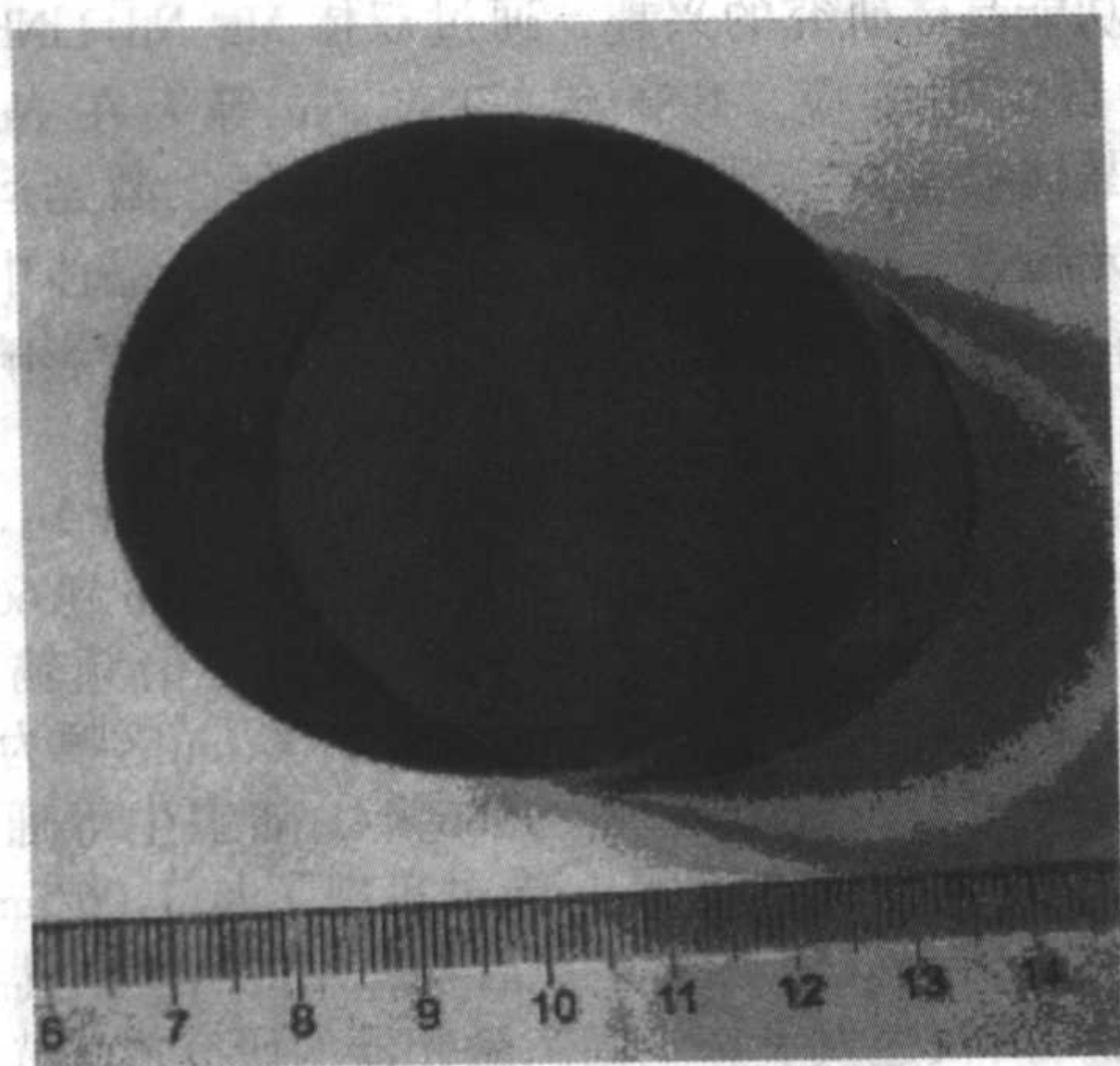


图 11.3-23 TGT 法生长、加工的  $\phi 50\text{ mm}$  的钛宝石激光晶片

## 8 紫翠绿宝石 (BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Cr<sup>3+</sup>)

紫翠绿宝石 (BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Cr<sup>3+</sup>), 英文名称 Alexandrite, 是一种常用的可调谐激光晶体材料, 可调谐范围  $0.7 \sim 0.8\text{ }\mu\text{m}$ 。

BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在 BeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系统中是固液同成分熔融化合物, 和同构化合物 BeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 之间存在连续固熔体。正交晶系, 空间群为 Pnma, 晶格常数  $a = 0.9404\text{ nm}$ ,  $b = 0.5476\text{ nm}$ ,  $c = 0.4425\text{ nm}$ 。这种结构中 O<sup>2-</sup> 离子近似成六方密排, Al<sup>3+</sup> 和 Be<sup>2+</sup> 离子分别占据其中的八面体格位和四面体格位。八面体格位有反对称 Al (I) 和镜像 Al (II) 两种八面体配位, 各占一半的八面体格位。在掺入 Cr 离子时, 尺寸较大的 Al (II) 格位优先被 Cr<sup>3+</sup> 取代, 约占 Cr<sup>3+</sup> 总数的 78%。

BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 基质晶体具有很多优良的热学和力学性能: 热导率是 YAG 的两倍; 抗热冲击力是 YAG 的 5 倍; 热膨胀系数也低于蓝宝石和 YAG; 硬度、强度、化学稳定性也都很高。

Cr:BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 是一种正双轴晶体, 沿  $E//b$  方向偏正的增益 10 倍于其他的偏振。因此, 沿  $a-c$  面或近似  $a-c$  面方向取向的晶棒才能获得室温激光输出 (沿  $a-c$  面最强)。由于各向异性的影响, 沿  $c$  提拉单晶时, 需要使用大尺寸的坩埚, 才容易获得高光学质量的激光棒。掺 Cr<sup>3+</sup> 离子在 0.005%~1.0% (摩尔分数) 浓度范围 Cr:BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 均能产生激光。当浓度大于 1.0% 时, 荧光寿命降低, 而 Cr<sup>3+</sup> 浓度低于 0.005%, 产生激光的 Cr<sup>3+</sup> 离子就不足。浓度约为 0.01%~1.0% 范围内可获得最佳激光强度。表 11.3-14 列出了 Cr:BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 激光晶体一些主要的参数。

表 11.3-14 BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Cr<sup>3+</sup> 的参量

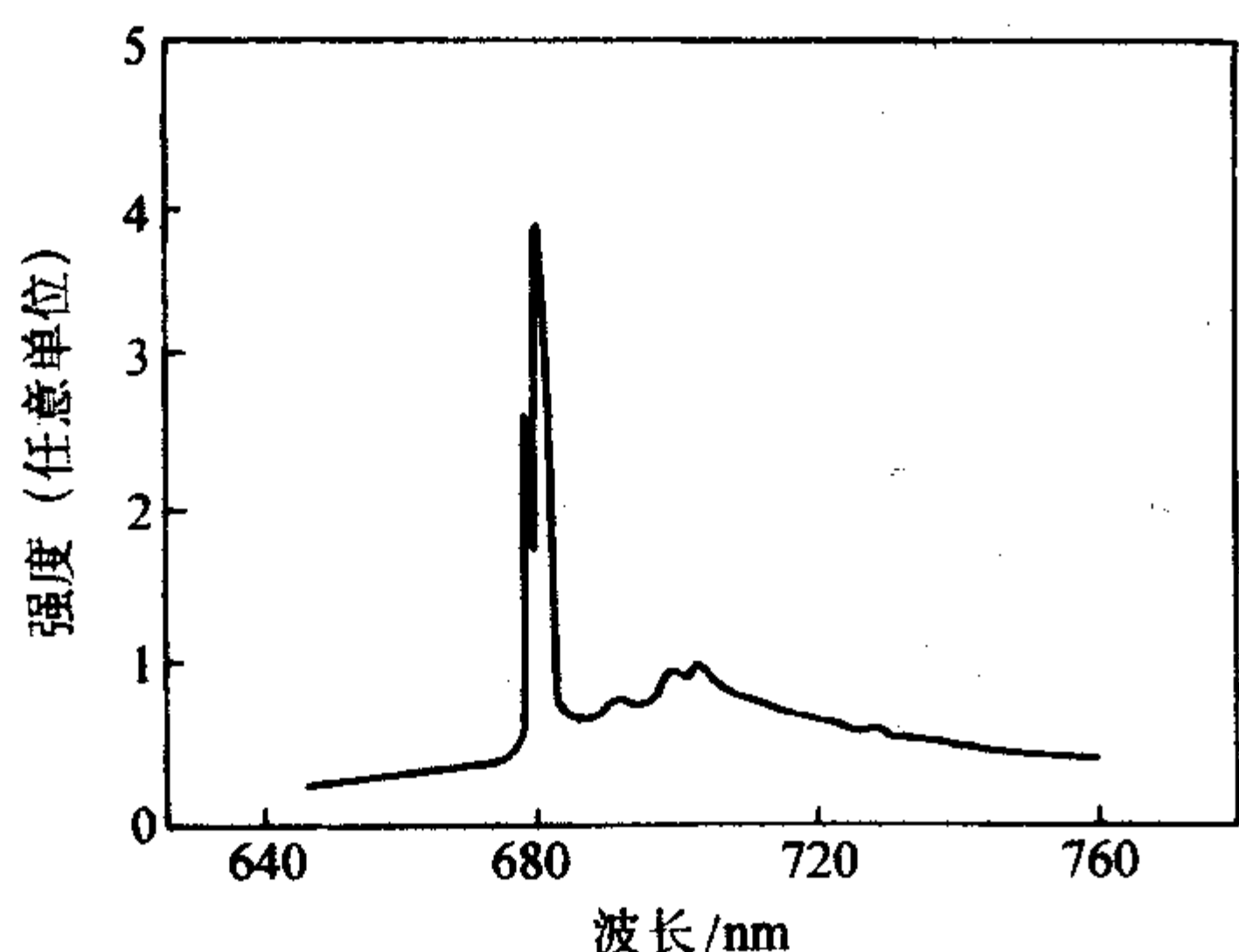
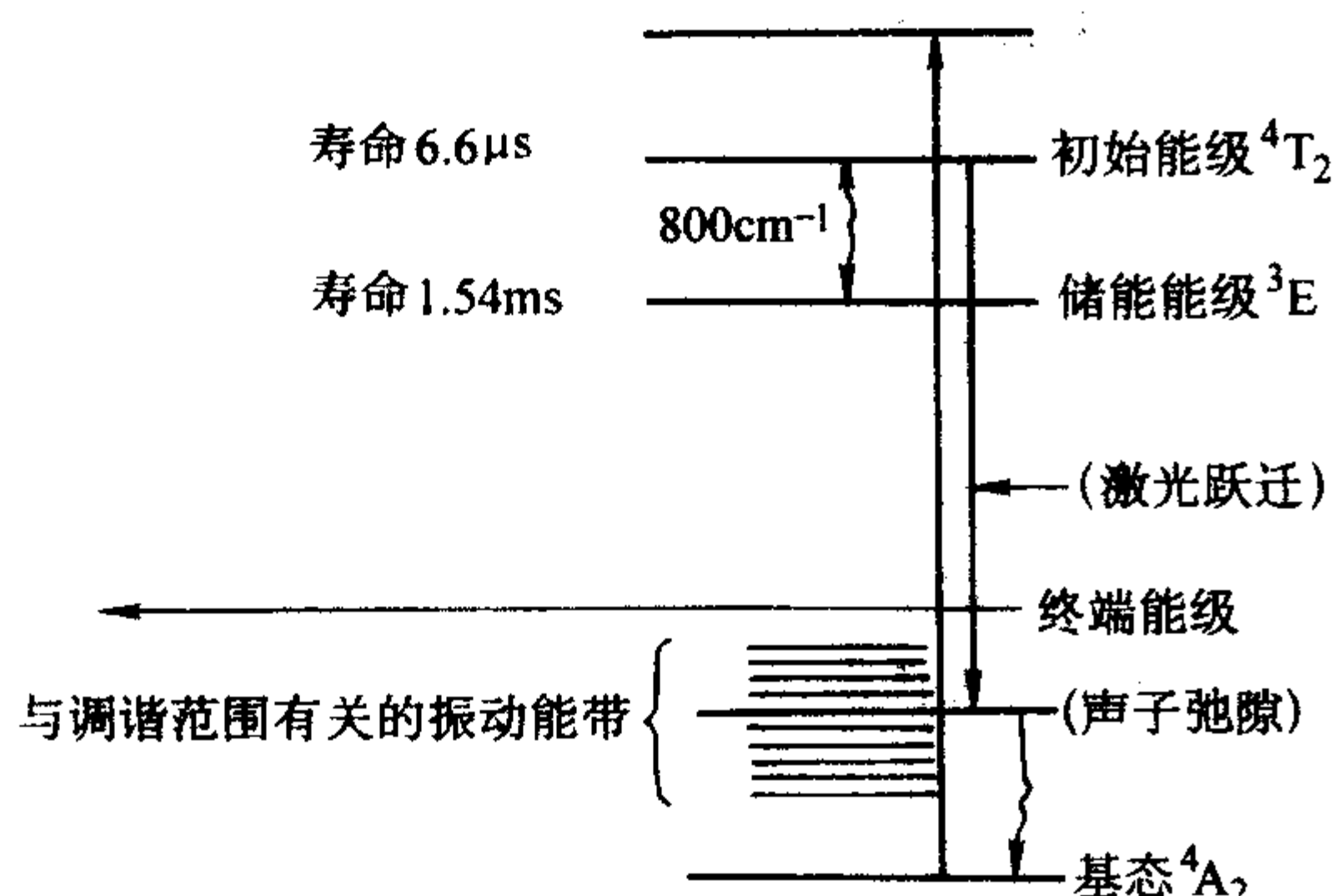
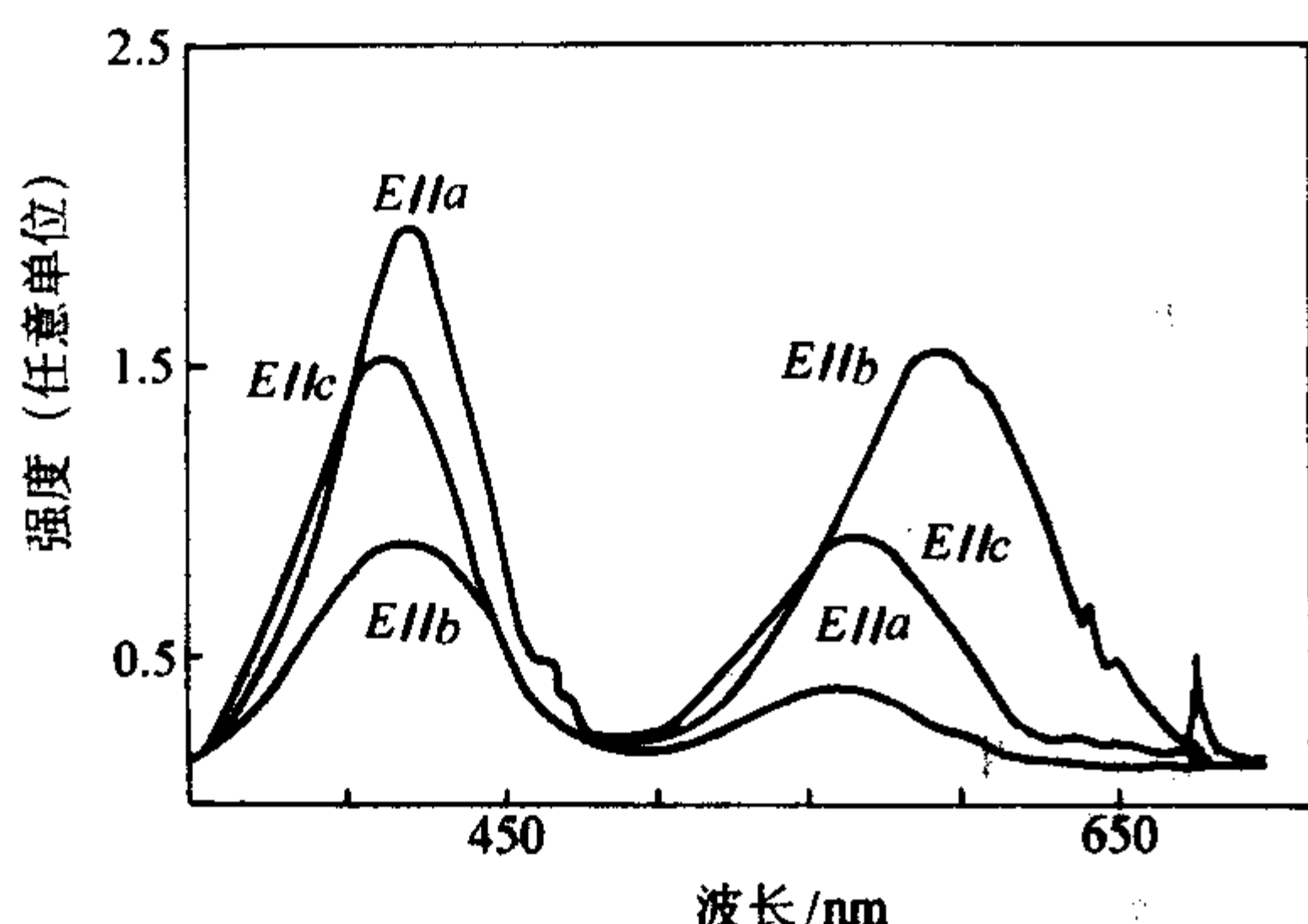
|  |  |
|--|--|
| 激光波长/nm  | 700~818  |
| 受激发射截面/cm <sup>2</sup>                                   | $1.0 \times 10^{-20}$                              |
| 自发发射寿命/ $\mu\text{s}$                                    | 260 ( $T = 298\text{ K}$ )                         |
| 荧光线条宽/ $10^{-10}\text{ m}$                               | 1 000  |
| 1%增益的粒子反转数/cm <sup>-3</sup>                              | $(2 \sim 10) \times 10^{17}$                       |
| 1%增益的储能量/J·cm <sup>-3</sup>                              | 0.05~0.26  |
| 储能为 1 J/cm <sup>3</sup> 的增益系数/cm <sup>-1</sup>           | 0.038~0.19   |
| 折射率 (750 nm)   | $E//a$ 1.736 7<br>$E//b$ 1.742 1<br>$E//c$ 1.734 6 |
| 热膨胀系数/ $10^{-6}\text{ K}^{-1}$                           | $//a$ 5.9<br>$//b$ 6.1<br>$//c$ 6.7                |
| 热导率/ $\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ | 0.23   |
| 熔点/℃   | 1 870  |
| 硬度/ $10\text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$                   | 2 000  |

图 11.3-24 是 BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Cr<sup>3+</sup> 的荧光谱。BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Cr<sup>3+</sup> 同时兼具三能级和四能级两种作用方式。当以三能级工作时, 具有和红宝石相似的激光作用, 室温时能够发射波长为 680.4 nm 的激光 (荧光谱中的窄带)。而以四能级工作时, 能产生 701~794 nm 的可调谐激光 (荧光谱中的宽带)。因此, 其荧光谱是由窄带和宽带组成。图 11.3-25 是 BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Cr<sup>3+</sup> 四能级工作简图。<sup>4</sup>A<sub>2</sub> 为基态, <sup>4</sup>T<sub>2</sub> 和 <sup>2</sup>E 可理解为处于热平衡的组合能级, 是吸收态连续区。由于 <sup>4</sup>T<sub>2</sub> 荧光寿命 6.6  $\mu\text{s}$  比 <sup>2</sup>E 1.2 ms 低的多, 因此振动电子的跃迁发生在 <sup>4</sup>T<sub>2</sub> 和 <sup>4</sup>A<sub>2</sub> 以上的一系列连续振动能级之间。可以产生波长为 701~794 nm 的不同激光。将 <sup>4</sup>T<sub>2</sub> 和 <sup>2</sup>E 看成组合能级是因为两个能级间存在耦合。当温度升高, <sup>4</sup>T<sub>2</sub> 上的粒子数增加, 发光带的发射截面增大, 与调谐有关的宽带发光反而会增强。与别的激光器不同, 绿宝石不仅不需要冷却, 在使用时还应适当的加温。

图 11.3-26 是绿宝石的室温吸收谱。吸收带与红宝石非常接近, 在 380~630 nm 之间, 吸收峰出现在 410 nm 和 590 nm。Cr<sup>4+</sup>: YSO 是绿宝石激光器最好的被动 Q 开关, 不适合发射波长在近红外的 Nd:YAG 激光器直接泵浦, 680 nm 直接泵浦的全固态激光器研究已有报道。

紫翠绿宝石有良好高温性能, 使用时温度一般控制在 75~200℃, 视储能和提取能量的需要而定, 适于高重复频率的脉冲工作, 可由波长 380~630 nm 的 LD 和激光泵浦, 能以连续、脉冲、调 Q、锁模等多种方式工作。



图 11.3-24 室温下  $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  荧光谱图 11.3-25  $\text{Cr}^{3+}$  在  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$  中的能级简图图 11.3-26 室温下  $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  的吸收谱

## 9 激光自倍频晶体

在现代信息社会中,全固态激光器从科学研究到工业生产,从军用到民用,应用范围广泛。其中红绿蓝可见光激光器在光信息存储和传输、光盘技术、激光打印、彩色复印等领域,起着十分重要的作用,是目前光电子技术的热点。由于固体激光器产生的激光的波长大多处于红外区,通常人们获得蓝绿光的方式是采用非线性频率转换方法。普遍采用波长为 808 nm 的激光来泵浦与之有较好匹配的钕激光晶体,如  $\text{Nd}:\text{YAG}$ 、 $\text{Nd}:\text{YVO}_4$  等产生红外光,再利用非线性光学晶体(如  $\text{KTP}$ 、 $\text{LBO}$ 、 $\text{BBO}$ )进行倍频,转变成可见光。当前固体激光器的发展正朝着高效率、多功能、小型化的方向发展。

激光晶体和非线性光学晶体是两类不同的晶体。激光晶体是固体激光器的工作介质,是指以晶体为基质,通过分立的发光中心吸收泵浦光能量并将其转化为激光输出的发光材料;非线性光学晶体则是利用光波通过介质时极化的非线性响应对光波反作用形成在和频、差频等处谐波发生(非线性效应)的晶体材料。具有二次谐波发生(SHG)效应即倍频

效应的晶体称为倍频晶体。

随着光电子技术研究的深入,人们非常希望将一些能够产生激光跃迁的激活离子掺入非线性光学晶体中,或者发现自身具有非线性性质的激光工作物质,实现激光和非线性光学功能的复合,形成激光自倍频复合功能晶体,即自倍频晶体。它能够利用基质的非线性效应把激活离子受激辐射产生的基频光进行频率转换,直接得到倍频光。这样不仅可以扩大材料应用范围,也使设计的器件得以简化,且无需对两种晶体进行调整,从而提高晶体实用效益。

尽管这一要求看起来并不困难,只要在非线性光学晶体中掺入激活离子或者找到具有非对称中心结构的激光晶体就可以实现。但现实是,往往具有良好激光性能的晶体并不具有非线性性质,而优良的非线性光学(倍频)晶体又多不能为激活离子提供可产生激光运转的晶格位置。符合这两个条件的晶体只有很少几种,加上激光晶体和倍频晶体有实现自身功能的不同要求,要使两者很好地结合在一起,给材料的选择和自倍频的实现带来很大的限制。因此,只有少数几种晶体能够同时满足激光自倍频晶体的要求。迄今为止,能够实现激光自倍频运转的晶体材料更少。所以,探索新激光自倍频晶体,充分研究这些晶体的特性和应用,成为激光晶体研究中一个重要的方面。

1969年,美国贝尔实验室的 Johnson 等发明了第一台倍频激光器。他们在  $\text{LiNbO}_3$  中掺入  $\text{Tm}^{3+}$  激活离子,制备了激光自倍频晶体  $\text{Tm}:\text{LiNbO}_3$ ,首次实现了  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$  跃迁的  $1853.2\text{ nm} \rightarrow 926.6\text{ nm}$  的自倍频激光运转,从此开始了激光自倍频的研究。其后,在  $\text{LiNbO}_3$  中掺入钕,用氙灯泵浦实现了自倍频运转,掺钕的自倍频晶体引起人们重视。但是  $\text{Nd}:\text{LiNbO}_3$  这一类晶体抗光伤阈值和效率都较低,影响了这一晶体的进一步的研究和应用。20世纪80年代以后,高抗光损伤的掺杂  $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$  晶体研制成功,重新激起人们对这一多功能晶体研究的兴趣,通过双掺  $\text{Mg}:\text{Nd}:\text{LiNbO}_3$  晶体实现了自倍频效应。1986年, T.Y.Fan 等人在  $\text{Nd}:\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$  晶体中首次实现了连续的自倍频绿光激光运转,输出的绿光超过 1 mW。遗憾的是,由于  $\text{LiNbO}_3$  晶体中光折变效应的存在以及二次谐波的输出功率很低等原因影响了它的实际应用。

1981年,前苏联科学家研制成功了  $\text{Nd}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  (NYAB) 晶体,并用闪光灯泵浦获得了 1320 nm 到 660 nm 自倍频激光运转。但是,他们认为该晶体在倍频输出波段(532 nm)附近存在着一个吸收峰,从  $1.06\text{ }\mu\text{m}$  倍频为 532 nm 的自倍频激光运转难以实现。1986年,陆宝生等通过调整  $\text{Nd}^{3+}/\text{Y}^{3+}$  的摩尔比,在国际上首次实现了从  $1.06\text{ }\mu\text{m} \rightarrow 0.53\text{ }\mu\text{m}$  的激光自倍频效应。80年代后期,半导体激光器(Laser diode, LD)的快速发展,全固态激光器的研究成为光学领域的一个热点,对激光晶体和激光自倍频晶体的研究也日益为人们重视。1990年, NYAB 晶体作为自倍频材料在激光二极管泵浦的固体激光器中获得应用。到目前为止, LD 泵浦的 NYAB 晶体已成功实现了连续和调 Q 自倍频运转。LD 泵浦 NYAB 激光器在泵浦功率为 1.6 W 时可以获得 225 mW 的自倍频绿光输出;在采用钛宝石激光器作为泵浦源时,泵浦功率为 2.2 W 可以获得 450 mW 的绿光。NYAB 晶体的不足之处是不易获得高光学质量的单晶,这主要是因为 NYAB 并非 NAB 与 YAB 晶体的均匀固溶体,组成其混晶的这两种基质晶体的结构不同, NAB 是单斜晶系,而 YAB 为三方晶系。这就造成 NYAB 晶体中有很多结构缺陷,如 NAB 晶体镶嵌、孪晶及生长条纹等。另外, NYAB 晶体在 530 nm 倍频光处有较强的吸收,对自倍频绿光输出不利。这使得 NYAB 自倍频激光器的批量生产及实用化的进程受到阻碍。



1992年以来,另一类新的非线性光学晶体和自倍频晶体引起了人们的重视。1992年 Norrestan 等人报道了稀土钙氧硼酸盐  $\text{ReCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$  ( $\text{Re} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Y}$ ) 的合成和  $\text{SmCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$  晶体的结构;1996年法国科学家 Aka 等人报道了  $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$  ( $\text{GdCOB}$ ) 晶体的生长及其表征;1997年日本科学家 Iwai 等人报道了  $\text{GdCOB}$  和  $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$  ( $\text{YCOB}$ ) 作为新的非线性光学晶体的生长及其表征;Mougel 等详细报道了  $\text{Nd}:\text{GdCOB}$  晶体红外激光及激光自倍频运转;1998年 Jong 等人简要报道了掺杂  $\text{YCOB}$  晶体生长及若干性质;Vivien 等人报道了  $\text{Nd}:\text{GdCOB}$  晶体激光非线性测试结果;美国 Bruce 研究组也在这类晶体的生长和性质研究方面做了许多工作。C.Q.Wang 等研究了  $\text{Nd}:\text{GdCOB}$  的泵浦转换效率,测量了不同匹配方向的二次谐波发生和自倍频效应,采用凹凹激光腔,在 1 560 mW 的钛蓝宝石激光器泵浦功率下,得到 225 mW 的自倍频绿光输出。虽然这类晶体具有易生长、物理化学性能稳定等特点,但此类晶体激光发射截面小、热导率低等原因而决定了其应用局限于小功率自倍频激光器。

在 NYAB 体系中,还有人研究过其他基质晶体,如  $\text{Nd}:\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $\text{NGAB}$ ) 晶体的生长及其光谱性质,但  $\text{NGAB}$  晶体与  $\text{NYAB}$  晶体极其相似,而自倍频性质还不如  $\text{NYAB}$ 。也有人研究过  $\text{YAB}$  晶体的双掺和敏化,如  $\text{Cr}, \text{Nd}:\text{YAB}$  和  $\text{Nd}:\text{Lu}:\text{YAB}$  等,均未获得超过  $\text{NYAB}$  的结果。除此以外,还曾尝试过在优良的非线性光学晶体如磷酸钛氧钾 ( $\text{KTP}$ )、三硼酸锂 ( $\text{LBO}$ )、偏硼酸钡 ( $\beta\text{-BBO}$ ) 等内掺入稀土离子或过渡金属元素,迄今为止,尚未有成功实现这一类晶体激光自倍频运转的报道。

表 11.3-15 总结了近年来研究较多的以  $\text{Nd}^{3+}$  为激活离子的激光自倍频晶体的自倍频激光输出情况。从表中我们可以看出,最高的自倍频输出是由钛宝石泵浦  $\text{Nd}:\text{YAB}$  晶体实现的,最大激光输出为 450 mW。

表 11.3-15 实现自倍频输出的  $\text{Nd}^{3+}$  掺杂的激光晶体

| 晶体                            | 输入功率/mW | 输出功率/mW | 泵浦    |
|-------------------------------|---------|---------|-------|
| $\text{LN}:\text{MgO}$ 10 mm  | 215     | 1       | D     |
| $\text{NYAB}$ 6 mm            | 870     | 10      | D/CW  |
| $\text{NYAB}$ 5 mm            | 280     | 3       | D/CW  |
| $\text{NYAB}$ 5 mm            | 1 600   | 225     | D/CW  |
| $\text{NYAB}$ 5 mm            | 2 200   | 450     | TS/CW |
| $\text{LBO}$ 4 mm             | 600     | 0.09    | TS/CW |
| $\text{NdLu}:\text{YAB}$ 3 mm | 880     | 24      | D/CW  |
| $\text{BNN}$ 4 mm             | 270     | 46      | TS/CW |
| $\text{YCOB}$ 5 mm            | 900     | 62      | D/CW  |
| $\text{GdCOB}$ 7 mm           | 1 600   | 192     | TS/CW |
| $\text{GdCOB}$ 8 mm           | 1 250   | 115     | D/CW  |

近年来,由于高效能的二极管 ( $\text{InGaAs}$ ; 波长 900 ~ 1 000 nm) 的发展,可以有效地泵浦  $\text{Yb}^{3+}$  离子,因而掺  $\text{Yb}^{3+}$  离子的激光材料引起了人们的浓厚的兴趣,尤其是随着激光二极管作为惯性约束核聚变择优泵浦源的出现和掺  $\text{Yb}^{3+}$  离子的激光材料在通信、军事上的应用潜力,更将掺  $\text{Yb}^{3+}$  离子的激光晶体的研究推向了高潮。许多国际著名的研究机构,如美国的利夫莫尔国家实验室、林肯实验室、日本的大阪大学等相继开展了掺  $\text{Yb}^{3+}$  离子的激光晶体的研究,将其视为发展高效率、高功率固体激光器的一个主要途径。

$\text{Yb}^{3+}$  离子在稀土激活离子中有显著特点,其能级结构简

单,只有一个基态  $^2F_{5/2}$  和一个  $^2F_{7/2}$  激发态。只存在一个  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  的跃迁通道,可以准三能级的形式实现激光运转。其吸收谱和荧光谱都非常简单。一般而言,由于稀土离子中 5s 和 5p 外层电子对于 4f 层电子良好的屏蔽作用,晶格场对稀土离子影响较小,不同介质中稀土离子光谱与自由离子的光谱较为近似。 $\text{Yb}^{3+}$  仅在 980 nm 附近有一较宽的吸收带。这一吸收带与  $\text{InGaAs}$  制作 LD 的发射波长匹配。因此可以用  $\text{InGaAs}$  制作的半导体激光器来泵浦。 $\text{Yb}^{3+}$  的能级结构简单,不存在相邻近的更高能级,没有上转换或其他高激发态吸收。晶体的浓度淬灭小,可以在较小体积的晶体内,掺入较高浓度的激活离子。此外,由于泵浦和激光光子之间作用量子缺陷小而热效应低,量子效率高,无可见区吸收。因此  $\text{Yb}^{3+}$  近来成为一种倍受重视的激活离子。在过去 10 年中, $\text{Yb}^{3+}$  激光输出成指数增加, Livermore 实验室于 1998 年实现了 43 W 输出。2000 年又将输出增大到 1.08 kW;对于自倍频晶体有报道在  $\text{Yb}:\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$  中实现了 60 mW 绿光输出。

山东大学从 1998 年就开始了对  $\text{Yb}$  自倍频晶体的研究,并取得了初步成果。在此基础上,对  $\text{Re}:\text{YAB}$  晶体进行了系统研究,并初步探讨了其应用前景。生长了大尺寸  $\text{Yb}:\text{YAB}$  晶体(见图 11.3-27)以及其他稀土离子掺杂,包括  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  离子掺杂的  $\text{YAB}$  晶体;研究了  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}:\text{YAB}$  晶体的热学和光学特性;和澳大利亚同行合作,实现了  $\text{Yb}:\text{YAB}$  晶体红外激光调谐输出、可见激光调谐输出和 fs 脉冲激光输出。用光纤耦合  $\text{InGaAs}$  二极管激光器作为泵浦源,采用  $3 \times 3 \times 3$  mm 的  $\text{Yb}:\text{YAB}$  晶体,获得了 4 W 的波长为 1 040 nm 的基频光激光输出,斜效率为 48%。当入射光泵浦能量为 11 W 时,可以获得 1.1 W 的连续绿光输出,斜效率为 15%,光光转换效率为 10%。同时, $\text{Yb}:\text{YAB}$  可以在很宽的范围内可调谐,利用其自倍频特点,获得了 22 mW 的 1 135 nm 的基频激光输出,斜效率为 3.8%。使用同样的实验装置,获得了约 1 mW 的 568 nm 的自倍频黄色激光输出。

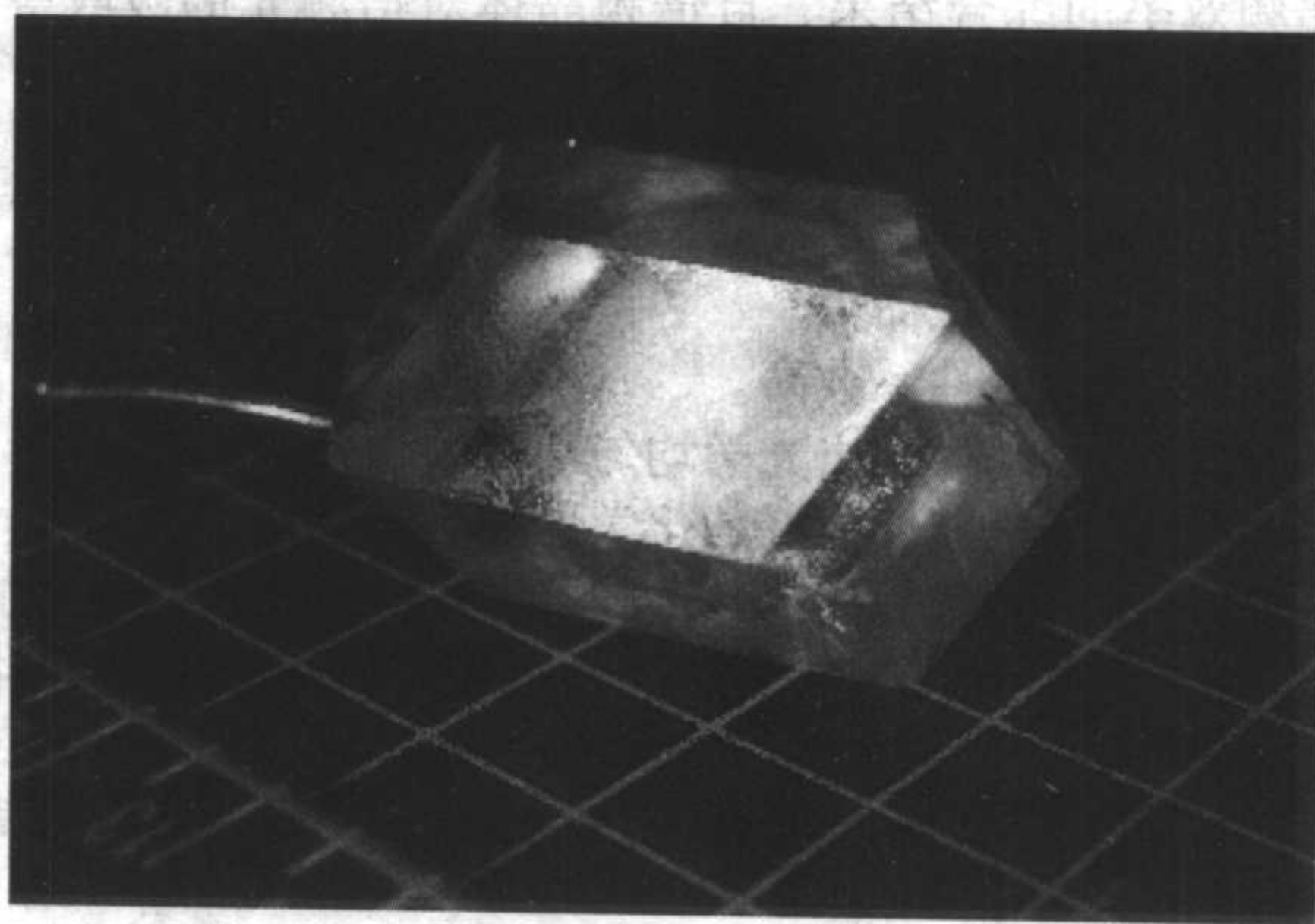


图 11.3-27 激光自倍频晶体  $\text{Yb}:\text{YAB}$

稀土掺杂的  $\text{RCOB}$  系列自倍频晶体是最近几年来发现一类自倍频材料。其中  $\text{Yb}:\text{GdCOB}$  和  $\text{Yb}:\text{YCOB}$  晶体(见图 11.3-28)是近年来研究较热的自倍频晶体材料。目前,采用 LD 泵浦  $\text{Yb}:\text{YCOB}$  晶体,获得了 446.4 mW 的最大基频光激光输出功率,斜效率达到 73%,转换效率为 58.7%,并发现有相当强的自倍频绿光,但是研究人员认为在宽光谱范围内难以实现相位匹配是它产生有效自倍频的一个障碍。对于  $\text{Yb}:\text{GdCaO}(\text{BO}_3)_4$  以  $\text{InGaAs}$  二极管作泵浦源,在最佳倍频方向上,得到了 15% ~ 23% 的斜效率,并且实现了自倍频运转,但自倍频效率较低。

目前对其光谱和激光性能进行了较全面研究的具有潜在自倍频效应的晶体还有  $\text{LCB}(\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19})$  晶体和  $\text{Yb}:\text{Ba}$



CaBO<sub>3</sub>F 晶体。LCB 晶体的倍频效应是 KDP 晶体  $d_{\text{eff}}$  的 2~3 倍, 晶体较易生长; Yb:BaCaBO<sub>3</sub>F 属于非对称中心的六方晶系, 用钛宝石激光器泵浦该晶体, 获得了 140 mW 的激光输出, 斜效率为 38%。目前尚未有关于自倍频性质的报道。



图 11.3-28 各种掺杂的 YCOB 晶体

表 11.3-16 总结了近年来研究较多的 Yb<sup>3+</sup> 掺杂的自倍频晶体的激光输出特性。其中只有以钛宝石激光器泵浦的 Yb:MgO:LiNbO<sub>3</sub> 晶体获得了 60 mW 自倍频绿光输出。

表 11.3-16 Yb 掺杂的自倍频激光晶体

| 晶体                        | 输入功率/mW | 输出功率/mW | 泵浦 |
|---------------------------|---------|---------|----|
| Yb:YCOB                   | 760     | < 1     | TS |
| Yb:GdC OB                 | 1 600   | < 1     | LD |
| Yb:MgO:LiNbO <sub>3</sub> | 754     | 60      | TS |
| Yb:BaCaB OnF              | —       | —       | —  |

综上所述, 自倍频晶体选择时必须兼顾到基频增益和倍频效率的综合结果、自倍频晶体对倍频光的吸收等问题。所以综合考虑对激光基质和非线性晶体的基本要求, 理想的自倍频材料应同时满足以下条件。

- 1) 对倍频光吸收低。
- 2) 受激发射截面大。
- 3) 有效非线性系数高。
- 4) 能较易地生长出光学均匀性好的大尺寸晶体。
- 5) 晶体的机械性能好、化学性能稳定。
- 6) 激活离子最好为晶体本身组成之一, 或以取代的方式进入基质晶体的晶格位置, 这样既可以保持晶体的光学均匀性, 又可以提高掺入激活离子的浓度。
- 7) 激活离子进入晶格后不会改变原有基质晶体的结构特点。
- 8) 激活离子对基质晶体的要求是其阳离子与激活离子半径、电负性接近, 价态尽可能相同, 物理化学性能稳定;
- 9) 基质晶体的对称性不应太低, 以便有利于激光基频光在位相匹配方向上实现自倍频效应, 同时也有利于晶体加工。

## 10 激光晶体的制备

目前全固态激光器常用的激光晶体, 绝大部分都属于无机的氧化物晶体, 熔点都比较高, 要用特制的晶体生长炉在高温下制备。

高温下生长激光晶体一般常用的方法是提拉法, 又称丘克拉斯基技术 (Czochralski)。该方法能在较短的时间里生长出高光学质量的大单晶。晶体生长过程可通过晶体生长炉特设的窗口进行观察, 从而对晶体的生长速度和直径大小进行

实时控制。图 11.3-29 示出一台提拉炉的基本结构。要生长的材料在坩埚里熔化, 化合均匀后, 缓慢地降下籽晶 (以避免热冲击), 让其与熔体液面接触。通过温度控制器调整炉内温度, 使与籽晶接触的熔体在籽晶上外延生长。晶体开始生长后要进行“缩颈”, 即把晶体直径尽可能的缩小 (取决于能负担所要生长的晶体质量)。可用增加提拉速度或稍微升高熔体的温度来达到。当晶体长出一段明显变细的长度之后, 再让正在生长的晶体增大直径 (这一过程可重复几次), 如图 11.3-30 中所示的那些非轴向位错都将逐步被排除, 从而提高生成态晶体的光学质量。

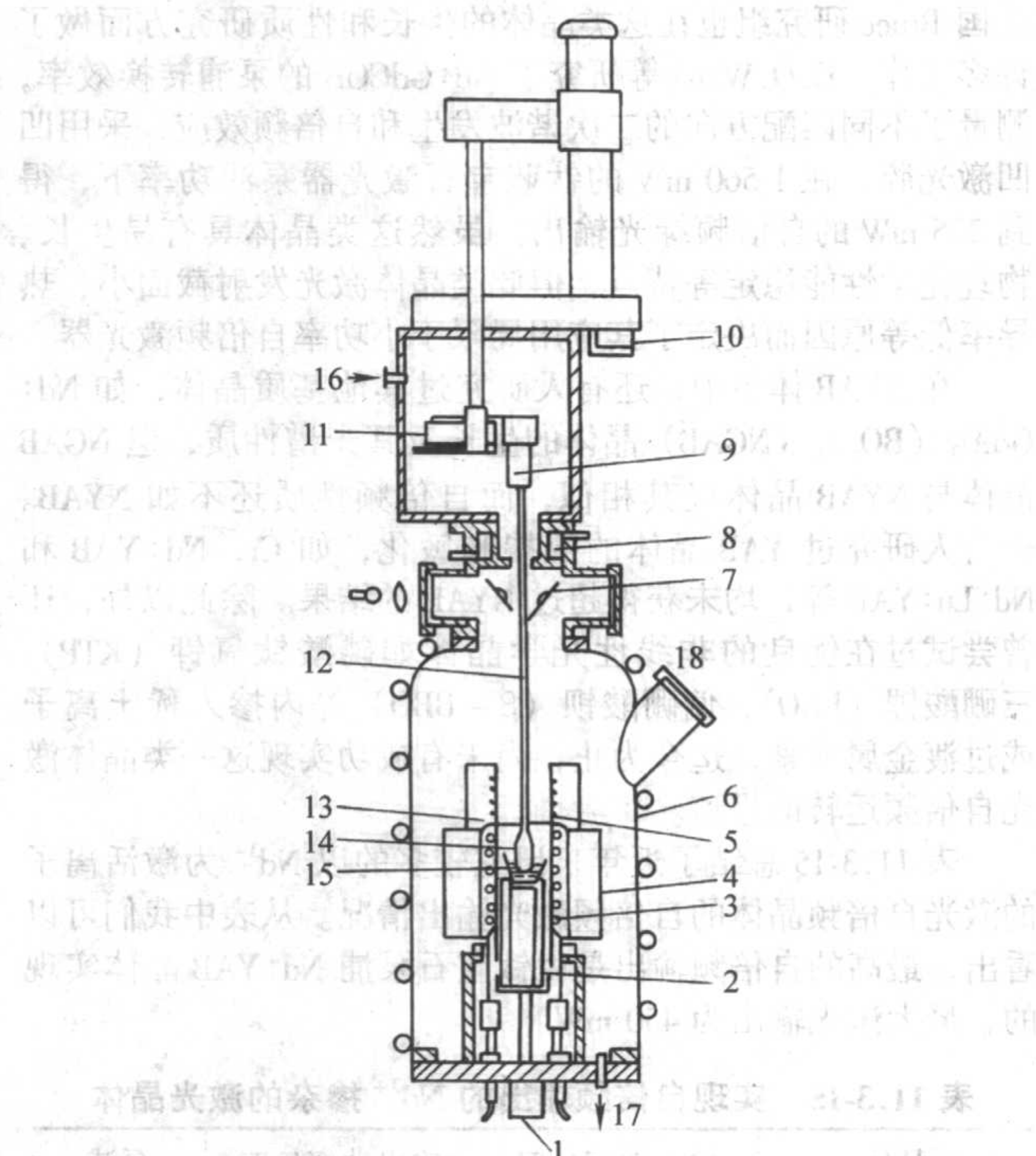


图 11.3-29 高温晶体提拉炉

- 1—旋转坩埚的直流电机; 2—坩埚托 (陶瓷管内装 ZrO<sub>2</sub> 耐火材料); 3—射频加热圈; 4—绝缘层 (ZrO<sub>2</sub>); 5—后加热器; 6—不锈钢水冷炉壳; 7—上视镜; 8—水冷套; 9—直流旋转电机; 10—用于提拉的直流电机; 11—Mettler PE 600 电子秤; 12—陶瓷籽晶杆; 13—陶瓷隔板; 14—激光晶体; 15—熔体; 16—进气口; 17—出气口; 18—下视窗

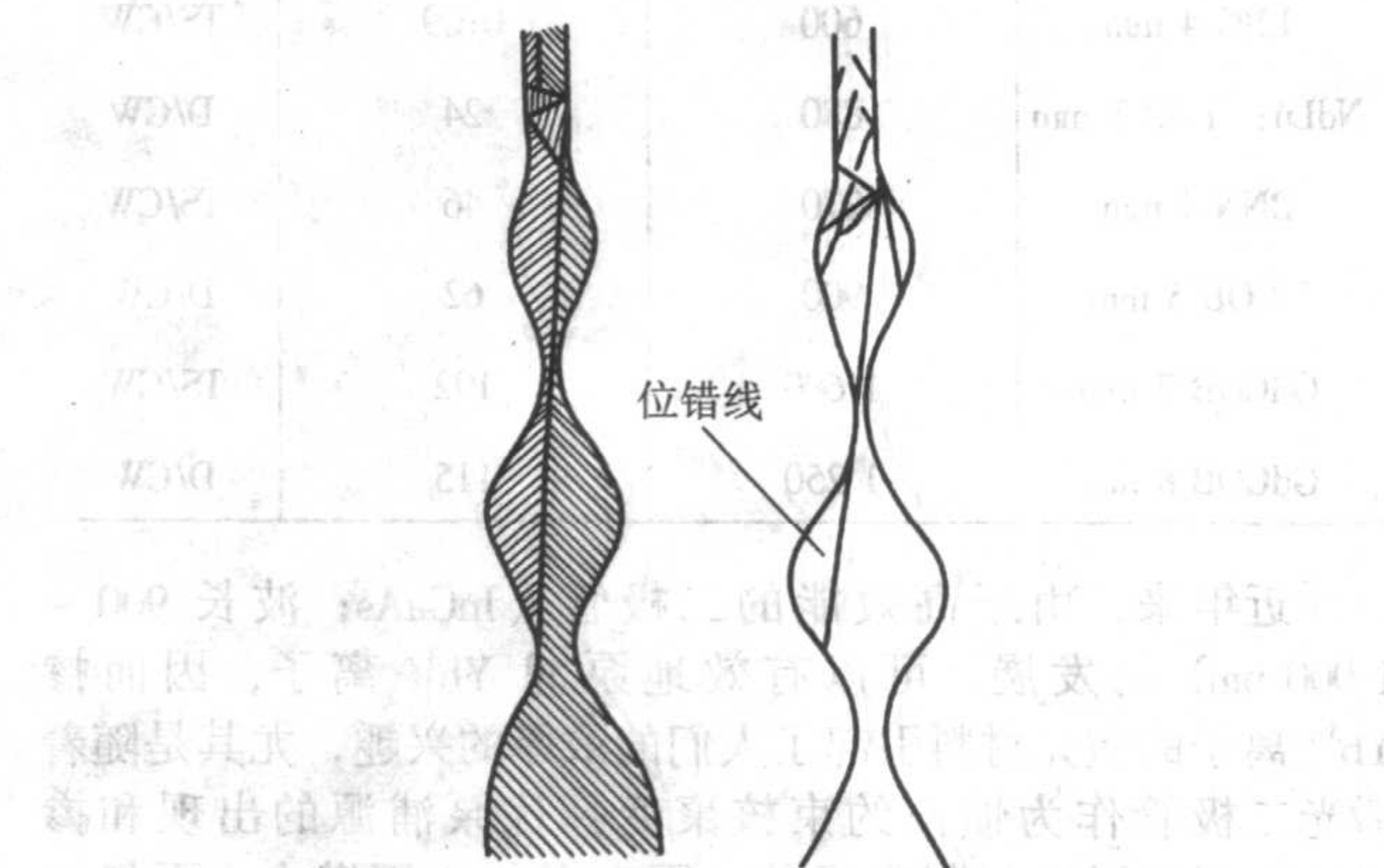


图 11.3-30 在晶体正式提拉前进行“颈缩”

溶液之所以能够结晶, 是因为固液界面 (即籽晶与熔体) 之间有温度梯度。一般说来, 为了获得高质量的单晶, 固液界面的温度梯度不宜过大, 提拉速度不宜过快。但在生



长掺杂晶体时(绝大多数激光晶体都需要掺入激活离子,都属于这种过程),情况要复杂得多,特别是当杂质在熔体中的分凝系数  $K$  小于 1 时,进入生成态晶体中的杂质少于熔体中的杂质,故该杂质会连续地在固液界面处排入熔体,使得分界面处熔体中的杂质浓度增高,造成分界面的形状从平面形变成由一些低指数面构成的网络结构,即所谓“组分过冷”。杂质在这些网络中的分布不均匀,结果是使生成态晶体的光学质量变差,所以在生长掺杂激光晶体时,为了避免组分过冷,固液界面的温度梯度不能过分平坦。

用于提拉法生长晶体使用的坩埚材料应满足如下条件。

- 1) 坩埚材料不熔或仅仅微熔于熔体。
- 2) 必须尽可能地不含能传输到熔体中去的杂质。
- 3) 必须容易清洗,因而任何表面杂质都能除掉。
- 4) 在正常使用条件下,坩埚必须具有高强度和物理稳定性。
- 5) 必须具有低的孔隙率有利于排气。
- 6) 必须易于加工或制成所需的坩埚形状。

对于提拉法生长激光晶体,经常使用的坩埚材料是钽金。钽的熔点为  $2454^{\circ}\text{C}$ ,高于绝大部分全固态激光器用激光晶体的熔点;钽金的物理化学性质十分稳定,高温下不与大多数氧化物晶体的溶液起反应,生成其他化合物;钽金的纯度可以作到高于 4N,密实,易于加工。但钽金在高温下会与氧起反应,故提拉法生长激光晶体时,一般都要在炉膛内充入惰性气体,如氩、氮、氢、氦等。气体可以用多种方法提纯,例如:使氩气或氦气通过  $850^{\circ}\text{C}$  的钛,可以除去其中所含的氧、氮、一氧化碳、二氧化碳等气体;让氩气在  $300\sim 400^{\circ}\text{C}$  的钨上扩散通过,可以提纯氩;用冷阱、分子筛、五氧化二磷、氯化钙或硅胶能除去水蒸气。

固液界面的形状是决定拉晶质量的重要参数。最好的晶体通常是以平面生长的,因为弯曲的界面会引起晶体径向杂质分布不均匀。如果界面凸进熔体,有可能使一些低指数面平行于一部分凝固等温线,并形成小晶面(可通过提高转速来克服)。炉内的气压和晶体的长度也会影响界面的形状,如果升高气压和增加晶体长度,界面将变得稍许凹向熔体,而凹界面的生长很容易形成包裹体。

转速除了改变界面的形状外,还会改变熔体中的液流流动路径,从而改变温度和杂质的分布。液流路径有如图 11.3-31 所示的四种主要类型。

- 1) 热对流——这种液流沿较热的坩埚壁上升,在较冷的坩埚中部下降形成循环的熔体流动,如图 11.3-31a 所示。
- 2) 强迫向外对流——由于晶体旋转产生离心力,强迫熔体向外流,坩埚底部的熔体从而上升到旋转晶体的中心,形成中心流,以补充向外流出的熔体,如图 11.3-31b 所示。
- 3) 强迫向内对流——由于坩埚的旋转,引起与热对流相同,即从坩埚壁向坩埚中心的强迫对流,如图 11.3-31c 所示。
- 4) 复合对流——液体旋转与热对流复合。在这种情况下,由于稳定的科里奥利力作用在粒子上,使其具有水平分速度,从而使热对流受到阻碍。

很明显,晶体与坩埚旋转的快慢、方向的不同配合,会使坩埚内的熔体产生不同的流动方式。在某些配合下,熔体的某一区域会相对停滞,不发生混合流动。这些所谓的表面停滞区域,能包住大量熔体,通常称为泰勒-普洛德曼液胞。在图 11.3-31 的九个分图中,有六个画有虚线,这些虚线就表示出液胞的边界。虚线以外的熔体经受着固体一样的转动,其流动路径只受对流的轻微扰动。晶体在生长时,在液胞里面和外面的杂质浓度可能不同,从而会引起生成态晶体中的杂质分布不均匀。对于这种情况可用时转时停或周期地

反相转动的办法来改善。

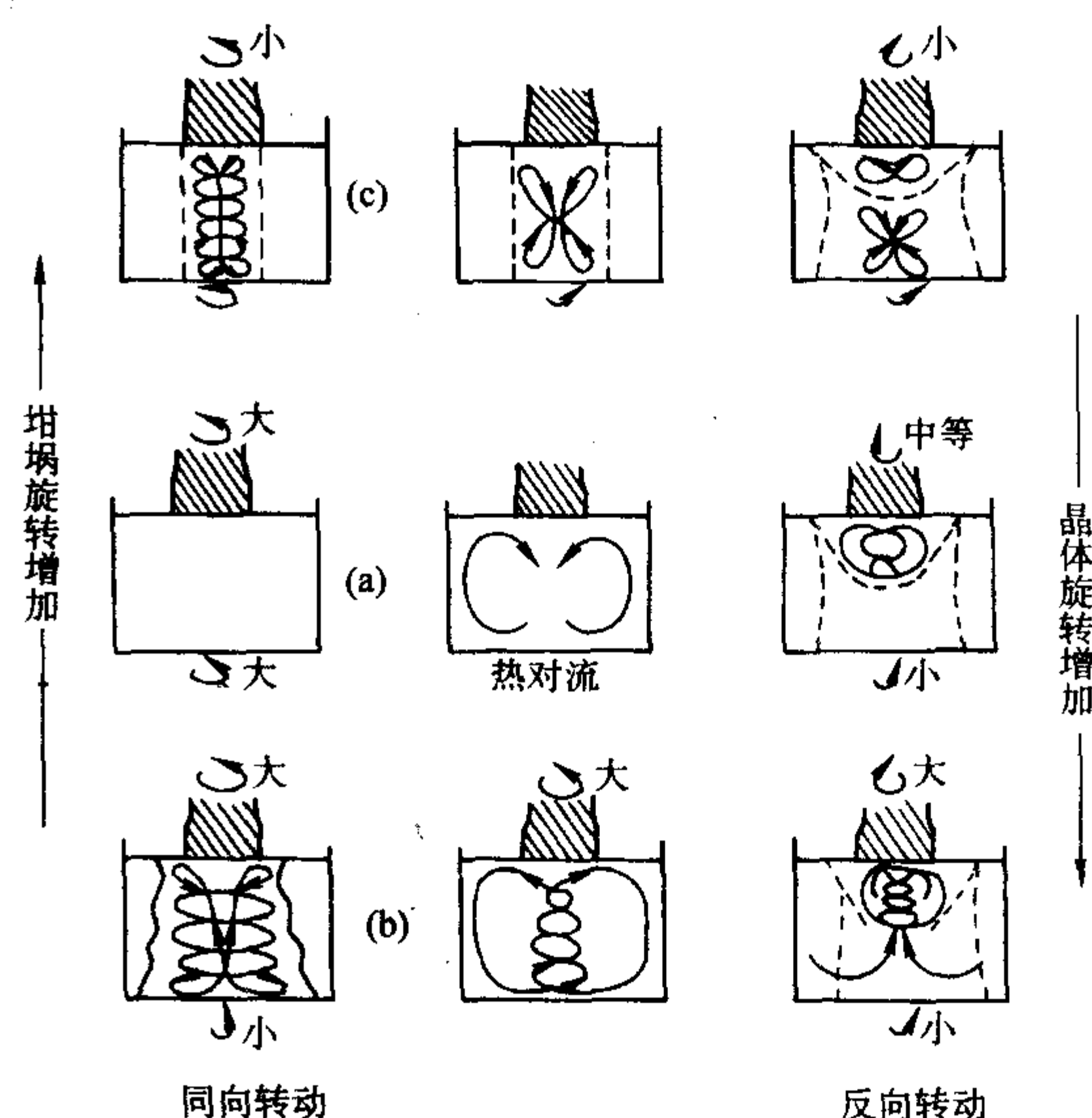


图 11.3-31 晶体和坩埚的不同转速引起的液流流动类型

当然,影响激光晶体中的激活离子分布的因素很多,例如:激活离子的分凝系数、生长界面的温度梯度和晶体生长速率等。

分凝系数  $K$  是固体中杂质浓度  $c_s$  与熔体中杂质浓度  $c_m$  之比:  $K = c_s/c_m$ 。当  $K < 1$  时,即晶体中的杂质浓度小于熔体的中杂质浓度时(现在已知的激光晶体都属于这种情况),随着晶体不断长大伸长,边界层的杂质浓度  $c_B$  不断增高,如图 11.3-32 所示。当晶体长得较长时,在生长着的晶体中杂质浓度的增加为

$$c_s = Kc_m (1-x)^{(K-1)} \quad (11.3-1)$$

式中,  $c_m$  是熔体中杂质的初始浓度;  $x$  是已经固化的熔体系数。

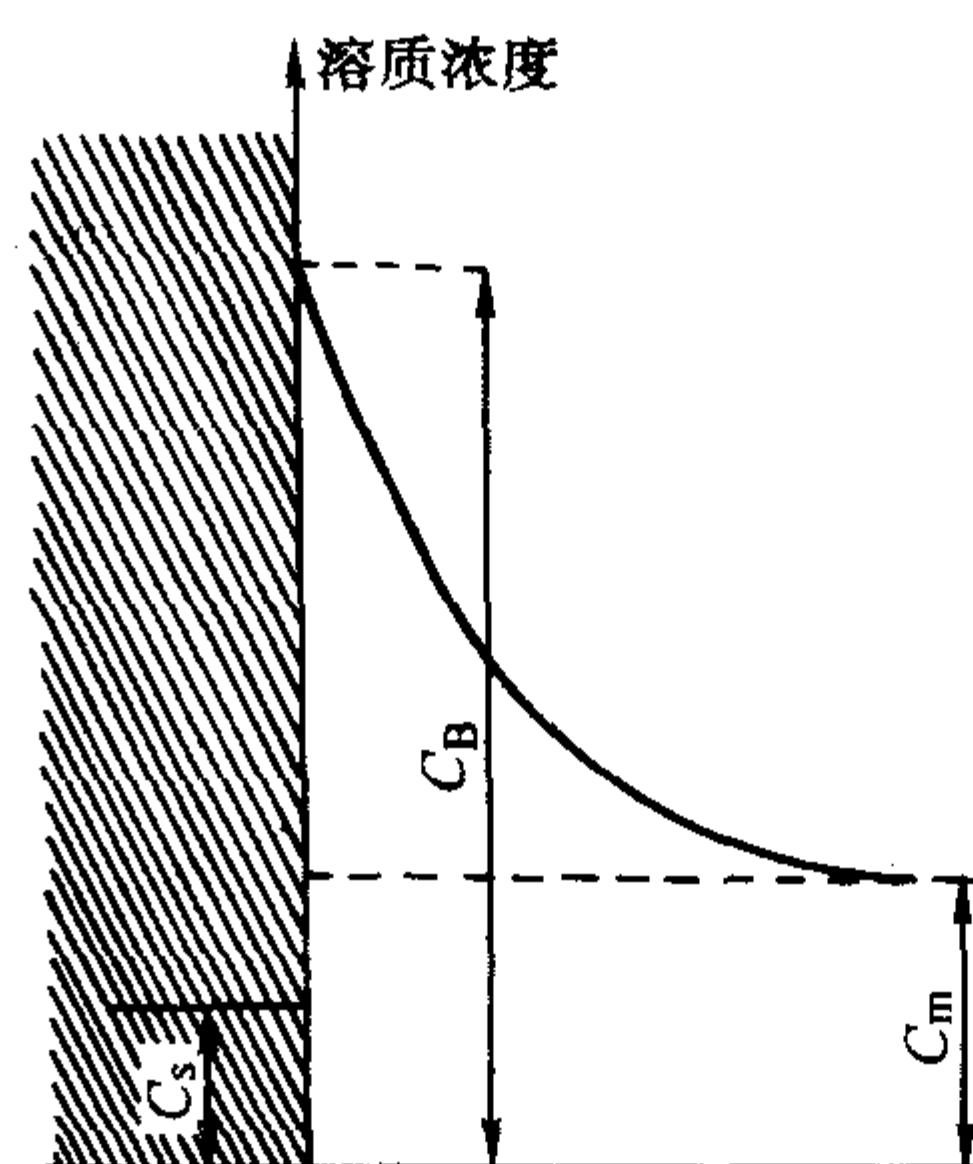


图 11.3-32 固液界面的杂质浓度

如果炉内温度不稳定,来回波动,杂质往往会以带状形式掺入晶体。在组分过冷的情况下,由于不同小晶面上杂质的分凝系数不同,因而杂质就会不均匀地分布在晶体的横截面上如图 11.3-33a 所示。

如果生长界面不是平面(见图 11.3-33b),则垂直于生长轴横截面上的不同点,将是在不同时间生长出来的,所以中心和四周的杂质不同,四周的浓度  $c_p$  和中心的浓度  $c_c$  之比



$$c_p/c_c = \{1 - f_0 \Delta t / (V_0 - f_0 t_1)\}^{(k_{\text{eff}}-1)} \quad (11.3-2)$$

式中,  $\Delta t = t_2 - t_1$ ;  $V_0$  = 初始熔体体积;  $f_0$  = 体生长速度;  $k_{\text{eff}}$  = 有效分凝系数。

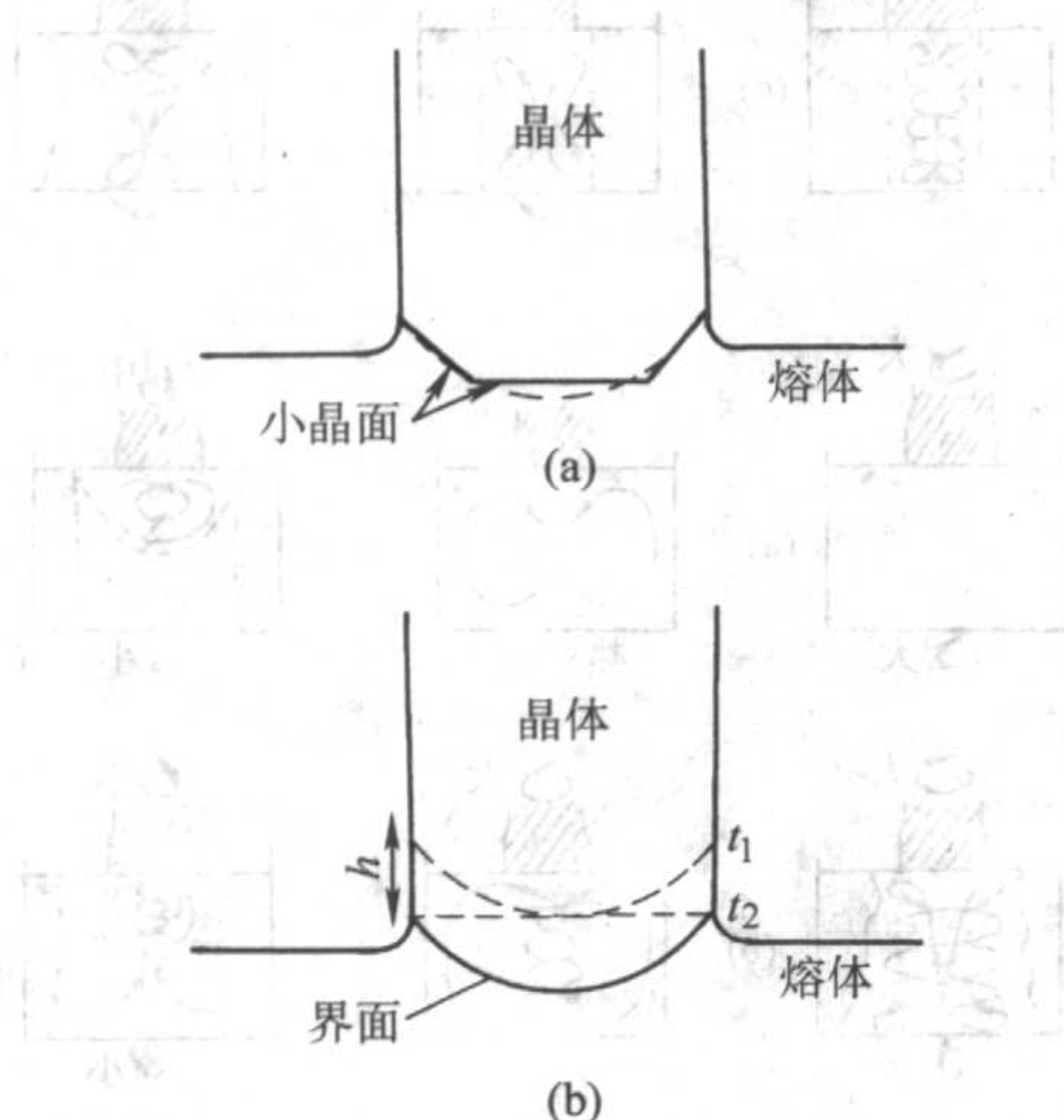


图 11.3-33 在晶体横截面上杂质分凝系数变化的情况

以上分析表明要使长出的激光晶体中激活离子的浓度分布均匀是不容易的。如果要求沿晶体的轴向具有均匀的杂质分布, 可以使用双坩埚法。限于篇幅这里就不再详细叙述, 读者可参阅有关文献。

高温下长成的激光晶体, 冷却出炉后往往会存在应力。这些应力会使晶体在进行切、磨、抛加工时引起破裂; 在各向异性的激光晶体中引起不希望有的折射率变化。解决的办法是在坩埚的上方放置一个后加热器 (用电阻或射频加热, 如图 11.3-34 所示)。后加热器可以减小熔体以上的温度梯度。生成态晶体提出液面后放置在这个部位即可得到应力较小、折射率分布均匀的激光晶体。

在提拉晶体时, 由于电网电压的起伏、环境温度的变化、气流的大小等等原因, 炉内温度总会产生波动。温度波动直接影响熔体的结晶速度。因此, 即使以匀速提拉生长晶体, 生成态晶体的直径也是忽粗忽细, 有时甚至相差十几毫米。在直径变粗的部位 (对应温度降低, 结晶速度变快的情形), 常常会发现包裹体, 降低晶体的光学质量。为了克服这一现象, 在提拉炉上安装了电子秤, 随时监控单位时间内晶体结晶引起的重量变化, 并将其转变为相应的电信号, 反

馈到加热控制线路中去对输出电压作实时的调整。这种技术可将拉晶的直径变化控制在 1 mm 以内, 大大改善了激光晶体的质量, 电子秤所监控的质量变化可以是籽晶上长出的晶体重量变化, 也可以是坩埚中熔体的质量变化 (称为下秤重)。还有通过观察窗, 监控生成态晶体与熔体接触处的固液界面在光照下产生的光圈的大小变化, 来达到等径生长的目的。图 11.3-35 为电子部 11 所用提拉法生长的 Nd:YAG 晶体及器件的照片。

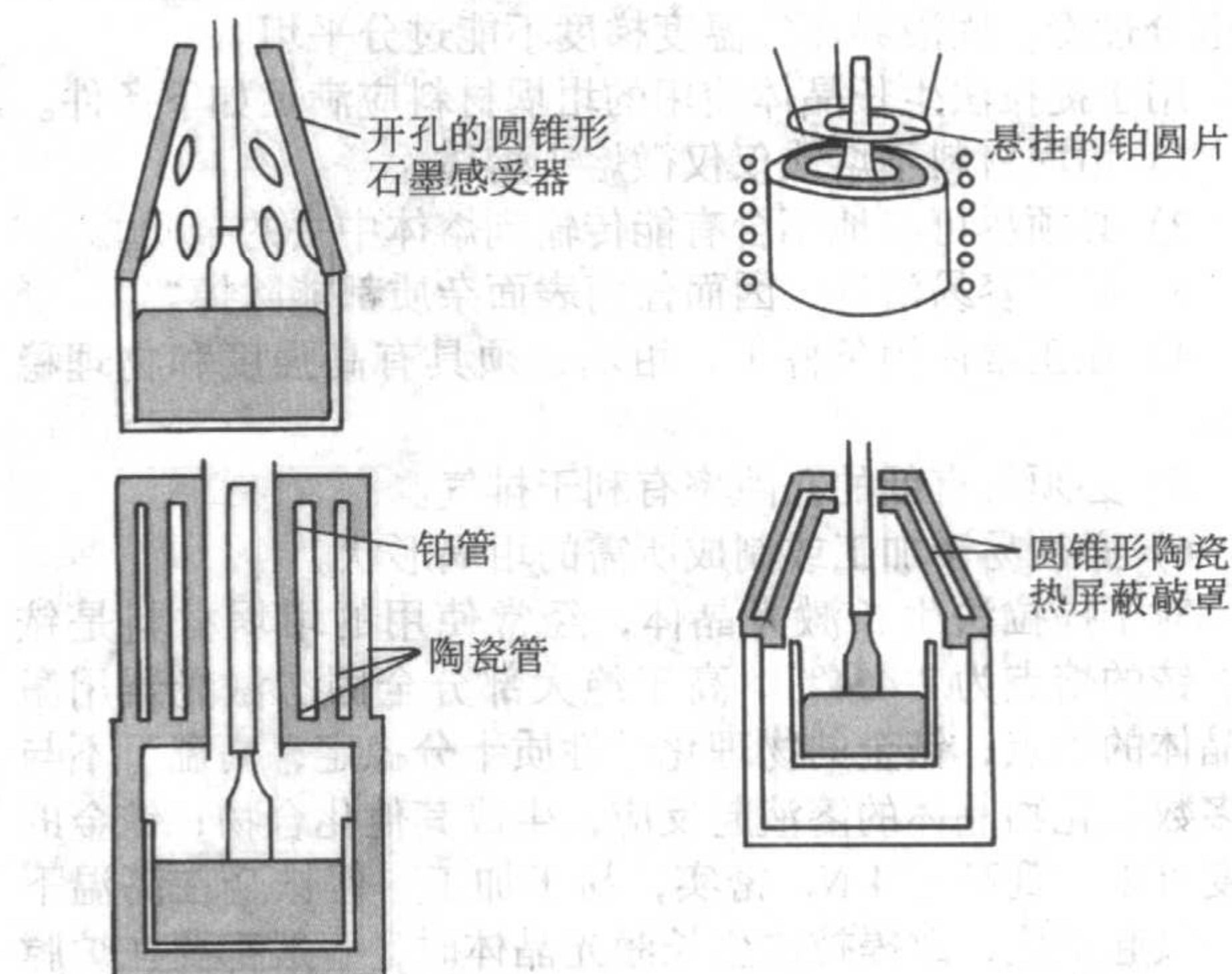


图 11.3-34 各种形式的后加热器

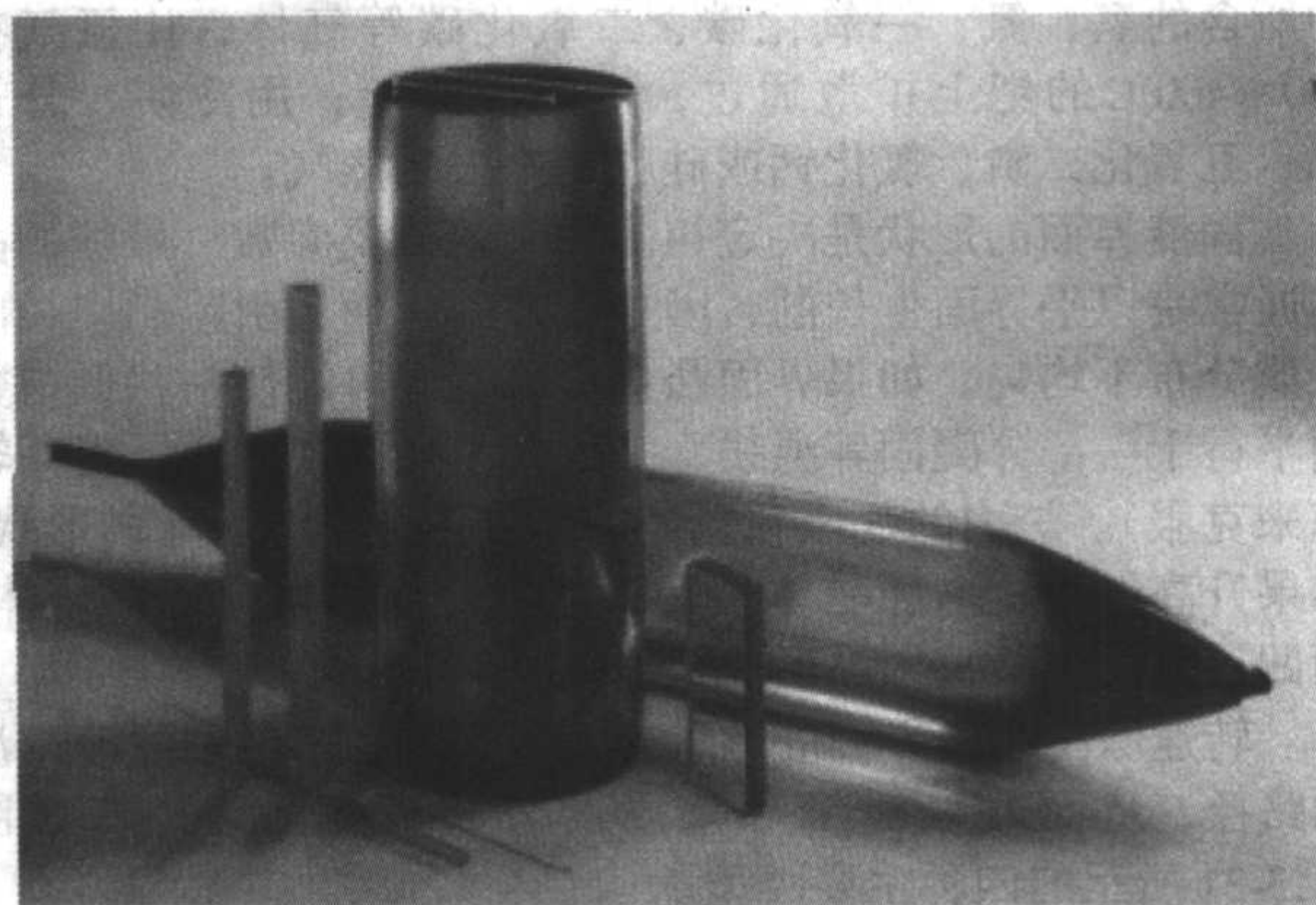


图 11.3-35 电子部 11 所用提拉法生长的 Nd:YAG 晶体及器件

编写: 承 刚 (中国科学院人工晶体研究所)

徐 军 (中国科学院上海光学精密机械研究所)

王继扬 (山东大学)

沈德忠 (中国科学院人工晶体研究所)



# 第4章 大功率半导体激光器的发展与应用

## 1 半导体激光器的发展与应用

激光器的分类方法有许多种,按产生激光的工作物质不同可分为气体激光器、固体激光器、半导体激光器、液体激光器、化学激光器、自由电子激光器等。半导体激光器是以半导体材料为工作物质的激光器,它是利用半导体材料中电子光跃迁引起光子受激辐射而产生的光振荡器和光放大器的总称。半导体激光器也称为二极管激光器、激光二极管、注入式激光器或结型激光器,它具有体积小、效率高等优点,近年来在许多领域中得到广泛应用。从采用的材料结构来说,半导体激光器的发展大致有以下几个阶段:早期的同质结激光器;实现室温连续激射的双异质结激光器;使半导体激光器性能获得极大改善的量子阱及应变量子阱激光器;以及将来可能会广泛应用的低维量子点、量子线激光器。

目前,量子阱及应变量子阱半导体激光器已取得广泛应用并且还在不断发展。与此同时,一些新型结构的激光器也在不断的研制,低维超晶格量子线、量子点激光器便是其中之一。

对体材料进行一维限制便可形成量子阱二维超晶格,电子在结平面内仍维持二维的自由运动。若对二维量子阱再作进一步的限制便可得到一维量子线(QL),量子线超晶格中运动的电子需要用两个量子数来描述。若对三维方向均作限制便可得到零维量子点(QD),量子点超晶格中运动的电子需要用三个量子数来描述,此时,电子失去经典特性,完全量子化了。随着某一维尺寸的进一步缩小,该维方向的电子运动受到限制,出现量子化,态密度更加集中。

各种结构的能态密度分别用下式表示:

$$\begin{aligned} \text{三维体材料 } \rho^{3D}(E) &\propto E^{\frac{1}{2}} && \text{抛物线分布} \\ \text{二维量子阱 } \rho^{2D}(E) &\propto \sum_q \frac{m_e}{\pi \eta^2 d_w} H(E - E_q) && \text{台阶状分布} \\ \text{一维量子线 } \rho^{1D}(E) &\propto \sum_{q,p} \frac{\sqrt{2m_e}}{\pi \eta} (E - E_q - E_p)^{-\frac{1}{2}} && \text{锯齿状分布} \\ \text{零维量子点 } \rho^0(E) &\propto \sum_{q,p,m} 2\delta(E - E_q - E_p - E_m) && \delta \text{ 函数分布} \end{aligned}$$

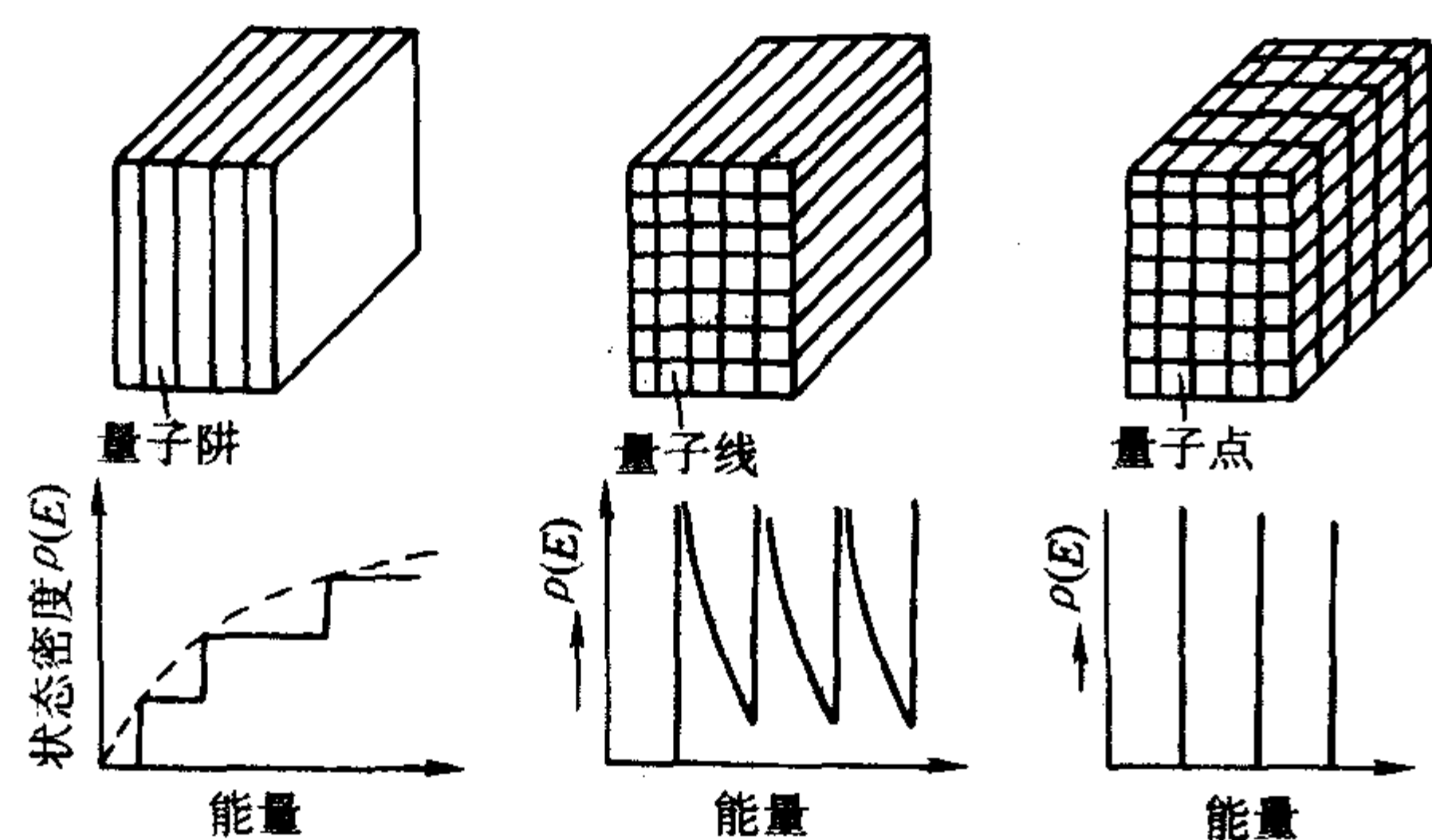


图 11.4-1 不同结构其态密度和能量分布关系

态密度对于三维情况是连续分布,二维时演变成阶梯形分布、一维时是带拖尾的尖峰,零维时的态密度分布完全是离散和不确定的。对于各种结构,其态密度和能量分布关系如图 11.4-1 所示。可见,低维超晶格更窄的态密度分布可以使半导体激光器的特性进一步提高,如增益谱更窄,微分

增益系数更大,因而预期这类结构制得的激光器有着更低的阈值电流,更好的温度特性,更窄的光谱线宽和更高的动态调制速率。由于制作这种激光器需要很复杂的工艺手段,目前,相关研究还刚刚起步,但低维量子点、量子线激光器的发展趋势是显而易见的。减少载流子一个自由度的量子阱已经使半导体激光器受益匪浅,再减少一个自由度的所谓量子线以及在三维都使电子受限的所谓量子点将会使半导体激光器的性能发生更大的改善,这已经受到了许多科研小组的关注,成为半导体光电子研究的前沿课题。

### 1.1 大功率半导体激光器单管的发展

尽管半导体激光器发展到现在已衍生出多种类型和用途,但从 20 世纪 70 年代末开始,在追求其他指标(发光波长、阈值特性、温度特性、光场特性以及器件寿命等)的同时,半导体激光器的发展主要呈现出两个方向。一类是以传递信息为目的的高速半导体激光器,主要用于光纤通信,这类激光器对功率的要求并不高,一般为几毫瓦至十几毫瓦,但模式要好,甚至要求动态单模。光纤通信领域,半导体激光器以其波长选择范围广、可直接调制、体积小、功耗小、效率高、继承性好、成本低等优点确立了不可替代的地位。另一类是以提高输出光功率为目的的功率型激光器,即大功率半导体激光器。大功率半导体激光器通常是指连续输出功率在 50 mW 以上的半导体激光器,从结构上来说一般分为单管型和列阵型两种类型。单管型的大功率半导体激光器根据应用领域的不同也发展为基模工作单管和多模工作单管,前者功率相对较小,一般几十毫瓦到几百毫瓦,后者则可以达到瓦级甚至是十瓦级的输出功率。

限制大功率半导体激光器功率提高的主要因素有两个:热饱和效应和腔面光学灾变损伤(COD)。热饱和效应是因为在高注入、大功率情况下,激光器有源区复合发光产生的热效应以及自身串联电阻所产生的欧姆热效应,使得有源区温升较高,最终降低了辐射复合效率,增加了非辐射复合和腔面处的光吸收,恶化激光器输出特性,影响器件的输出功率。这就需要通过设计激光器结构和使用高效热沉来改善器件的散热。COD 主要是高密度的光功率在解理腔面处的强烈光吸收而造成的。引起腔面 COD 的主要因素有两个:一是在应变量子阱激光器端面处,由内部的双轴压应变变为单轴压应变,产生应变部分释放,这样导致端面处的带隙减小,增加了光的吸收;另一方面半导体激光器腔面处存在表面态和界面态,这些都是非辐射复合中心,它们的存在同样会导致光吸收,增加腔面处的温升。如果温升达到半导体材料的熔点就会造成腔面的毁坏,使得激光器不能工作。COD 对器件造成的是一种不可恢复的破坏行为,虽然不能完全消除该限制,但是可以采取适当的工艺来提高器件的 COD 功率水平。迄今为止,已有多种方案来提升 COD 功率,如采用大光腔结构、锥形腔结构,带无注入区窗口结构、非吸收窗口结构、腔面钝化、腔面镀膜等。

通常大功率半导体激光器单管采用宽接触结构(也称氧化物条形结构),宽的注入区使其输出呈多模状态,这种结构可以实现超过 10 W 的输出功率,这类激光器主要用于非信息处理领域。20 世纪 70 年代,晶格匹配的 GaAs/AlGaAs 异质结分别限制结构的出现,大大降低了半导体激光器的阈值电流密度,使 100 mW 连续工作成为可能。80 年代初,MOVPE、MBE 等技术的应用,成功地实现了高质量的梯度



折射率分别限制量子阱激光器结构,使得阈值电流进一步降低,输出功率达到瓦级水平。近年来,通过器件设计,制作工艺和封装等方面的改进,大功率半导体激光器单管的输出功率可以超过10 W。图11.4-2为Muhanna等报道的970 nm大功率半导体激光器单管的 $P-I$ 输出特性曲线,其输出功率大于10 W。

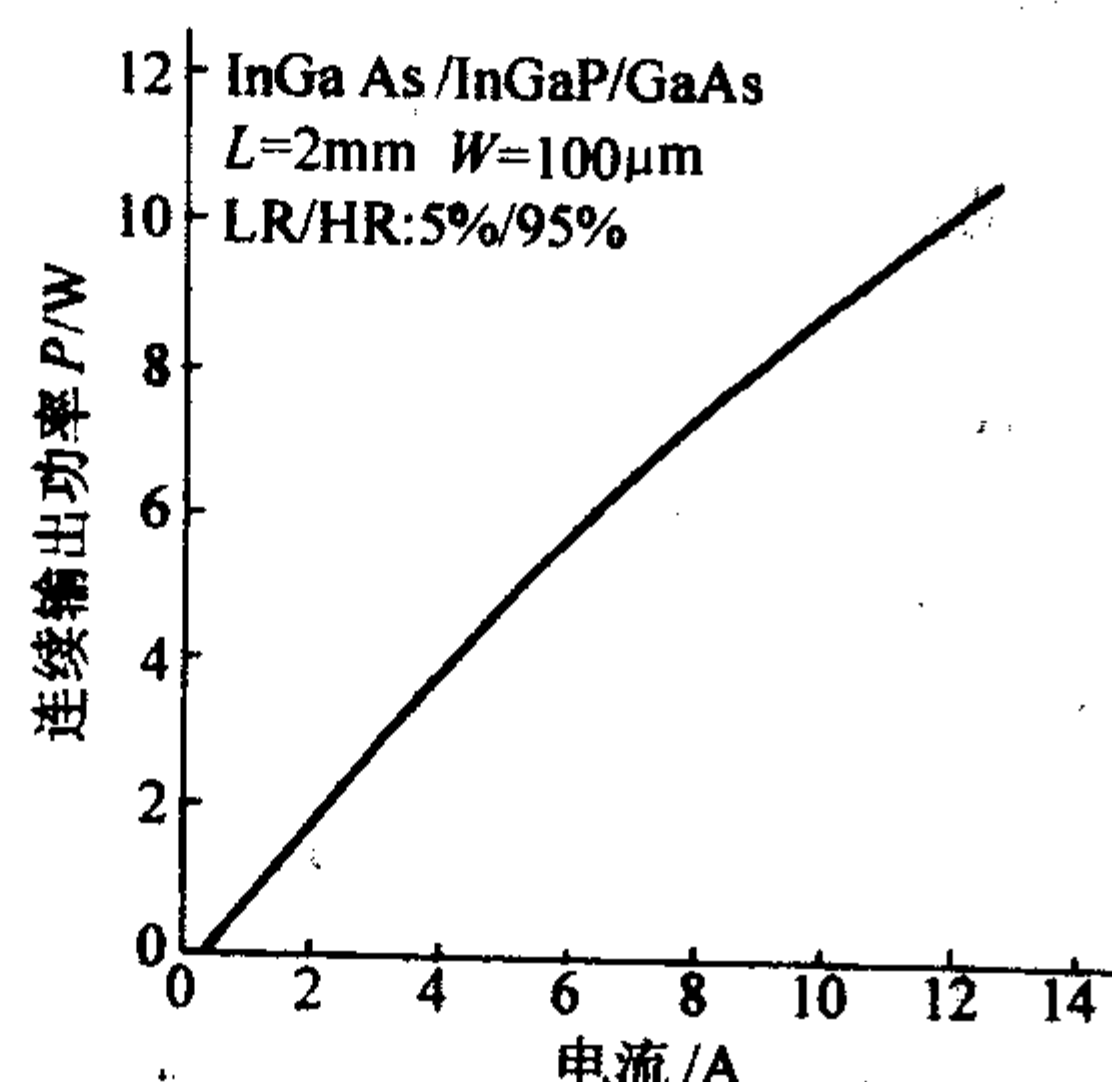


图 11.4-2 多模工作大功率半导体激光器单管的  $P-I$  曲线

随着可读光盘存储技术的发展,大功率基横模工作的激光器也是大功率半导体激光器单管发展的一个重要方向,这主要是一些短波长器件(780 nm、650 nm、450 nm等)。对于从光盘上读取光学信号,一般只需要几百微瓦到几毫瓦就足够,但若要将信息写入光盘,则需要几十到几百毫瓦的输出功率,同时还要保证光场模式稳定。为了保证基横模工作,这类大功率半导体激光器一般采用比较复杂材料结构和器件结构,有时还要引入相对复杂的制作工艺。目前可读红光DVD技术(650 nm的AlGaInP材料)已经有着取代VCD技术(780 nm的AlGaAs材料)的趋势,我们相信不久的将来第三代光盘存储技术——蓝光DVD技术(450 nm的InGaN材料)也会主宰整个市场。图11.4-3为日本三菱公司2003年报道的一个基横模工作的660 nm大功率半导体激光器单管的 $P-I$ 输出特性曲线。25℃下其无扭折最大输出功率190 mW,可满足高速DVD读写要求。

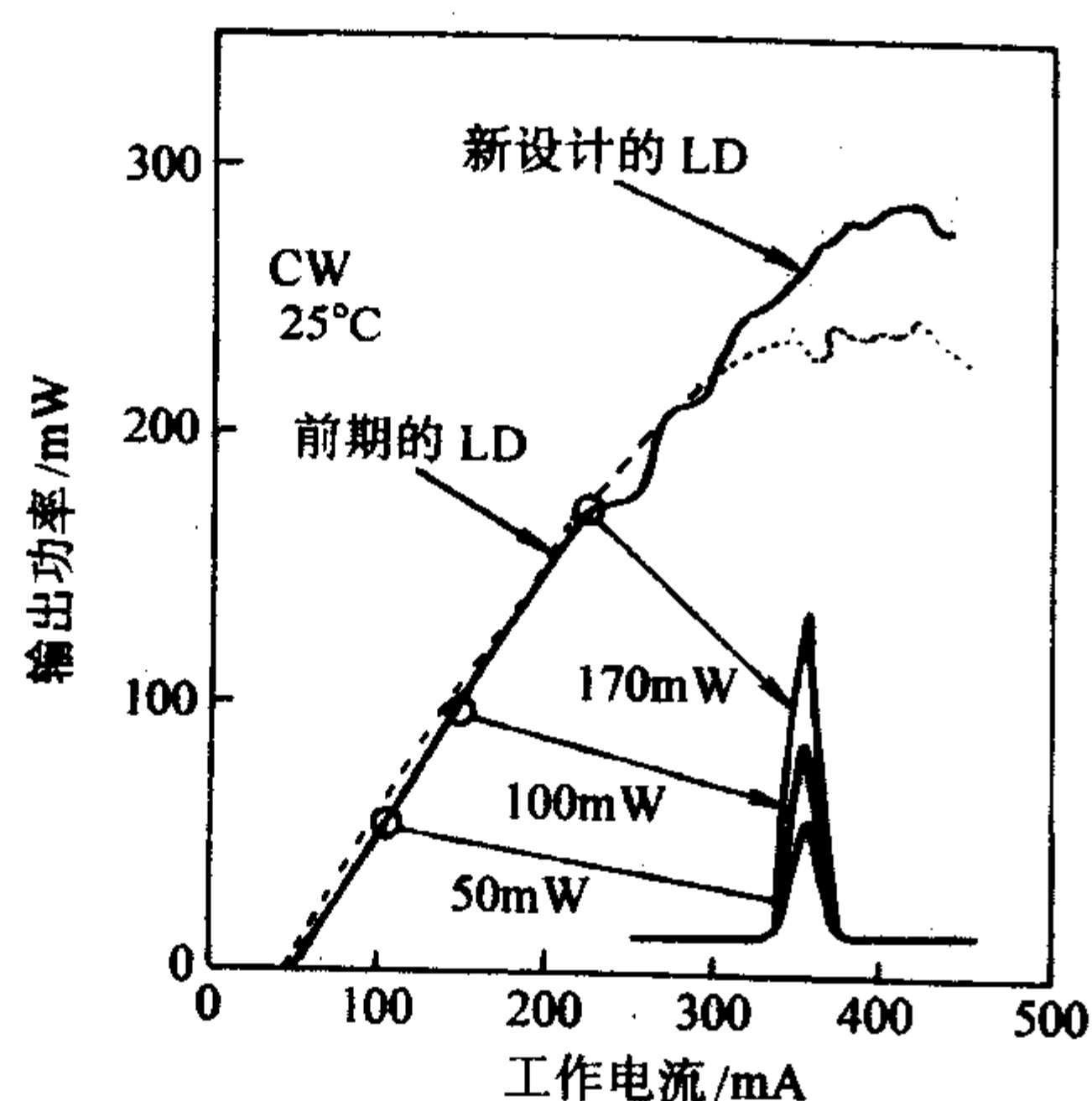


图 11.4-3 基横模工作大功率半导体激光器单管的  $P-I$  曲线

## 1.2 大功率半导体激光器列阵的发展

半导体激光器列阵(Diode Laser Arrays)的出现主要是为了提高输出光功率和输出光亮度,发展之初的目的就是为泵浦其他固体激光器。早期的固体激光器使用闪光灯作为泵浦源,由于闪光灯的发射光谱宽,而固体激光器的增益介质的吸收带较窄,所以电-光转换效率很低。相对于闪光灯等泵浦源,半导体激光器列阵具有效率高、频率稳定性好、线

宽窄、温度特性好、体积小、质量轻、功耗小、寿命长等优点,发展很快,已广泛地用作固体激光器的泵浦源。

最初半导体激光器列阵的研究主要集中在相干列阵,相干列阵的最大优点是高亮度,但其很难实现高功率输出,原因在于相干列阵中,发光单元需要工作在单色和单模状态下,由于注入载流子密度会影响波导的折射率以及空间烧孔效应等因素,因而在高注入下,会出现多模工作,从而形成非相干。大多数相干列阵在相干状态下输出功率还比不上单元器件的输出功率,现在的研究水平仍是瓦级;另外为了实现单色和单模,相干列阵的制作工艺复杂,甚至需要采用外腔光栅、棱镜、滤波器和光阑等,所以相干列阵的另一缺点是结构不稳定,受环境影响大,器件成本高等。

1970年以后,非相干列阵开始受到重视,非相干列阵没有相干列阵的特性,它不会带来发散角的减小和亮度的提高,但是它的最大优点是高功率输出,因为在照明和测距等应用中,只要求高的远场光功率,这样非相干列阵有很大的优势。1975年后,平均功率数瓦的非相干光输出成为可能,同时由于功率的提高,大功率激光二极管的散热和封装也开始被重视。进入80年代,由于材料生长技术和器件工艺技术的大幅度提高,大功率激光二极管列阵进入发展与成熟期,并且形成了产品。1982年, Spectra Diode Labs 研制出第一支室温连续工作的列阵,其输出光功率为600 mW。到80年代中后期,出现了cm-bar的概念(标准1 cm巴条的填充密度以及各发光单元之间的电光隔离是两个主要的参数),并且逐步被使用者和研制者认可。到了90年代初期,单cm-bar(也称线列阵)的连续输出功率可达80 W,准连续输出功率可达200 W,而且器件寿命也超过了5000小时。2001年, M. Mikulla 等报道了单巴连续输出267 W的980 nm大功率半导体激光器,其 $P-I$ 曲线如图11.4-4所示,这也是目前单巴输出功率的最高水平。

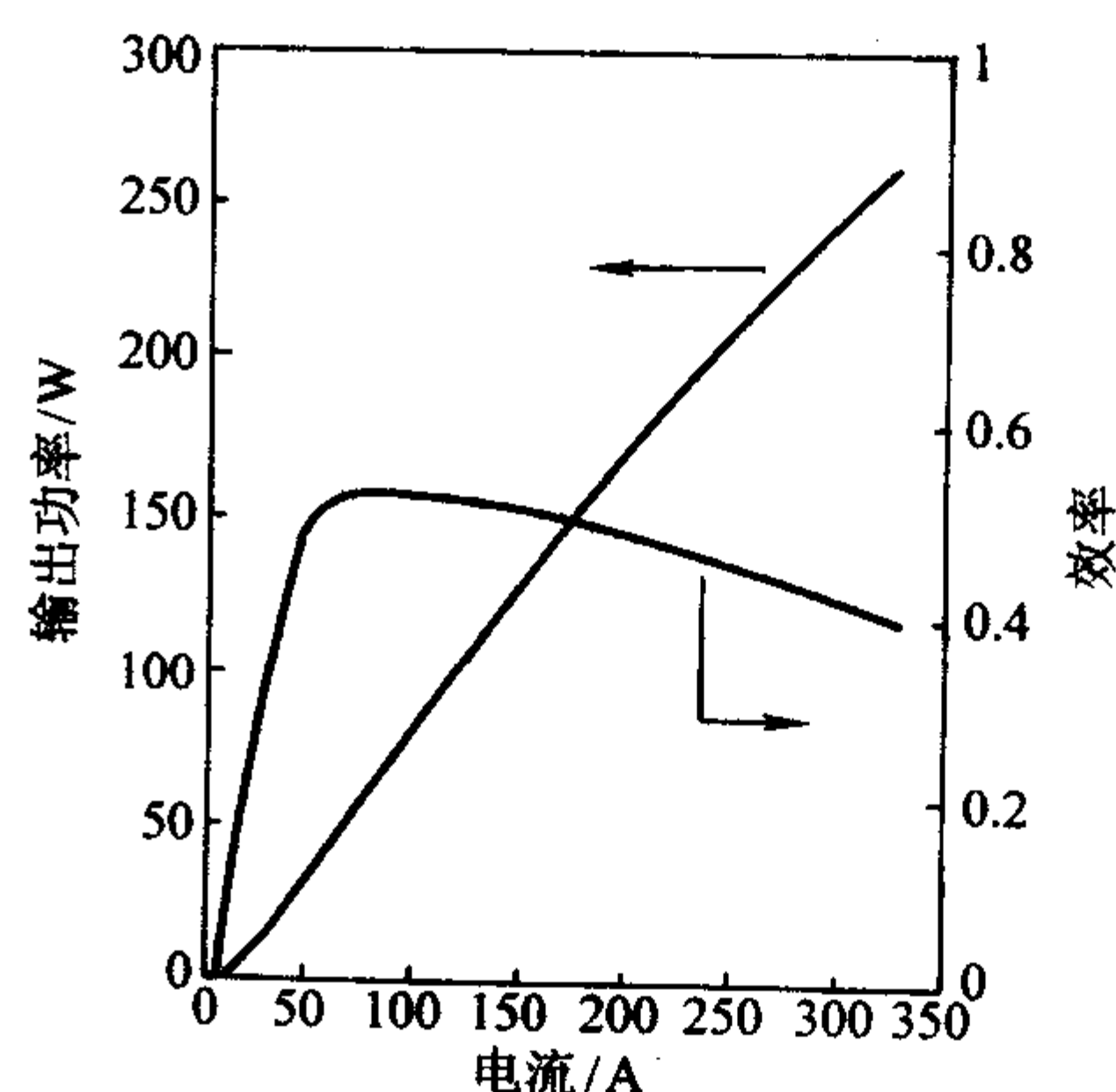
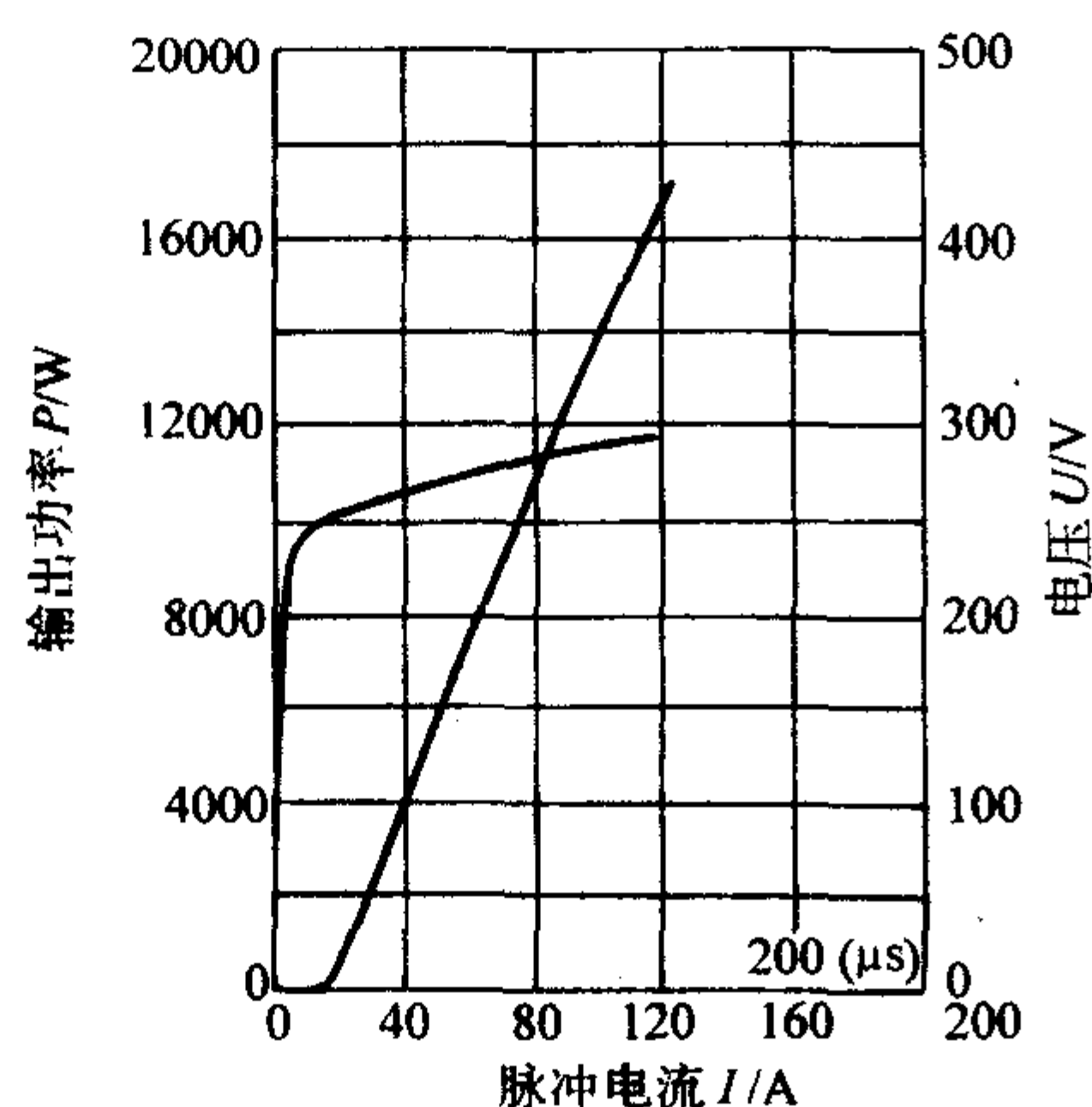


图 11.4-4 大功率半导体激光器单巴的  $P-I$  曲线

此外大功率半导体激光器二维列阵的发展出现两个分支,一是单片列阵,也就是面发射列阵,所有的发光单元来自同一个外延片,出射光的方向与p-n结垂直,有三种形式:①垂直腔面发射;②侧向输出,通过45°微镜改变出射方向;③光栅耦合面发射。另一更为实用的分支是叠层列阵,将外延片解理成巴,将巴装在热沉上,然后将带有巴的热沉组装成二维叠层列阵,这种方案是由McDornell Douglas Astronautics, Lawrence Livermore National Laboratory, Spectra Diode Labs, General Electric等发展起来的。很显然,叠层列阵在实现大功率输出方面比面发射列阵更有优势,叠层列阵在20世纪80年代后期迅速成熟并且产品化,到了90年代以后,大功率激光二极管列阵进入全面应用阶段。



图 11.4-5 大功率半导体激光器阵列的  $P-I-V$  曲线

在大功率激光二极管阵列的发展过程中，除了对激光器管芯进行重点研究外，另一项关键技术的突破也是不可缺少的，这就是高密度封装和高效制冷技术。1998 年，Volluet 等人报道了高密度封装叠层阵列，巴-巴之间没有任何接触热沉，间距也就是巴厚度，10 叠层器件在 0.3% 的占空比下实现了 1 000 W 的输出，功率密度达  $10 \text{ kW/cm}^2$ ，这是迄今报道的最高功率密度的叠层器件。2002 年，中科院半导体所研制出 160 巴叠层阵列，该器件采用主动制冷方式，2% 占空比下器件的最大输出功率可达 17 000 W，图 11.4-5 是该大功率半导体激光器阵列的  $P-I-U$  特性曲线。

### 1.3 大功率半导体激光器的应用

半导体激光器是一种极其理想的电子-光子直接转换器件，

其应用范围覆盖了整个光电子学领域，已成为当今光电子科学的核心技术。半导体激光器除了具有其他激光器共同的特点外，还有其自身独特的一系列优点，是其他任何一种激光器无与伦比的，其特点如下。

- 1) 体积小、质量轻、光功率密度高。
- 2) 能量转换效率高、调制简单、工作寿命长。
- 3) 光谱范围宽、可与常见的探测器相匹配。
- 4) 耐强辐射、可靠性高、传递信息速度快。
- 5) 供电简单、功耗低、结构紧凑。
- 6) 可集成、机械强度高、便于携带、维护与操作。
- 7) 成本低、可批量生产。

同时，随着半导体激光器输出功率的大幅度提高和输出特性的优化改善，半导体激光器的应用已经渗透到到我们生活和生产的各个领域，例如音像娱乐、工业加工、医疗诊断、信息通信与存储，也包括军事领域。

研制大功率半导体激光器的最初目的是想利用它的相干辐射，针对固体激光材料的主要吸收带进行泵浦以得到高的泵浦效率。这就是大功率半导体激光器泵浦固体激光器 (DPSSL)，它也是大功率半导体激光器最大的应用领域，如图 11.4-6 所示。大功率半导体激光器输出功率从几十毫瓦到几百、几千瓦，甚至上万瓦可调，同时其光谱覆盖了 400 ~ 1 700 nm 的波段。在工业生产中已出现激光焊接、激光检测、激光印刷等技术；在医疗诊断上，大功率半导体激光器及 DPSSL 已经取代了灯泵浦固体激光器，用于光学层析造影医疗检查和诊断、手术治疗、肌肉组织焊接、牙科治疗、眼科治疗、光镇痛和光针灸等；在光数字信息存储与读取技术中，大功率 650 nm 半导体激光器（单模输出功率达 150 mW）已经逐步取代了 780 nm 半导体激光器，应用到 DVD 技术上并大幅度提高了存储容量和读取速度。

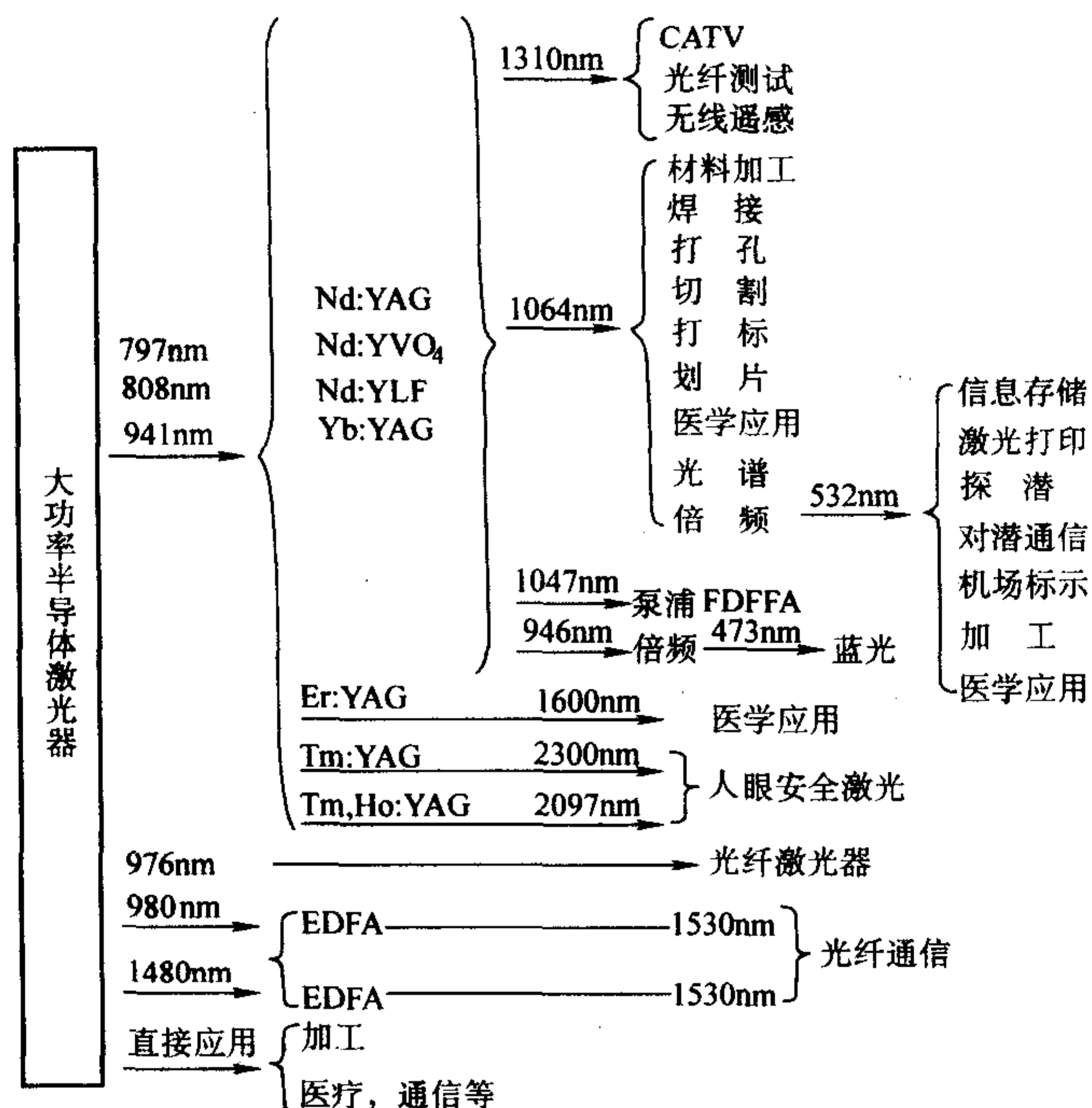


图 11.4-6 大功率半导体激光器及其应用

大功率半导体激光器相对于诸多其他类型激光器无可比拟的特点，使得其被各国军事机构与军事专家看重，并展开大量研究不断拓宽其在军事领域的应用。大功率半导体激光器在军事上的应用主要有：激光驾束制导、激光雷达及测距、激光瞄准具和激光预警、新型激光模拟军训演习技术、激光引信以及光纤通信，另外其在光纤传感器、液晶光阀和

光纤陀螺等方面也具有广泛的军事应用。目前一些技术发达国家，如美国、日本、俄罗斯等，更是已将半导体激光器广泛用于军事；我国已经有能力将自己研制的大功率半导体激光器应用到军事技术与外空间通信技术。

大功率半导体激光器发展迅速，这得益于众多的各发达国家的研究单位，例如 SDL、Spectra Physics、Coherent、Sony、



Hitachi、Mitsubishi、IBM、Uniphase、Lasertron、AT&T、Lucent、Nortel、Alcatel、Siemens、Philips等。以美国为例，美国国防部、宇航局、各军兵种以及国家实验室等多个部门都在为武器装备研制高功率半导体激光器，一些大学、公司也在竞相开展基础研究和开发，使得美国在研究、产业化、应用等方面均处于领先水平。大功率激光二极管阵列技术含量高，资金投入大，迄今为止，国际上只有少数发达国家具备研制与生产此类器件的能力。国内大功率半导体激光器的研究工作起步较晚，研发水平和国际还是有一定差距。

## 2 大功率半导体激光器件结构

目前实用化的大功率半导体激光器主要是量子阱半导体激光器。因此，这里主要介绍大功率半导体量子阱激光器件的结构。

### 2.1 大功率半导体激光器外延结构的设计

#### 2.1.1 基本理论

##### (1) 量子阱有源区的量子理论

当双异质结构激光器的有源区厚度可以与电子波的波长相比时，载流子沿垂直于有源层方向的动能量子化为一列的分立能级，出现量子效应，此时双异质结变成量子阱结构。从量子阱的数目来看，量子阱激光器结构分为单量子阱结构和多量子阱结构；从晶格是否匹配的角度来看，量子阱激光器结构分为匹配量子阱结构和应变量子阱结构。下面先介绍匹配量子阱结构的理论计算和设计。

先考虑导带电子能级和包络波函数的计算。由于多量子阱之间的包络波函数交叠程度很小，这里在计算单量子阱和多量子阱的各子带能级和包络波函数时，均看作单量子阱结构处理。

通常将导带看作非简并能带（不考虑自旋），则有效质量形式的薛定谔方程为

$$(H_c + V)F_c = E_c F_c \quad (11.4-1)$$

式中， $F_c$ 为电子的包络波函数； $V$ 为由量子阱和垒层材料决定的电势。

导带的哈密顿量简化形式为

$$H_c = -\frac{\hbar^2}{2m_c} \nabla^2$$

这里， $m_c$ 为导带电子的有效质量。导带的哈密顿量对应平面波解的哈密顿量具体形式为

$$H_c = -\frac{\hbar^2}{2m_c} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

设沿着垂直量子阱方向的电子势函数为 $V = V(z)$ ，包络波函数解的形式为

$$F_c = F_z(z) \exp[i(k_x x + k_y y)] \quad (11.4-2)$$

由薛定谔方程(11.4-1)，则可以得到

$$-\frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{d^2 F_z}{dz^2} + (V_i + V_{k,i}) F_z = E_c F_z \quad (11.4-3)$$

式中， $V_{k,i} = \frac{\hbar^2 k_{xy}^2}{2m_i}$  ( $i = w, b$ ，分别表示量子阱区和垒区)，这一能量项来源于电子在量子阱平面内运动。 $k_{xy}$ 为量子阱平面内波矢，即 $k_{xy}^2 = k_x^2 + k_y^2$ 。方程(11.4-3)中，为了方便计算，一般设定 $V_w = 0$ ， $V_{k,i} = 0$ 且令 $V_b = V_0$ 。包络波函数在各区的通解为

$$F_z^{b-} = A_1 \exp[\alpha_z(z + L_z/2)] \quad (11.4-4)$$

$$F_z^w = A_2 \exp(ik_z z) + B_2 \exp(-ik_z z) \quad (11.4-5)$$

$$F_z^{b+} = A_3 \exp[-\alpha_z(z - L_z/2)] \quad (11.4-6)$$

式中， $k_z^2 = \frac{2m_w}{\hbar^2} E_c$ ； $\alpha_z^2 = \frac{2m_b}{\hbar^2} (V_0 - E_c)$ 。为了确定未知参数 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $B_2$ 、 $A_3$ ，在量子阱和垒的两个边界上利用波函数

的连续性条件

$$F_z|_w = F_z|_b \quad \frac{1}{m_w} \frac{dF_z}{dz} \Big|_w = \frac{1}{m_b} \frac{dF_z}{dz} \Big|_b \quad (11.4-7)$$

则可以确定 $A_2$ 、 $B_2$ 、 $A_3$ 与 $A_1$ 的关系。再利用波函数的归一化条件确定 $A_1$ 的数值。当知道了电子波函数，进一步可由方程式(11.4-3)求得量子阱中各个电子子带能级。

再讨论价带空穴能级和包络波函数的计算。对于价带空穴波函数的计算，若不考虑轻空穴带和重空穴带的耦合，可以分别对轻空穴和重空穴采用与导带电子相同的方法求解其能级和包络波函数。当考虑轻空穴带和重空穴带的耦合效应时，计算过程要复杂一些。若进一步需要考虑与自旋分裂带耦合效应，计算过程会更加复杂，计算量也会极大增加。下面以考虑轻空穴带和重空穴带的耦合为例，简要介绍其计算过程。

当考虑轻空穴带和重空穴带的耦合时，其有效质量的薛定谔方程为矩阵形式

$$\begin{pmatrix} H_b + V & W \\ W^* & H_l + V \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_h \\ F_l \end{pmatrix} = E_v \begin{pmatrix} F_h \\ F_l \end{pmatrix} \quad (11.4-8)$$

这里

$$H_b = (\gamma_1 - 2\gamma_2) k_x^2 + (\gamma_1 + \gamma_2) k_y^2,$$

$$H_l = (\gamma_1 + 2\gamma_2) k_x^2 + (\gamma_1 - \gamma_2) k_y^2,$$

式中， $\gamma_1$ 、 $\gamma_2$ 为Luttinger参数； $k_x$ 和 $k_y$ 分别为垂直量子阱平面和平行量子阱平面的波矢。方程(11.4-8)中 $W$ 为轻空穴和重空穴的耦合项。它与量子阱的生长方向有关系，不同生长方向对应不同的表达式。

对应 $\{100\}$ 方向的表达式为

$$W = \sqrt{3} k_z (\gamma_2 k_x - 2\gamma_3 k_y i)$$

对应 $\{110\}$ 方向的表达式为

$$W = \sqrt{3} k_z (\gamma_3 k_x - 2\gamma_3 k_y i)$$

方程(11.4-8)中 $W^*$ 为 $W$ 的厄米共轭项。方程(11.4-8)的通解形式为

$$\Psi_1(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \begin{pmatrix} H_l + V_0 - E_h \\ -W^* \end{pmatrix} \equiv e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \begin{pmatrix} \Delta_{1h}(\vec{k}) \\ \Delta_{1l}(\vec{k}) \end{pmatrix} \quad (11.4-9)$$

$$\Psi_2(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \begin{pmatrix} H_l + V_0 - E_l \\ -W^* \end{pmatrix} \equiv e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \begin{pmatrix} \Delta_{2h}(\vec{k}) \\ \Delta_{2l}(\vec{k}) \end{pmatrix} \quad (11.4-10)$$

为了满足量子阱的边界条件，把波函数 $\Psi_1(\vec{k}, \vec{r})$ 和 $\Psi_2(\vec{k}, \vec{r})$ 叠加为

$$\Psi = \sum A_{\pm} \Psi_1(\pm k_h, k_l, \vec{r}) + \sum B_{\pm} \Psi_2(\pm k_l, k_h, \vec{r}) \equiv \begin{pmatrix} F_h \\ F_l \end{pmatrix} \quad (11.4-11)$$

写出其具体分量形式为

$$\begin{aligned} F_h &= e^{ik_z z} \left[ \sum A_{\pm} \Delta_{1h}(\pm k_h, k_l) e^{\pm ik_x x} + \sum B_{\pm} \Delta_{2h}(\pm k_l, k_h) e^{\pm ik_y y} \right] \\ F_l &= e^{ik_z z} \left[ \sum A_{\pm} \Delta_{1l}(\pm k_h, k_l) e^{\pm ik_x x} + \sum B_{\pm} \Delta_{2l}(\pm k_l, k_h) e^{\pm ik_y y} \right] \end{aligned} \quad (11.4-12)$$

波函数的系数 $A_{\pm}$ 和 $B_{\pm}$ 由量子阱和垒的边界连续条件和归一化条件确定。边界连续条件为

$$F_h|_w = F_h|_b$$

$$F_l|_w = F_l|_b$$

$$\left[ (\gamma_1 - 2\gamma_2) \frac{dF_h}{dz} + \sqrt{3} \gamma_3 k_l F_l \right]_w = \left[ (\gamma_1 - 2\gamma_2) \frac{dF_h}{dz} + \sqrt{3} \gamma_3 k_l F_l \right]_b$$

$$\left[ (\gamma_1 + 2\gamma_2) \frac{dF_h}{dz} - \sqrt{3} \gamma_3 k_l F_l \right]_w = \left[ (\gamma_1 + 2\gamma_2) \frac{dF_h}{dz} - \sqrt{3} \gamma_3 k_l F_l \right]_b$$

$$(11.4-13)$$

波函数归一化条件为



$$\langle F_h | F_h \rangle + \langle F_l | F_l \rangle = 1 \quad (11.4-14)$$

自此,可以求解得到价带空穴各个子带能级以及相应的包络波函数。由于轻空穴和重空穴相互耦合,已经无法也没有必要区分轻空穴子带和重空穴子带。

由于激光器采用应变量子阱具有很大的优越性,因此目前实际的大功率半导体激光器均使用应变量子阱结构。计算应变量子阱的子带能级以及相应的包络波函数的方法与匹配量子阱大同小异,只须附加考虑应力对导带边和价带边的移动。计算导带电子能级和包络波函数时,考虑量子阱势垒高的改变,然后采用与匹配量子阱相同的过程求解。对于价带空穴能级和包络波函数的计算,当考虑轻空穴和重空穴相互耦合的情况下,将有效质量形式的薛定谔方程(11.4-8)变为如下形式

$$\begin{pmatrix} H_h + V & W \\ W^* & H_l + V + S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_h \\ F_l \end{pmatrix} = E_v \begin{pmatrix} F_h \\ F_l \end{pmatrix} \quad (11.4-15)$$

式中,  $S$  即为晶格应力对哈密顿量的贡献。根据薛定谔方程(11.4-15),按照相同的过程可以得到价带空穴各个子带能级以及相应的包络波函数。

### (2) 一维横向光场模式理论

求解一维横向光场模式基本理论为麦克斯韦方程组。由于是一维平板波导结构,可假设平板波导中的光场只在  $x$  方向上受到限制,且平板波导的几何结构和折射率分布沿  $y$  方向不变,折射率沿  $x$  方向的分布为  $n(x)$ 。从麦克斯韦方程组出发,通过分离变量法去掉随时间的周期变化部分,则得到矢量形式的亥姆霍兹方程。这时电场和磁场的六个分量分解为两组独立的方程,其中一组只含有电磁场分量  $E_y$ 、 $H_x$  和  $H_z$ ;而另一组方程含有电磁场分量  $H_y$ 、 $E_x$  和  $E_z$ 。按照光的偏振特性,可以把以上一维横向结构中允许存在的导波模式分为两种:前者为横电波(TE),电场分量垂直与导波的传播方向;后者为横磁波(TM),磁场分量垂直与导波的传播方向。根据半导体激光器的一维横向电磁模型结构,TE模的电场分量  $E_y(x)$  和 TM模的磁场分量  $H_y(x)$  分别要求满足如下波动方程及其相应的边界条件。

$$\frac{d^2 E_y(x)}{dx^2} + [k_0^2 n^2(x) - \beta^2] E_y(x) = 0 \quad (11.4-16)$$

$$\frac{d^2 H_y(x)}{dx^2} + [k_0^2 n^2(x) - \beta^2] H_y(x) = 0 \quad (11.4-17)$$

TE模电场分量  $E_y(x)$  的边界条件为

$$\begin{aligned} E_y(x_1) \Big|_{\text{boundary}} &= E_y(x_2) \Big|_{\text{boundary}} \\ \frac{dE_y(x_1)}{dx} \Big|_{\text{boundary}} &= \frac{dE_y(x_2)}{dx} \Big|_{\text{boundary}} \end{aligned} \quad (11.4-18)$$

TM模的磁场分量  $H_y(x)$  的边界条件为

$$\begin{aligned} H_y(x_1) \Big|_{\text{boundary}} &= H_y(x_2) \Big|_{\text{boundary}} \\ \frac{1}{n_1^2} \frac{dH_y(x_1)}{dx} \Big|_{\text{boundary}} &= \frac{1}{n_2^2} \frac{dH_y(x_2)}{dx} \Big|_{\text{boundary}} \end{aligned} \quad (11.4-19)$$

方程式(11.4-16)和式(11.4-17)分别为TE模和TM模的标量亥姆霍兹方程,他们是求解半导体激光器一维横向光场模式的基本方程。当半导体激光器外延片的横向结构确定后,根据外延片的各层材料组分和尺寸结构可以得到一维横向电磁模型。求解方程式(11.4-16)和式(11.4-17)以及满足它们各自边界条件的TE模和TM模的各阶本征导波模式。得到半导体激光器各阶本征导波模式之后,可以进一步计算光学模式近场  $I(x)$ 、光学限制因子  $\Gamma$  和远场发散角  $\theta_{\perp}$ 。近场光强分布函数为

$$I(x) = u^2(x) \quad (11.4-20)$$

这里  $u(x)$  代表 TE模的电场分量  $E_y(x)$  和 TM模的磁场分量  $H_y(x)$ 。

由光限制因子的定义,计算如下

$$\Gamma = \int_{\text{active}} u^2(x) dx / \int_{\text{all}} u^2(x) dx \quad (11.4-21)$$

光场模式的远场相对强度  $I(\theta)/I(0)$  和垂直发散角  $\theta_{\perp}$  计算。由远场的定义,有

$$I(\theta)/I(0) = \cos^2 \theta \left| \int_{\text{all}} u(x) \exp[i(k_0 \sin \theta)x] dx \right|^2 / \left| \int_{\text{all}} u(x) dx \right|^2 \quad (11.4-22)$$

由方程  $I(\theta_{1/2})/I(0) = 1/2$  可求得半发散角  $\theta_{1/2}$ , 则光束垂直发散角为

$$\theta_{\perp} = 2\theta_{1/2} \quad (11.4-23)$$

### 2.1.2 有源区的设计

量子阱的设计主要确定激光器的激射波长,并且尽量降低器件阈值电流密度和提高器件的特征温度。影响波长的因素很多,主要有阱宽、阱深、应变效应和载流子的带内弛豫等。一般先从理论上计算量子阱的各个子带能级,从而由导带和价带的基态子能级以及应变带来的能带移动初步决定激射波长,然后在实际外延片的生长过程中,通过调节量子阱的宽度和材料的组分得到准确的所需激射波长。

由于应变量子阱能够降低阈值电流密度,因此现在普遍采用压应变或张应变的应变量子阱有源区。采用应变量子阱时,量子阱的厚度要小于其临界厚度,但更重要的是根据实际的外延设备和工艺水平确定阱厚以得到高质量的外延片。

### 2.1.3 波导层的设计

波导层的设计需要考虑的因素很多。它对量子阱激光器的阈值电流密度、光束特性和端面光功率密度都有很大的影响。为了降低阈值电流密度,需要增大光学限制因子,但是同时也增加了光束的远场发散角。为了提高光束质量,需要减小光束的远场发散角,但是也减小了光学限制因子和增加限制层的漏电流。为了降低端面的出光功率密度,需要采用宽波导的大光腔结构,同样也会减小光学限制因子。因此,为了得到最佳的器件特性,必须综合考虑各个因素,以获得最优化的结构。按照波导层的厚度,可以把分别限制量子阱激光器结构分为宽波导大光腔结构和窄波导结构。

量子阱激光器所采用的大光腔结构与双异质结激光器采用的大光腔结构并不完全相同。量子阱激光器所采用的大光腔结构仍然是对称结构,只是波导层厚度较大。对于量子阱激光器,究竟多厚的波导层才称为大光腔结构也没有明确数值范围。一般把光束的近场分布近似为高斯分布的分别限制结构称为宽波导大光腔结构。因此,窄波导结构也就是相对于这种宽波导大光腔结构而言。

一般而言,窄波导结构能够提供较大的光学限制因子,而且可以采用宽带隙材料作为限制层以提高带阶,更好地限制有源区的载流子。因此,对于载流子限制和降低阈值电流密度更重要的短波长激光器,如红光 650 nm 激光器,多采用窄波导结构。对于波长从 808 nm 到 980 nm 的量子阱激光器,腔面光学突变光功率密度是限制其功率的主要因素,因此,采用宽波导大光腔结构有利于提高器件的光功率。在量子阱激光器波导结构的设计中,应根据器件获得大功率的主要限制因素适当选取窄波导或宽波导结构。

### 2.1.4 限制层的设计

量子阱激光器的限制层既要限制光束的扩展,也要阻止载流子的泄漏。限制层对光的限制是通过与波导层形成的折射率差来实现的,而对载流子的限制是通过与有源区和波导层形成的导带和价带带阶实现的。注入到有源区的一部分载流子会通过扩散和漂移的方式越过限制层带阶进入限制层形成漏电流。由于限制层一般采用多元半导体材料,因此,限制层材料的组分是需要着重考虑的因素。不同组分的限制层



具有不同的带隙、带阶和折射率,对光限制因子、阈值电流密度和发散角都有很大的影响。当高限制层的组分使材料的带隙增加时,可以增加光限制因子,降低阈值电流密度,增大垂直发散角;相反,使限制层材料带隙减少时有利于降低发散角,但是会增加载流子泄漏。

在窄波导器件中,限制层厚度的增加不会引起高阶模的激射,而在宽波导器件中,限制层的厚度变得更为重要,当限制层厚度增加到一定时,基模与二阶模的阈值相当,这不利于抑制高阶模的激射,所以在宽波导结构中,对限制层厚度的控制的另一个作用是增加高阶模的损耗,抑制高阶模的激射。宽波导结构可以采用薄限制层,同时波导层和限制层的选择,也要考虑到器件的热阻。太厚的限制层会带来不利的影响:①增加了热阻和串联电阻;②增加了外延时间和源材料;③上限制层太厚不利于脊型结构的制作。确定限制层厚度的理论方法是通过计算光场在限制层的分布,得到对应光场损耗可忽略时的厚度。

### 2.1.5 无铝分布限制结构设计

由于含铝材料的量子阱激光器在高的光功率密度下腔面容易氧化,因而使器件的寿命受到限制。因此,自1990年开始采用无铝材料的量子阱激光器结构。无铝量子阱激光器结构可分为全无铝结构、波导无铝结构和有源区无铝结构。

全无铝结构是最早提出的无铝激光器结构,即激光器的各层材料均不含有铝元素。典型的全无铝980 nm激光器结构有两种:①GaAs基InGaAs/GaAs/InGaP分别限制结构;②GaAs基InGaAs/InGaAsP/InGaP分别限制结构。前者对载流子的限制较差,现在很少采用,而后者采用的较多。

量子阱有源区和波导层材料不含铝元素的量子阱激光器结构称为波导无铝结构。典型的波导无铝808 nm激光器结构有:①GaAs基GaAsP/InGaP/AlGaInP分别限制结构;②GaAs基InGaAsP/InGaP/AlGaAs分别限制结构等。典型的波导无铝980 nm激光器结构有:GaAs基InGaAs/InGaAsP/AlGaAs分别限制结构。

量子阱有源区材料不含铝元素的量子阱激光器结构称为有源区无铝结构。典型的有源区无铝808 nm激光器结构有:①GaAs基GaAsP/AlGaAs/AlGaAs分别限制结构;②GaAs基InGaAsP/AlGaAs/AlGaAs分别限制结构等。

与含铝材料结构相比,无铝结构一般具有较高的电导率、热导率和腔面光学灾变损伤功率密度,能够减少暗线缺陷、突然失效,从而提高器件可靠性,有利于器件在大功率情况下工作。但是有的研究认为,在某些情况下,由于无铝材料的外延生长更加困难,如四元系InGaAsP材料,从而导致器件性能降低。因此,选择无铝和含铝的大功率半导体激光器结构时,也要考虑实际的器件材料制备等其他各方面的影响。

## 2.2 大功率半导体激光器的横向结构设计

### 2.2.1 大功率半导体激光器单管的横向结构设计

#### (1) 宽条型结构

一般的宽条型结构是在外延片的P面淀积一层二氧化硅,用标准的光刻工艺在二氧化硅上刻蚀出条型电极窗口,然后蒸镀金属电极。这种结构形成一个注入窗口,其宽度的典型尺寸有50  $\mu\text{m}$ 、100  $\mu\text{m}$ 和200  $\mu\text{m}$ 等。这种结构的优点在于:宽的有源区尺寸能够提供高的增益,增大出光面积,减小端面的光功率密度,有利于提高激光器的功率。由于结构简单,要求的工艺水平较低,它是单管大功率半导体激光器最常用的结构。

在有源区的横向,它对注入电流、载流子和光场模式均没有横向限制。由于注入区宽度很宽,相对于注入区宽度来说,电流的扩展范围还是非常小的。它对光场模式的限制主要依靠有源区的增益导引机制,因而横向模式容易出现多模

或由载流子烧孔导致的模式不稳甚至出现光丝列阵。

#### (2) 脊型结构

脊型结构是单管大功率半导体激光器经常采用的器件结构。一般制作方法是,在外延片的P面用标准的光刻工艺光刻出一定宽度的条型掩模,然后利用湿法或干法腐蚀出脊型台面结构,再淀积一层二氧化硅,接着在脊型台面上光刻出电极窗口,最后蒸镀金属电极。

这种结构的优点在于制备工艺简单,重复性好。在有源区,对注入电流没有横向限制,但是其弱的有效折射率差对光束有一定的横向模式限制。因此,脊型结构是窄条宽(典型尺寸为4  $\mu\text{m}$ )的大功率器件的最佳结构。通过对腐蚀深度和条宽的适当设计,可以使器件在基横模条件下工作。

#### (3) 掩埋型结构

掩埋型结构是用低折射率材料把高折射率的有源区四周包围起来。一般制作方法是,一次外延后,光刻出一定宽度的条型掩模,然后利用湿法或干法腐蚀出台面,接着进行二次外延,三次外延,最后蒸镀金属电极。这种结构的横向折射率差比脊型结构大得多,一般可达到0.2左右,对光束的横模限制更强。因此,它要求有源区的宽度更窄(典型尺寸为2  $\mu\text{m}$ 左右),否则会出现高阶横模。

与脊型结构相比,掩埋型结构提供了对注入电流和载流子很好的横向限制。它能够有效地防止注入电流和载流子横向扩散而带来的损耗以及相应产生的热量。由于对光束模式、注入电流和载流子的有效限制,掩埋型结构是单模大功率半导体激光器的最佳结构。但是这种结构复杂,一般要求二次以上的外延生长,对工艺水平要求太高,成品率低。

#### (4) 锥型结构

由于功率密度的限制,普通窄条脊型结构激光器能够出射的光功率有限。增大脊型条宽可以增大出光功率,但是容易产生多横模。这对激光器的最大输出功率和光束质量有很大限制。锥型结构可以克服以上缺点,兼有脊型结构和宽条形结构的优点。它由单模区和锥型增益区组成。单模区起到模式限制作用,保证基横模工作;后面的锥型增益区起到光放大作用。这种结构既保证了单模工作,也极大地增加了出光面积,减小端面出光功率密度,抑制端面的灾变光损伤。它的制作方法与脊型结构相同。为了计算锥型结构激光器的光场模式,一种常用的方法为光束传播法,本质上为数值计算方法。

### 2.2.2 大功率列阵器件的横向结构设计

大功率半导体激光器列阵,分为相干和非相干两种。这里主要讨论非相干激光器列阵。大功率非相干激光二极管列阵一般采用1 cm巴条为基本单元,对设计者来说,巴条的设计内容有:发光单元间的光学隔离,列阵的填充密度。另外,还要考虑对电流和载流子的横向限制。

#### (1) 巴条的光隔离

大功率非相干激光二极管列阵有两种基本结构,一是如图11.4-7a所示,这种结构在非相干列阵发展初期用得较多,是由相干列阵发展而来的,包含M个大单元,每个大单元有包含N个小单元。小单元间采用隔离槽、质子注入或氧注入进行隔离,小单元间的光是强耦合的,而且每个小单元输出光可能是单模,为了抑制巴条的横向模式,大单元间要进行隔离。另外一种结构见图11.4-7b,由M个宽条单元组成,这种结构在现在使用得比较多,工艺简单,但是对外延质量要求比较高,宽条单元间同样需要隔离,抑制横向模式。

光学隔离是列阵设计中首要考虑的问题,它的提出是因为存在横向模式。列阵的横向长度远远大于纵向长度,致使横向模式更易激射。在非相干列阵器件中,光耦合程度应该降低到最低,因为非相干列阵考虑的是其输出功率,无要求发光单元的位相相关。而且,光耦合的存在,会激发横向模式或者降低器件的效率。



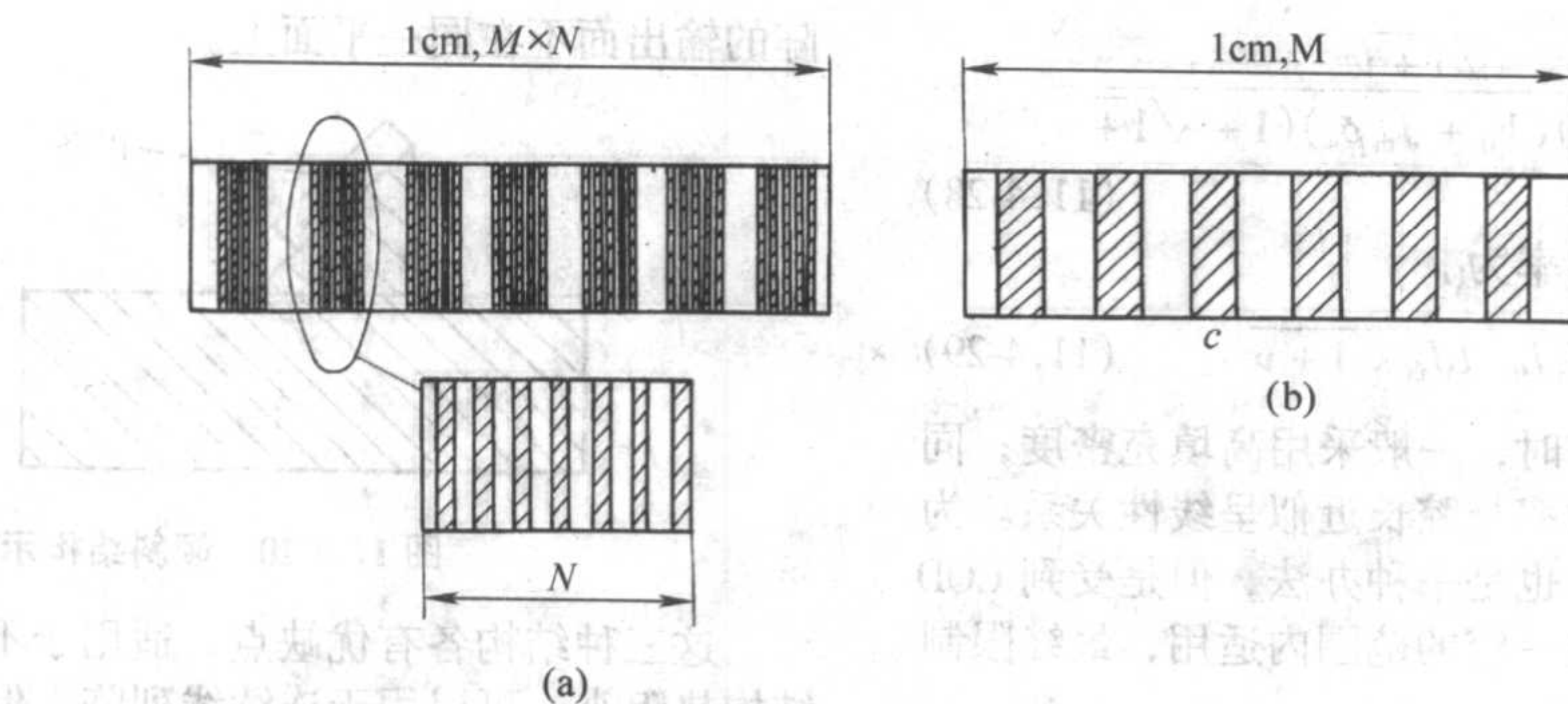


图 11.4-7 巴条的基本结构

A 结构中小单元间的隔离有三种：①质子轰击，在半导体中形成高阻区，并由此高阻区限制了条形的变界，电流只注入未经轰击的有源层。然而，半绝缘区对实际注入到有源层的少数载流子并不能提供限制势垒。从条形边缘扩散到绝缘区的那部分少数载流子与那里的多数载流子复合。质子轰击产生大量的非复合中心，但不会大幅度降低载流子的迁移率。所以，载流子以相当高的速度侧向流至半绝缘区的界面，在此它们的浓度降低到很低的程度。由此产生的实际电流损耗，尤其是对于条宽低于两倍扩散长度的器件，可能比电流窗口条形激光器的电流损耗大得多。②氧注入，氧注入往往会大大降低载流子的迁移率，而不会更多地增大复合速率。所以，界面上侧向载流子扩散受到限制，使其实际的电流损耗比质子轰击条形低得多，甚至比电流窗口条形还低。③腐蚀，增加光的泄漏损耗。

大单元间隔离有两种方法，一是单元波导间刻蚀深槽，深槽里再沉积或生长高吸收材料，其目的是抑制横向模式。另一种是采用台面结构，这种结构是改变无源层厚度，为了使厚度变化对光产生强烈的作用，在无源层被减薄的部分填充比无源层折射率低得多的材料。这种结构的目的是：①增强波导的导引强度，抑制列阵的横向激励；②稳定光丝的位置，有利于形成稳定的线性光电特性，因为注入载流子浓度和工作温度等因素影响了波导的折射率，在列阵器件中，折射率的变化使波导的导引强度减弱，造成光的横向扩展，甚至引起横向激励，表现出来的特性是光电特性非线性。采用台面结构，折射率差可以很大，受注入载流子浓度和工作温度等因素影响减小；③限制电流的扩展。大功率列阵器件工作在多模状态，台面结构的波导原则上是越强越好，但是受外延结构和有源区等限制，其导引强度不可能做得很大。台面结构的形成是以常规方法进行外延生长后，通过控制光刻、腐蚀工艺过程而制成的，但是这种方法难以精确控制台面结构的无源层厚度。

### (2) 横向载流子限制

载流子的限制涉及载流子扩散与电流扩展两方面的内容。有源区载流子的扩散是很难克服的，一般的办法是在发光单元的两边进行质子轰击或氧注入，但是这两种方法工艺复杂，而且它不改变材料的光学特性，形成不了波导效应，不能实现列阵的侧向隔离。载流子的扩散与条宽有关，窄条器件，载流子扩散厉害，有效长度大；宽条器件，载流子的扩散非常小。电流的扩展与发光条两边的有源区以上的材料厚度有关，厚度大，电流扩展大，进行深腐蚀就能克服电流扩展问题，这与光的隔离相一致。光子的扩散与折射率差有关，可以采用弱耦合列阵，列阵单元间的耦合系数小。

## 2.3 大功率半导体激光器的纵向结构设计

### 2.3.1 防止光学灾变损伤的腔面设计

大功率激光二极管列阵广泛用于泵浦固体激光器，作为

泵浦源，高功率、长寿命、高可靠性是器件得以实用化的前提，限制最大输出功率和影响寿命与可靠性的因素有很多，其中之一为 COD。

提高腔面抗 COD 能力的方法有很多，主要分四大类：第一类，减少腔面光子的吸收，基本做法是提高腔面材料带隙宽度，也就是常说的窗口结构。形成窗口结构的方法有：①再生长。在腔面处再生长一种材料，其带隙比内部工作材料大；②张应变释放。器件采用张应变量子阱结构，腔面处张应变自然释放，带隙增宽，从报道效果来看，这种方法不是很有效，而且不是所有器件都能设计为张应变；③无序化。工艺复杂，工艺温度高；④扩散或互扩散。第二类，降低非辐射复合速率。减少腔面的表面态达到降低非辐射复合速率，方法有：①真空解理或保护气体下解理。设备昂贵，器件成本高；②加钝化层。③表面处理。硫化物处理，使表面不稳定的氧转化为稳定的硫化物；④加一层薄的铝层，用铝原子来稳定氧原子；⑤用无铝有源区。由于铝的存在，腔面极易被氧化，氧化引入腔面界面态，加剧非辐射复合，无铝材料有很小的面氧化速率，又没有暗线缺陷生长问题，所以无铝材料激光二极管有很高的抗 COD 的能力，缺点是难以得到高质量的材料。第三类，降低载流子浓度，主要是制作腔面非注入区。第四类，降低光子浓度。采用宽波导结构。降低腔面光功率密度，达到增加单位条宽的输出功率。

### 2.3.2 腔长与转换效率的关系

在设计大功率激光二极管列阵时，高的转换效率是很重要的。为了提高输出功率，增加腔长是方法之一。但是当腔长大于吸收长度时，功率输出随腔长的增加迅速达到饱和。当腔长小于吸收长度时，存在某个腔长范围，在此范围内转换效率接近最大值。转换效率  $\eta_T$  表示为

$$\eta_T(I) = \frac{P_{out}}{IV(I)} = \frac{\eta_e(h\nu/e)(I - I_{th})}{I(V_0 + IR_s)} \quad (11.4-24)$$

式中， $V_0$  为开启电压； $R_s$  为串联电阻。对上式中的一些参数作一些替换

$$R_s = \frac{\rho_s}{f_d L_{bar} L}, \quad J = \frac{I}{f_d L_{bar} L} \quad (11.4-25)$$

式中， $\rho_s$  是等效面电阻率， $f_d$  是列阵的填充密度； $L_{bar}$  是列阵的长度。转换效率变为

$$\eta_T(J) = \frac{\eta_e(h\nu/e)(J - J_{th})}{J(V_0 + J\rho_s)} \quad (11.4-26)$$

对上式求导，可以得到最佳电流密度  $J_{opt}$  为

$$J_{opt} = J_{th}(1 + \sqrt{1 + \nu}) \quad (11.4-27)$$

$$\nu = \frac{V_0}{J_{th}\rho_s}$$

最大转换效率为



$$\eta_{T_{\max}} = \eta_e \frac{h\nu}{e} \frac{\sqrt{1+\nu}}{(1+\sqrt{1+\nu})(V_0 + J_{th}\rho_s)(1+\sqrt{1+\nu})} \quad (11.4-28)$$

最大转换效率时的输出功率为

$$P_{out} = \eta_e \left( \frac{h\nu}{e} \right) f_d L_{bar} L_{th} \sqrt{1+\nu} \quad (11.4-29)$$

因此,在制作大功率阵列时,一般采用高填充密度;同时在腔长较长时,最佳输出功率与腔长近似呈线性关系。为了实现高功率输出,增加腔长也是一种办法,但是受到 COD 的限制,所以提高腔长可以在一定的范围内适用,最终限制功率输出的是 COD。

## 2.4 大功率半导体激光器的散热结构

大功率半导体激光器的散热结构对器件工作的稳定性和可靠性都有很大的影响。这里主要讨论大功率半导体激光器阵列的基本散热结构和导热理论。

### 2.4.1 大功率半导体激光器阵列的基本散热结构

大功率激光二极管阵列发展至今,封装形式多种多样。从几瓦到上万瓦,从低占空比到高占空比等等,对封装各有不同的要求。一般来说,大功率激光二极管阵列封装大体分为以下三种基本结构。

#### (1) 平行结构

平行结构的基本特点是结平面平行于制冷热沉,如图 11.4-8 所示,一般是 P 面朝下直接烧结在制冷热沉上,有源区离热沉的导热路径短,而且列阵与热沉的直接接触面积大。这种封装形式的热阻很小,适合于高占空比器件和连续器件。但是制冷热沉难以做得很薄,用这种结构制作成叠层器件,封装密度小,输出光功率密度小。

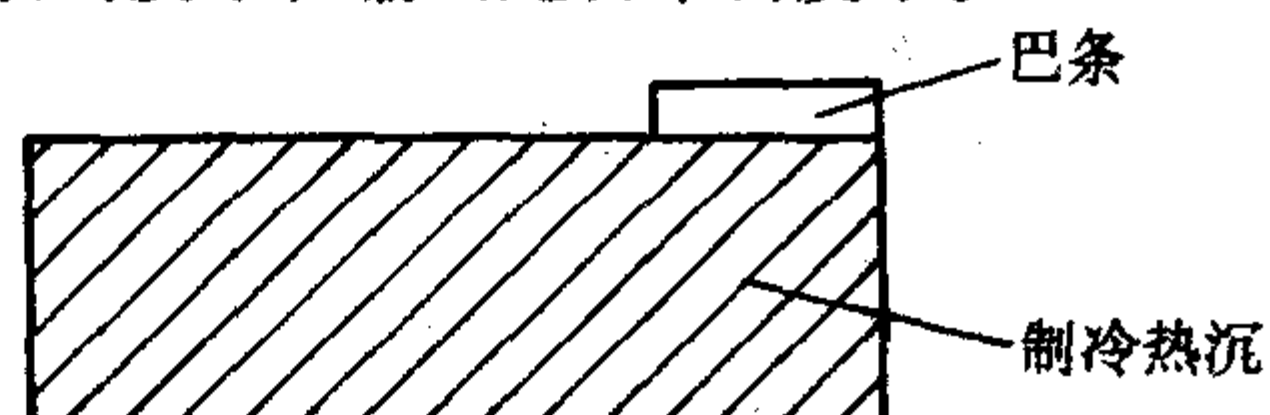


图 11.4-8 平行结构示意图

#### (2) 垂直结构

这种结构如图 11.4-9 所示,其特点是列阵结平面垂直于制冷热沉,列阵 P 面烧结在过渡热沉,过渡热沉再与制冷热沉相连接。这种封装结构的热传导路径长,热阻大,而且有源区的热传导路径不一样,有源区上存在温度差,所以这种结构适合于低占空比器件。它的优点在于所有列阵条可以共用一个制冷热沉,可以实现高密度叠层封装,条的间距等于列阵条的厚度与过渡热沉的厚度之和。

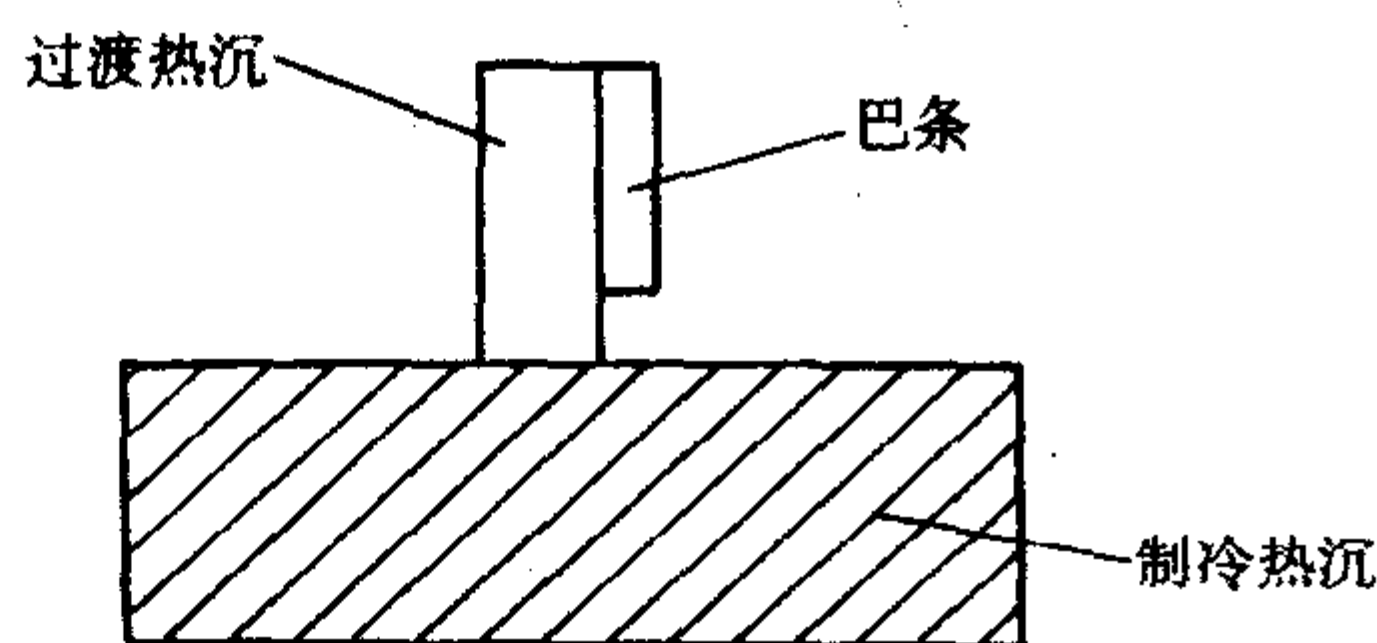


图 11.4-9 垂直结构示意图

#### (3) 倾斜结构

如图 11.4-10 所示,其列阵结平面与热沉有一个倾角,热沉刻有带倾角的沟槽,列阵单元烧结在槽的一侧。这种结构的特性介于平行结构和垂直结构之间,平行结构热阻小,但是叠层密度不高,难以实现高密度叠层器件;垂直结构叠层密度大,但是热阻也大,难以实现高站空比和连续器件,倾斜结构集成了二者的优点,即能将低热阻,又能提高封装密度。但是,它的输出光与热沉有倾角,另外各单元列

阵的输出面不在同一平面上。

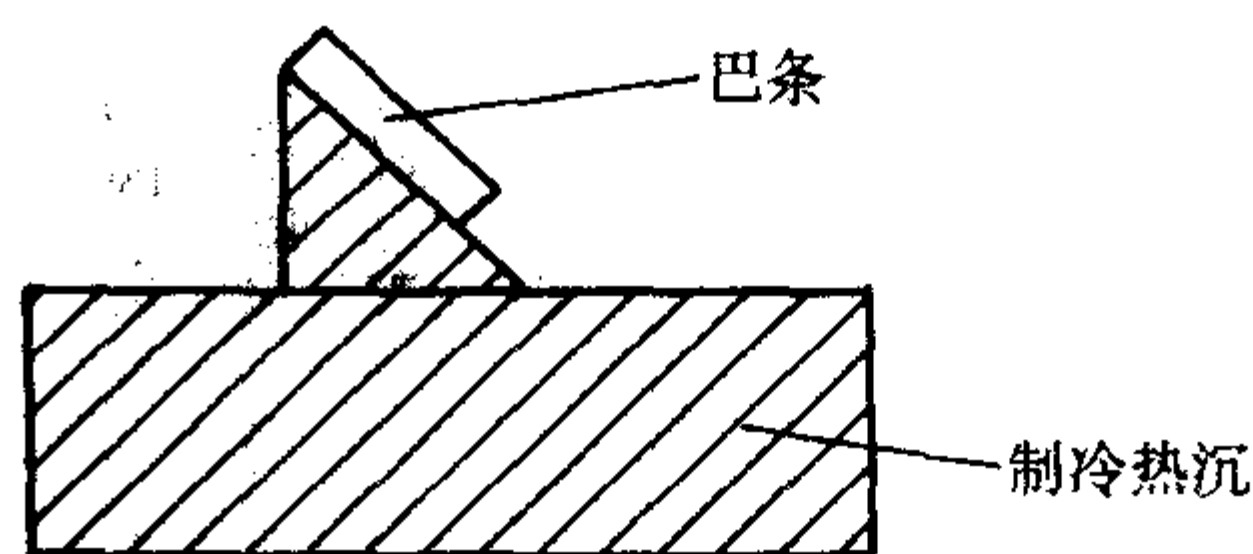


图 11.4-10 倾斜结构示意图

这三种结构各有优缺点,适用于不同的器件种类,平行结构热阻小,可以用于连续线列阵,但是叠层密度小;垂直结构可以得到高密度的叠层器件,针对不同的占空比,选择不同的制冷方式,低占空比器件,可以采用被动制冷热沉,而且列阵巴的间距可以很小,对于高占空比器件,间距也随之加大,采用主动制冷热沉。倾斜结构由于出光面不在同一平面,给使用带来麻烦,这也决定了这种结构只能与微透镜组合使用。

### 2.4.2 大功率半导体激光器阵列的导热理论

#### (1) 基本理论

大功率阵列导热分析的基础是热传导方程,通过求解热传导方程,得知器件的温度分布、热流分布,这可以了解器件的热特性。热量的传递有三种方式:辐射、对流和传导。激光二极管阵列的热传递主要通过传导方式。严格地说,半导体材料是各向异性的,热导率是张量。在实际问题中,半导体材料可以认为是各向同性的。设通过体积元的热流密度为

$$\vec{Q} = -k(T)\nabla T \quad (11.4-30)$$

体积元内的热量增加值为热量的产生值与热流密度散度的差。其 (11.4-31) 即为热传导方程如下

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = H - \nabla \cdot \vec{Q} \quad (11.4-31)$$

式中,  $\rho$  为材料密度;  $c_p$  为比热容;  $H$  为热源产生率。

#### (2) 稳态热阻

对于大功率器件,热阻是一个重要的参数,它表示器件的散热质量,表示热源与热沉间的温度差,它与器件的结构有关。热阻定义式为

$$R_{th} = \frac{\Delta x}{kS} \quad (11.4-32)$$

式中,  $k$  是热导率为常数;  $\Delta x$  是热传导路径长度;  $S$  是热传导面积。

热阻也可以定义为单位功耗引起的结温升

$$R_{th} = \frac{\Delta T}{\Delta P_e} \quad (11.4-33)$$

式中,  $P_e$  是器件的耗散功率。

#### (3) 瞬态热阻

前面讨论的热阻是稳态温度场下的热阻,这种情况适用于与连续器件。对于准连续器件,温度场随时间在变化,平均热阻难以反映器件的热特性,这种情况下,瞬态热阻更准确地器件瞬时热特性。

准连续工作条件下,在脉冲到来时有源区温度上升,在脉冲的后沿达到最高温度  $T_{max}$ ,脉冲关断,温度下降,在下一个脉冲前沿达到最低温度  $T_{min}$ ,在周期内,温度的平均得平均温度  $T_{av}$ ,室温为  $T_s$ 。瞬态热阻为

$$R_{th} = \frac{T_{max} - T_{min}}{P_p} \quad (11.4-34)$$

式中,  $P_p$  是脉冲内的热损耗功率。

脉冲宽度和占空比影响器件的温度场分布,有源区的温度是脉冲宽度和占空比的函数,当脉冲占空比较低时,最小温度可能接近室温。



### 3 大功率半导体激光器的材料生长及器件制作

#### 3.1 大功率半导体激光器的材料及其特性

一个完整的大功率半导体激光器一般包括缓冲层, n型、p型限制层, 欧姆接触层, 上下波导层和最关键的有源区。早期的有源区多采用体材料异质结结构, 随着外延生长技术的进步, 现在基本都采用量子阱结构。激光器结构中每一层材料都是通过外延生长技术在 GaAs 或 InP 衬底上得到, 该步骤中, 需要精确控制材料组分、膜层厚度、晶格质量和

掺杂浓度。对于大功率半导体激光器来讲, 最重要的是降低高折射率低禁带宽度的有源区的点缺陷密度, 增加辐射复合效率, 同时要求有源区内各异质结之间的界面质量高, 缺陷密度少, 界面复合速率低。波导层和限制层也要求和衬底晶格匹配, 这样就可以减少位错密度, 避免激光器的快速退化。

GaAs 和 InP 是最常用的两种 III-V 族化合物半导体材料, 对于短波长器件 (< 1100 nm), 一般采用 GaAs 基材料, 而对于长波长器件, 则选用 InP 基材料。室温下, III-V 族化合物半导体晶格常数和禁带宽度的关系如图 11.4-11 所示。

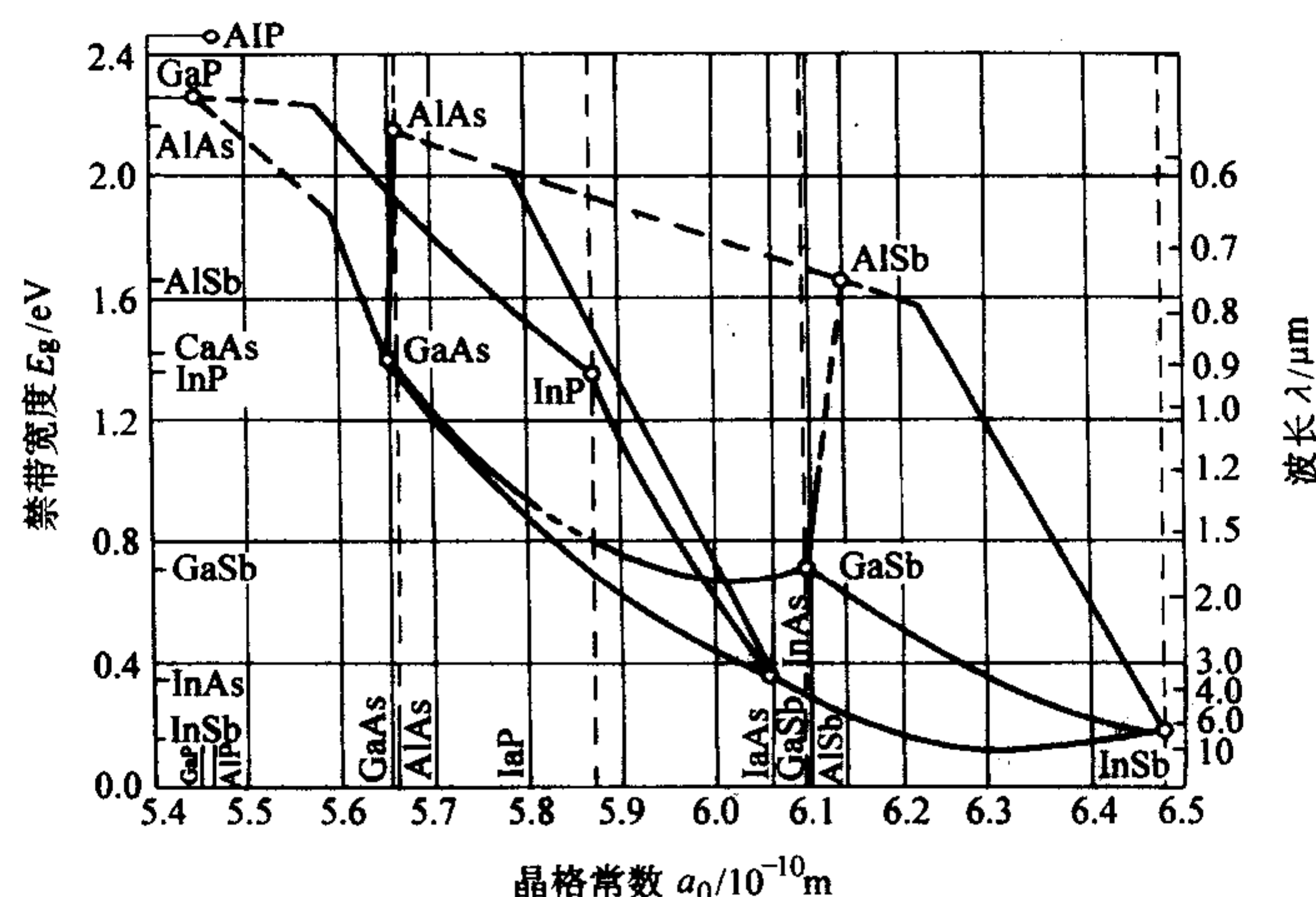


图 11.4-11 室温下 III-V 化合物半导体晶格常数和禁带宽度的关系

由图可以看出: 和 GaAs 晶格匹配的材料主要有 AlGaAs 系、AlGaInP 系和 InGaAsP 系, 其中包括两个的三元系组分 GaInP 和 AlInP; 和 InP 晶格匹配的材料主要有 InGaAsP 系和 AlGaInAs 系, 其中包括两个三元系组分 InGaAs 和 InAlAs。

对于某一种三元化合物半导体材料  $A_xB_{1-x}C$  来说, 它的晶格常数与组成它的两种二元化合物半导体的晶格常数 AC 和 BC 的关系可以采用 Vegard 定律来表示

$$a_{A_xB_{1-x}C} = xa_{AC} + (1-x)a_{BC} \quad (11.4-35)$$

禁带宽度的关系可以表示为

$$E_{gA_xB_{1-x}C} = xE_{gAC} + (1-x)E_{gBC} + b(x)x(1-x) \quad (11.4-36)$$

式中,  $a_{AC}$ 、 $E_{gAC}$ 、 $a_{BC}$  和  $E_{gBC}$  分别为 AC 和 BC 的晶格常数和禁带宽度;  $b$  为弯曲参数。

在大多数化合物半导体材料如 InGaAs、InAlAs 中, 弯曲参数数值很小, 它随组分  $x$  的变化关系并不大, 可以近似地认为是一个常数。

对于四元系化合物材料  $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ , 例如 InGaAsP, 其晶格常数近似表示为:

$$a_{A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}} = xy a_{AC} + (1-x)y a_{BC} + x(1-y) a_{AD} + (1-x)(1-y) a_{BD} \quad (11.4-37)$$

由于弯曲参数的存在, 四元材料的禁带宽度的计算公式十分复杂, 其插值形式表示为

$$E_{gA_xB_{1-x}C_yD_{1-y}} = \frac{x(1-x)[(1-y)E_{gA_xB_{1-x}D}(x) + yE_{gA_xB_{1-x}C}(x)] + y(1-y)[xE_{gAC_yD_{1-y}}(y) + (1-x)E_{gBC_yD_{1-y}}(y)]}{x(1-x) + y(1-y)} \quad (11.4-38)$$

而对于  $A_xB_yC_{1-x-y}D$  型半导体材料, 如 AlGaInP、AlGaInAs 等, 其晶格常数可以表示为

$$a_{A_xB_yC_{1-x-y}D} = xa_{AD} + ya_{BD} + (1-x-y)a_{CD} \quad (11.4-39)$$

禁带宽度的插值形式计算公式为

$$E_{gA_xB_yC_{1-x-y}D} = \frac{xyE_{gA_xB_{1-x}D}(u) + y(1-x-y)E_{gB_yC_{1-y}D}(v) + x(1-x-y)E_{gA_xC_{1-x-y}D}(w)}{xy + y(1-x-y) + x(1-x-y)} \quad (11.4-40)$$

$$u = (1-x-y)/2, v = (2-x-2y)/2, w = (2-2x-y)/2 \quad (11.4-41)$$

常用的 III-V 族化合物半导体材料在 300 K 下的物理常数如表 11.4-1 所示, 对于三元系和四元系材料, 可以通过上面介绍的公式近似得出其相应的参数。

#### 3.2 大功率半导体激光器的材料生长

大功率半导体激光器的快速发展得益于半导体材料生长技术的进步。大多数大功率半导体激光器的有源区是 nm 级的量子阱结构, 同时器件的产业化也要求在整个外延片上均能保持组分、掺杂的均匀性, 因此材料生长是大功率半导体激光器制作中的最重要一环。本节首先简要介绍材料生长技术中最常用的 MOCVD 和 MBE, 第二部分介绍常用的大功率半导体激光器材料的生长。

##### 3.2.1 大功率半导体激光器的材料生长技术

目前常用的材料生长方法有: 气相外延 (VPE), 液相外延 (LPE), 金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 和分子束外延 (MBE), 此外在 MOCVD 和 MBE 的基础上, 还发展了气态源分子束外延 (GSMBE) 和化学束外延 (CBE)。VPE 是将含有所需元素的化合物以气相的形式通入反应室, 在加热的衬底表面反应生成外延层的一种方法。VPE 的主要缺点是不适合生长超薄层结构, 同时它也不能淀积 Al, 目前 VPE 技



表 11.4-1 III-V 族化合物半导体材料的物理常数 (300 K)

| III-V 族<br>二元化合物 | 晶格常数<br>/ $10^{-10}$ m | 室温禁带宽度<br>/eV | 折射率<br>/n | 电子有效质量<br>$m_e/m_0$ | 重空穴有效质量<br>$m_{hh}/m_0$ | 轻空穴有效质量<br>$m_{lh}/m_0$ | 介电常数<br>$\epsilon/\epsilon_0$ | 电子亲和势<br>$\chi$ /eV |
|------------------|------------------------|---------------|-----------|---------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------------|---------------------|
| InSb             | 6.479 37               | 0.17          | 4.0       | 0.014 5             | 0.44                    | 0.016                   | 17.7                          | 4.69                |
| InAs             | 6.058 4                | 0.360         | 3.520     | 0.022               | 0.41                    | 0.025                   | 14.6                          | 4.45                |
| GaSb             | 6.095 93               | 0.73          | 3.820     | 0.044               | 0.33                    | 0.056                   | 15.7                          | 4.03                |
| InP              | 5.868 75               | 1.351         | 3.450     | 0.078               | 0.8                     | 0.012                   | 12.4                          | 4.4                 |
| GaAs             | 5.653 25               | 1.424         | 3.655     | 0.065               | 0.45                    | 0.082                   | 13.1                          | 4.5                 |
| AlSb             | 6.133 5                | 1.58          | 3.400     | 0.39                | 0.5                     | 0.11                    | 14.4                          | 3.64                |
| AlAs             | 5.662 2                | 2.16          | 3.178     | 0.11                | —                       | 0.22                    | 10.1                          | —                   |
| GaP              | 5.451 17               | 2.261         | 3.452     | 0.35                | 0.86                    | 0.14                    | 11.1                          | 4.0                 |
| AlP              | 5.462 5                | 2.45          | 3.027     | —                   | 0.63                    | 0.20                    | —                             | —                   |

术不再用于大功率半导体激光器的材料生长。LPE 是最早用于半导体激光器材料生长的外延技术，它是将含有所需材料的饱和或过饱和溶液与晶体衬底直接接触，在低于熔点的温度下析出固体，生长外延层的方法。LPE 生长速率高、成本低，目前仍用于对外延层要求相对不高的 LED 的材料生长。LPE 的主要缺点是不能用于超薄层（外延层厚度  $< 0.06 \mu\text{m}$ ）和大失配（外延层失配  $> 1\%$ ）单晶薄膜的生长。另外，LPE 生长的外延片均匀性不是很好，制作的激光器结构其腔长很短，这会增加器件的热阻，限制输出功率，因而目前半导体激光器的材料生长很少采用该技术。MOCVD 是用液态（少数几个是固态）的金属有机化合物〔II 族、III 族〕和气态的氢化物（V 族、VI 族）作为反应源，以热解化学反应方式在衬底上进行外延生长，近来随着金属有机化合物制备技术的发展，也有采用 V 族和 VI 族元素的金属有机化合物取代氢化物源，进行 MOCVD 生长的报导。MBE 是在真空蒸发的基础上发展起来的精密外延技术，非常适用于生长半导体超晶格及其他复杂微结构。由于 MOCVD 和 MBE 技术可以进行原子量级超薄层微结构材料的生长，并且可以灵活控制组分和掺杂剂的种类与数量，便于生长各种多层结构的超薄层异质外延材料，同时，还具有重复性好、均匀性好、层间过渡陡峭等优点，因此它们得到了广泛的应用和快速的发展。

#### (1) MOCVD

MOCVD（或 OMCVD、MOVPE、OMVPE）意为金属有机化学汽相外延淀积（或有机金属化学汽相外延淀积、金属有机汽相外延、有机金属汽相外延），简称金属有机汽相外延，诞生于二十世纪六七十年代，是由 H. M. Manasevit 等人提出的一种外延生长方法。早期的 MOCVD 由于反应源的纯度，所生长薄膜的纯度及界面陡峭度的固有限制，再加上生长过程较为复杂，因而发展速度稍慢于 MBE 方法。如今，MOCVD 技术的这些障碍基本得到克服，已经能生长高纯的 InP 及 GaAs 等化合物半导体材料并能获得陡峭的异质结界面，再加上它大规模、高产量的优点，已成为商业外延领域的首选。

从原理上讲，MOCVD 是通过金属有机化合物的热分解反应来实现的。具体可以这样说明：用 III（II）族元素的烷基化合物作为 III（II）族元素的源，用 V（VI）族元素的氢化物作为 V（VI）元素的源。由于 III（II）族元素的烷基化合物在室温附近是蒸气压较高的液体（少数几个是固体），所以可以方便地用氢气或是氮气携带进入反应室，在反应炉内被加热的衬底表面处与 V（VI）族元素的氢化物进行热分解反应，生成单晶薄层。

与其他所有的晶体生长过程一样，MOCVD 的生长过程

是十分复杂的，对于其生长中的内在过程并没有一个精确、完整的认识。

实际的 MOCVD 生长过程可简略用图 11.4-12 描述，其主要步骤如下所述。

- 1) 参加反应的气体混合物向沉积区输运。
- 2) 反应物分子穿过滞留层扩散到衬底表面。
- 3) 反应物在热的衬底表面上热解产生原子和副产物。
- 4) 形成的原子在衬底表面找到合适的晶格位置固定下来。
- 5) 副产物从衬底表面脱附、扩散并排出系统。

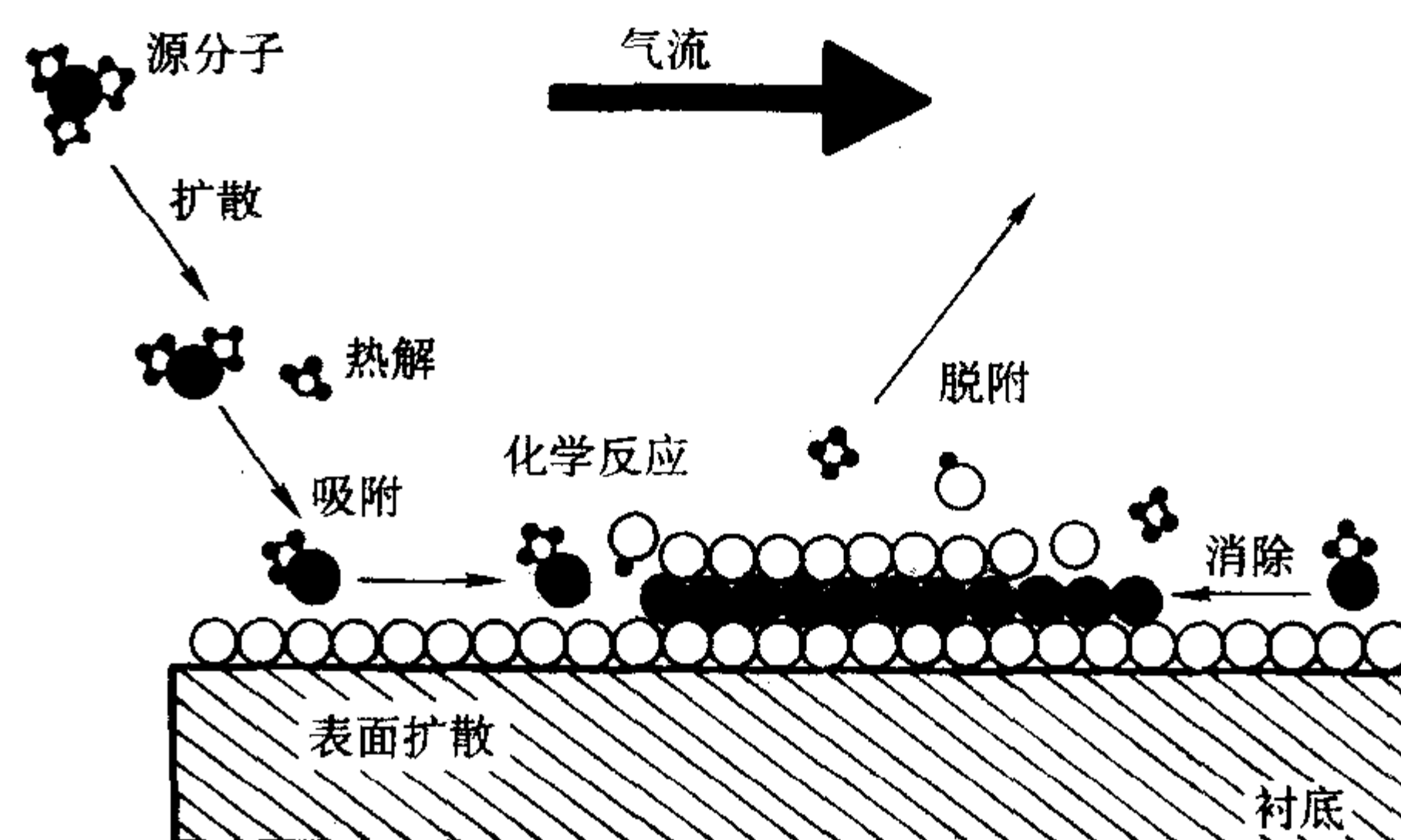


图 11.4-12 MOCVD 生长过程示意图

根据材料生长中生长速率随温度的变化关系将限制生长速率的过程分为三种主要机制：动力学控制、质量输运控制、热力学控制。动力学控制决定了各个步骤的速率，热力学控制决定了整个生长过程的驱动力，而质量输运控制决定了材料输运到固-气界面的速率。生长过程中这几个步骤是在瞬间依次发生的，其中最慢的步骤限制了总的生长速率。MOCVD 生长温度不同，限制生长速率的机制也会发生变化。图 11.4-13 给出生长速率随温度的变化关系。在较低的生长温度下，生长受衬底表面所发生的反应物吸附和脱附，生成物吸附、脱附等化学反应过程以及表面扩散过程所控制，在这一温度范围内，上述这些过程的速率随温度的升高而升高，因而材料生长速率也随温度的升高而升高，这一温度区段称为动力学控制区段。当生长温度升高到较高的温度时，各种动力学过程发生的速率较快，限制生长的因素变为气相扩散，而气相扩散的速率与温度基本无关，因而在这一温度范围内生长速率基本保持恒定，该温度区段称为质量输运控制区段。而当生长温度再次升高时，所有的表面过程、表面物理过程、化学反应过程、质量和热输运过程以及衬底表面



的化学反应过程都具有足够高的速率,不会对生长产生限制,此时生长是受热力学控制,由于 MOCVD 生长是放热反应,故该温度区段生长速率随温度的升高而降低。对于通常的材料生长,我们希望材料生长温度范围处于质量运输控制区段。在这种情况下,生长速率随温度和衬底偏角的变化基本不变,因此,生长过程容易控制、重复性好、适于大规模研发生产。

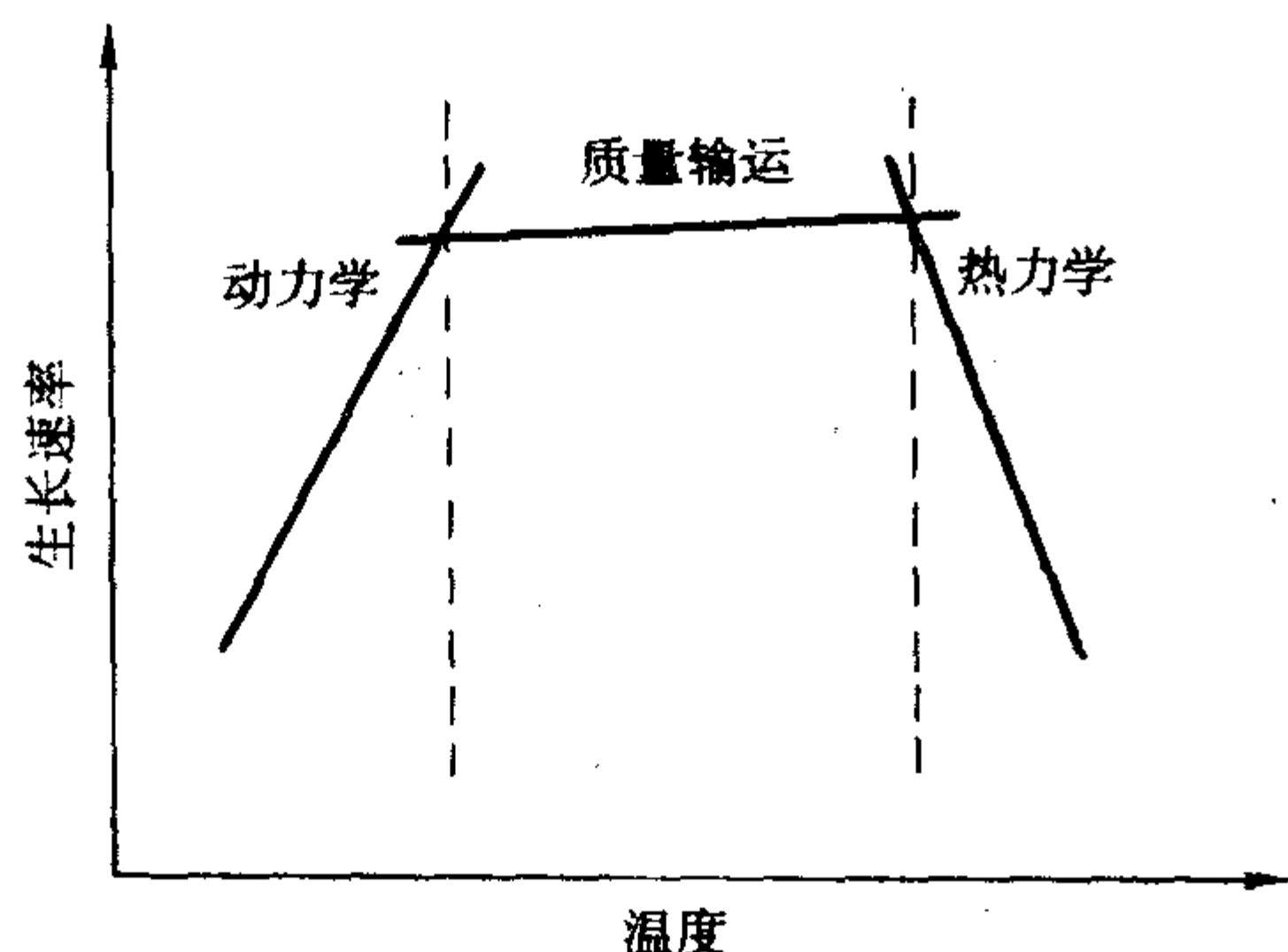


图 11.4-13 MOCVD 生长速率随温度变化关系

MOCVD 方法之所以成为当今最受重视、商用价值最高的外延技术,是因为它有以下特点。

1) 生长化合物半导体材料的各组分和掺杂剂都以气态形式通入反应室,因此,可通过精确控制气态源的流量和通断时间来控制外延层的组分、掺杂浓度、厚度以及异质结的界面等。

2) 若采用低压生长,可以减小外延生长过程的存储效应和过渡效应,因此异质界面可以实现单原子层突变,适合超薄层结构生长。辅以计算机全自动控制,就可以很方便地生长各种高质量的超晶格材料。

3) 晶体生长以热分解方式进行,是单温区外延生长,只要控制好反应源气流和温度分布的均匀性,就可以保证外延材料的均匀性。因此操作简单,重复性好,适于多片、大片外延生长,便于工业化大批量生产。

4) 外延生长速率取决于源的供给量,因此可以在较大范围内调整生长速度。较快的生长速率适用于大批量生产。

5) 原则上讲,只要能够选择合适的源就可以采用 MOCVD 方法生长包含该元素的材料。由于可供选择作为反应源的金属有机物种类较多,因而 MOCVD 方法使用上较为灵活。

6) 由于对真空度的要求较低,反应室的结构较简单,无需额外配置昂贵复杂的超高真空系统。

除了以上优点,由于生长原理、设备构造等方面的原因,MOCVD 存在以下不足。

1) 由于使用的原材料大多是易燃易爆的有毒气体,因此要求设备的气密性要好,要求装备安全监控和抽风装置。从环保和安全的角度来说并不是理想的材料生长设备。

2) 反应源中所包含的 C 等其他元素容易造成所生长材料的非故意掺杂。

3) 与 MBE 方法相比,MOCVD 的在位监测比较困难。

4) 生长过程中需要对许多参数进行精确控制以获得所需的均匀性和重复性,外界温度、湿度变化以及更新设备配件会影响生长的重复性。

5) 运营成本昂贵,包括它使用的反应源较为昂贵、长期消耗氮气氢气、需要配套超净、恒温恒湿、可排风等的实验室,但由于 MOCVD 可进行大规模、批量化材料生长,相对其他外延生长技术而言,单个外延片的成本较低。

总体来看,MOCVD 生长的材料所制作的器件在性能上

与 MBE、CBE 等外延方法得到的器件没有很大差别,但 MOCVD 具备可对组分、层厚、界面精确控制,适合大规模工业化生产,维护方便等其他外延技术无法同时具备的优势,所以全世界多数光电器件厂家采用 MOCVD 外延技术来生长光电子器件外延片。

一台最基本的 MOCVD 设备至少包括气体操作系统、反应室、加热系统和尾气处理系统四个部分。对于大型商用 MOCVD 设备来说,有时还会包括安全保护系统、报警系统以及计算机控制系统等。

气体操作系统包括各类Ⅲ族金属有机源和 V 族氢化物源及其辅助装置,气路管道,真空系统,以及气路中的各部件(阀门、质量流量控制计、压力控制器等)。

反应室是 MOCVD 设备的核心组成部分,通常可以分为水平式和垂直式两种,如图 11.4-14 所示。不同的 MOCVD 设备生产厂家对反应室的设计理念也有所不同。但其最终的目标均是要避免在反应室中出现离壁射流和湍流,保证只存在层流,从而使反应室内气流和温度均匀分布,实现大面积均匀生长。

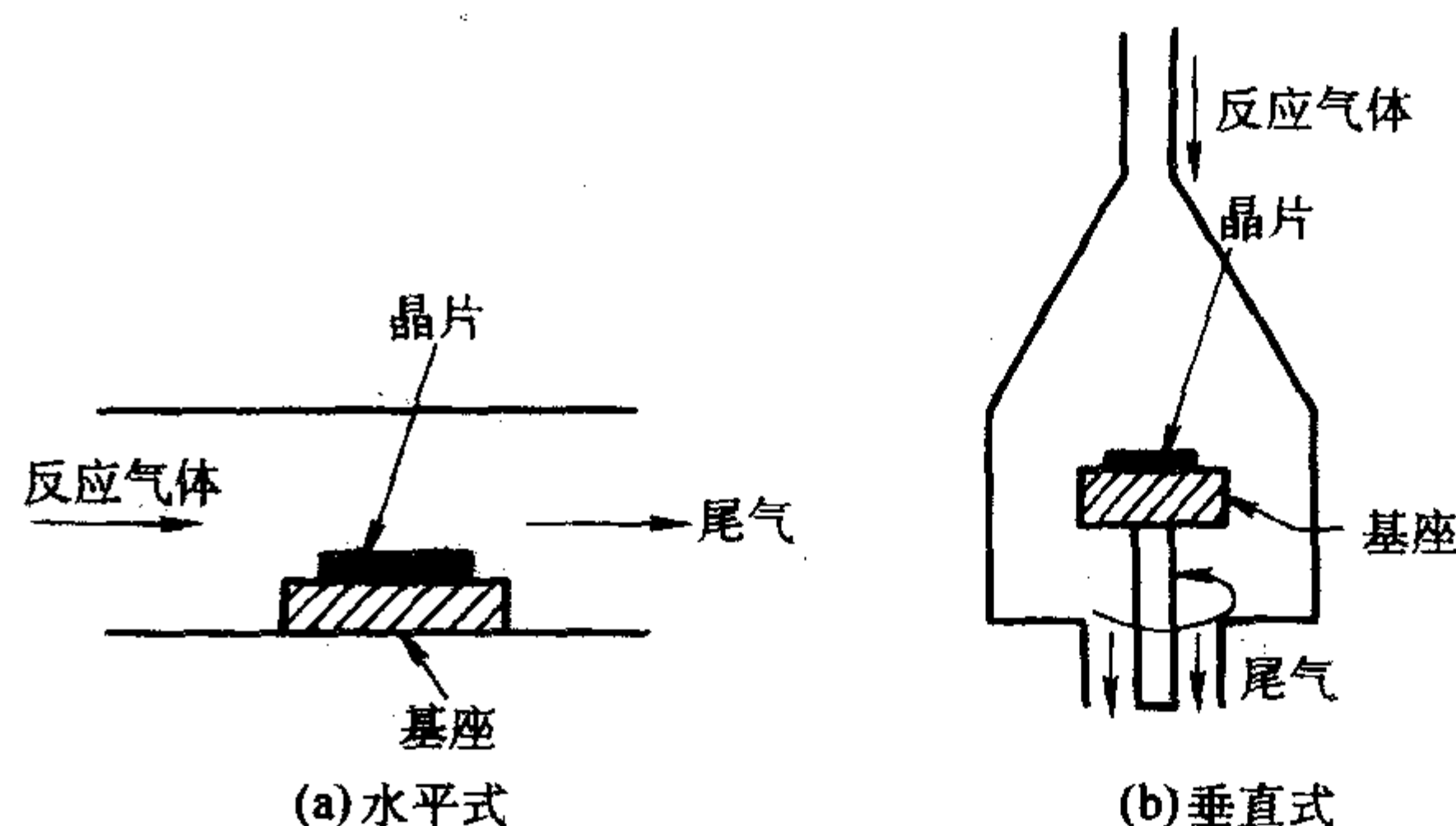


图 11.4-14 MOCVD 反应室设计示意图

水平式反应室比较常见,反应室由石英管和石墨基座组成,衬底放置在石墨基座上,反应气体从衬底表面水平流过。反应气体在流过衬底表面时由于发生反应而消耗,会造成衬底表面所生长材料的不均匀性。早期采用楔形或倾斜基座进行补偿来解决这一问题,现在通常是采用旋转衬底的方法来进行补偿。垂直式反应室中,反应气体的通入方向与衬底表面相互垂直,反应源直接覆盖整个衬底表面,从而避免了水平式反应室中存在的横向消耗问题。在垂直式反应室中,基座通常是高速旋转的,这会产生一个类似于泵的作用,将反应气体向下压,然后通过整个衬底,有利于提高生长的均匀性并避免湍流的形成。垂直式反应室的缺点是衬底的高速旋转对载气流量要求很高,造成大量反应源的浪费;并且机械结构上较为复杂,使用时还必须避免微粒对高速旋转装置的影响。

在 MOCVD 系统中,对衬底进行加热的方式主要有射频加热、红外辐射加热和电阻加热三种。大型反应室中常采用射频加热方式,由射频线圈通过诱导耦合方式对石墨基座进行加热,但这种加热方式结构复杂。在稍小的反应室中,通常采用红外辐射加热的方式,由卤钨灯产生的热能被转换成红外辐射,基座吸收红外辐射之后再转换成热能。电阻加热方式比较简单,通过给电阻丝通电产生热量来对基座进行加热。

MOCVD 系统中采用的反应源多为易燃易爆甚至有有毒的物质,尾气不能直接排入大气中。通常的处理方法是将尾气先通过过滤器(Filter)除去微粒(如 P 等),然后通过气体洗涤器(Scrubber)进行解毒。另一种方法是采用燃烧室将尾气中的物质进行热解和氧化,燃烧室通常为高温炉,它可以在 900~1000℃ 的高温下,将尾气中的物质进行热解和氧



化,反应生成的产物淀积在石英管的内壁上,很容易清洗,从而实现无害化。

## (2) MBE

MBE即分子束外延(Molecular Beam Epitaxy),是二十世纪六七十年代,由贝尔实验室的阿瑟(Arthur)和卓以和(A.Y.Cho)等人在真空蒸发镀膜基础上发展起来的一种外延技术。其基本原理是在超高真空( $< 133 \times 10^{-11}$  Pa)条件下,由一种或几种热原子束或分子束以一定的热运动速度,按照一定的比例在加热的衬底表面发生反应,外延生长成晶体薄膜。八十年代,MBE技术得到进一步的提高和发展,已能实现单原子层的精确控制,这意味着可以将原子以不同的排列组合规律进行外延生长,从而制备出全新的晶格匹配或失配的材料,发展各种新型的半导体器件。如今,MBE技术可用来外延生长半导体、金属和绝缘体的极薄单层和多层单晶薄膜,与“能带工程”紧密地联系在一起,成为发展新一代半导体材料和器件的关键技术。

同MOCVD一样,MBE生长也是一个比较复杂的过程,它涉及到入射分子或原子在衬底表面的吸附、脱附、分解、迁移、结合等多个的过程。

归纳起来,MBE具有以下特点:

- 1) 超高真空的生长环境和高纯度的源束流非常适合外延生长高质量单晶薄膜。
- 2) 生长速率可控制在 $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m/h}$ ,喷射束流通过开关挡板快速切换,可以实现层厚、组分、掺杂的原子级控制。
- 3) 与其他外延技术相比,生长温度较低,生长过程中主体原子和掺杂物质的扩散效应小、可以减少异质结界面的互扩散,实现原子级平整的外延层表面和突变异质结。
- 4) 外延生长时可进行原位实时监测,来获得表面结构、生长速率以及晶格常数等信息。
- 5) 设备复杂、价格昂贵、需要超高真空系统,不适合生长含有高蒸气压元素(如P)的化合物单晶,目前这一困难可以通过添加高温裂解炉来解决。

通常一台MBE设备具有三个真空工作室,即取送样品室、预备分析室和外延生长室。取送样品室用来快速取送样品,有的还可以用于清洁样品的表面;预备分析室可对送入的衬底片进行除气处理,同时对样品进行多种方法的表面分析研究;生长室进行外延生长。其中由包括传送杆、导轨和小车的传样系统完成样品在各个室之间的传递。每个室分别具有各自的真空抽气机组,室之间通过闸板阀相互隔离,样品小车通过导轨链条在各室之间传递样品。

外延生长室是整个MBE设备的核心部分,主要由超高真空系统、分子束源,样品架,表面检测和分析仪器组成,如图11.4-15所示。

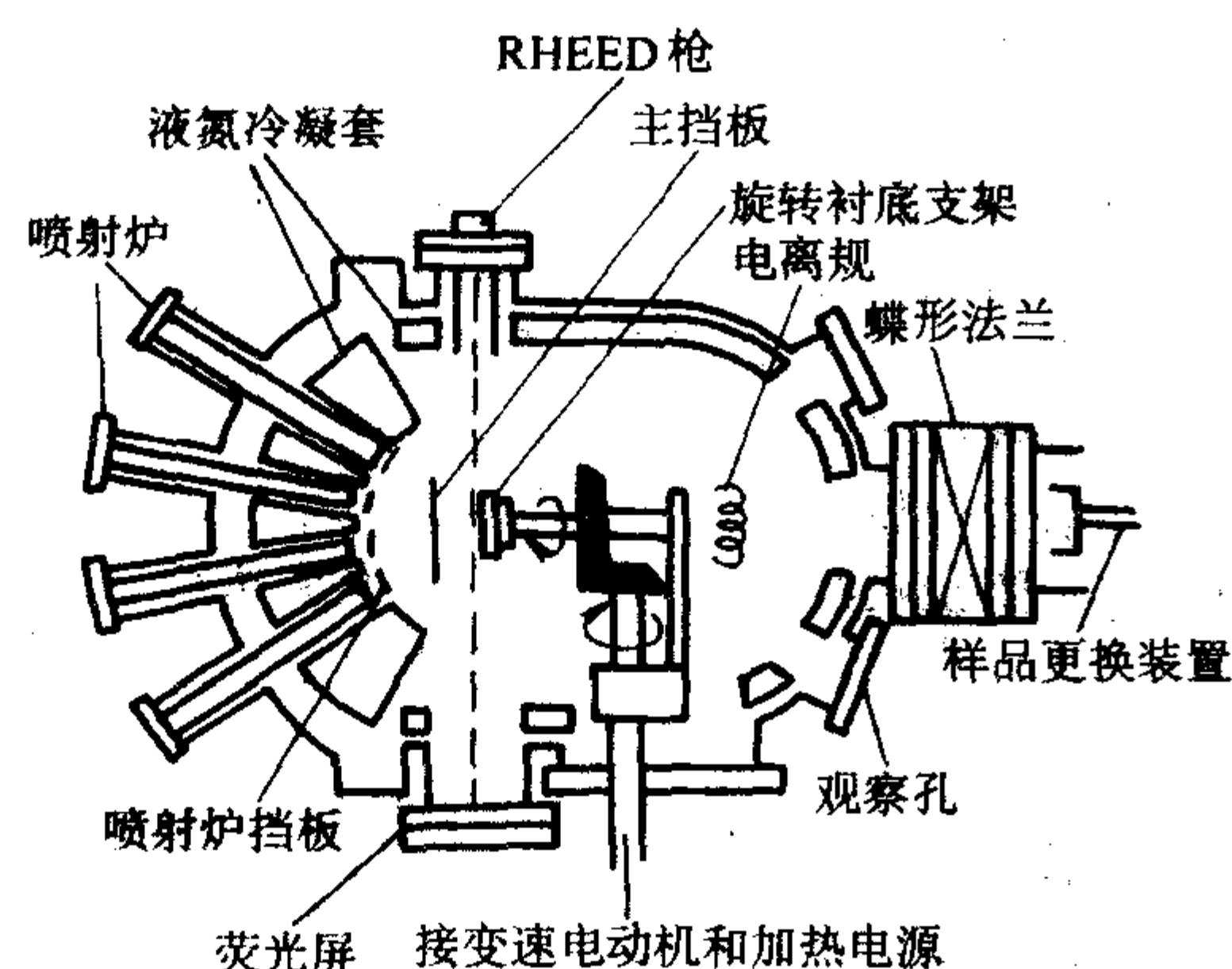


图 11.4-15 MBE 系统生长室的结构示意图

MBE 生长对真空度要求极高,外延生长室需常年维持

在 $10^{-9}$  Pa 的低压,因此分子束外延系统配备了机械泵、分子泵、离子泵等抽真空系统。为了尽量减小系统内残余气体分子造成的污染,通常生长室内还配有一个钛升华泵,它和液氮冷屏组成的辅助抽气系统大大降低了残余水蒸气和含碳气体浓度,利于生长高纯材料。同时还要对所有进入系统的部件预先进行烘烤除气,来保证超高真空系统不被破坏。

分子束源一般由喷射炉、挡板和液氮冷凝套构成,喷射炉中放置源的坩锅多由热解 BN 制成,加热坩锅的部件需要用 Ta、Mo 等耐熔金属做成。在放入源之前要将坩锅在高温下清洁,一般是将坩锅放在预处理系统中加热到 $1200^\circ\text{C}$ 以上,除气 24 小时即可达到理想效果。除喷射口外,整个喷射炉都被包在一个液氮冷凝套内,其作用是冷凝受热部件放出的大量气体和从喷射口射向其他方向的散射气体分子,从而有效地改善衬底和喷射炉附近的环境真空度。挡板装在喷射炉喷射口上方,用于快速打开和切换分子束流,从而达到精确控制外延层厚度、组分和掺杂,同时也可以防止各分子束源之间的交叉污染。根据设定的程序开关挡板、改变源温和控制生长时间,则可生长出不同厚度的化合物或不同组分比例的三元、四元固溶体及其异质结构,制备各种超微结构材料。

带有衬底加热器的样品架用来夹持样品,有外延生长、变换样品和测试束流三个固定位置。依靠液态钢的表面张力,外延衬底被固定在一个可安装到样品架上的活动钼托上。钼托后面的加热器可将衬底加热到一定温度,与钼托接触的热电偶用来测量温度。样品架可绕衬底的法线方向以 $0.1 \sim 120 \text{ r/min}$ 的速度自转,以提高外延层的均匀性。

除了直接用于外延生长的部件外,生长室还可配备进行在位分析的测试仪器。四极质谱仪主要用作超高真空系统的无油检漏和残余气体分析;反射式高能电子衍射仪(RHEED)用来观察样品表面的清洁度、平整度和表面结构;俄歇电子能谱仪(AES)用来确定表面原子层的化学组分;二次离子质谱仪(SIMS)用来检测各元素的纵向剖面分布。

分子束外延技术经过几十年的发展,已经从实验走向生产,并在不断地完善。针对器件制造的需求,成功地解决了外延材料大面积均匀、低表面缺陷密度、高重复、高产出率、低成本等一系列技术问题。在设备方面,从单片生长发展到多片生长,从人工操作到全面自动化作业,为分子束外延材料最终走向产业化奠定了基础。

## 3.2.2 大功率半导体激光器的材料制备

目前 GaAs 基的大功率半导体激光器所用的材料主要包括 GaAs、AlGaAs、InGaAs 和 AlGaInP; InP 基材料包括 InGaAsP、AlGaInAs 材料;对于 GaN 基蓝绿光和 II-VI 族半导体激光器,由于目前其输出功率还很小,这里的材料研究不介绍它们。本节以材料的 MOCVD 生长为例,简要说明各种材料的外延生长的特点。在通常的 MOCVD 生长中,影响外延材料质量的因数主要包括生长温度、V/III 比、生长速率、生长压力、衬底偏角、源材料和载气等。

对于在 GaAs (InP) 衬底上进行 GaAs (InP) 的外延生长来说,由于属于同质外延,因此在很大的参数选择范围内均可以得到令人满意的晶体质量和光学质量。生长温度、V/III 比、生长速率、生长压力、衬底偏角、源材料和载气等因素会对材料的本底掺杂浓度产生影响。在 GaAs 的 MOCVD 生长中,采用 $600 \sim 650^\circ\text{C}$ 的生长温度,适合的 V/III 比,高偏角的衬底和较高的反应室压力可以得到高纯度的 GaAs 材料。另外,采用三乙基镓(TEGa)取代三甲基镓(TMGa)作为 Ga 源,有助于降低材料中的 C 玷污。由于 InP 衬底热稳定性较差,相对于 GaAs 材料,InP 材料的 MOCVD 生长温度偏低,这使得 InP 材料的 O 含量较 GaAs 材料高。

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  材料是 GaAs 基大功率半导体激光器中最常用的化合物半导体,采用 GaAs/AlGaAs 结构,可实现 $0.70 \sim$



0.87  $\mu\text{m}$  波段的激光器。由于 AlAs 和 GaAs 的晶格常数差仅为 0.13%，所以外延生长 AlGaAs 材料时，可以不考虑晶格失配问题，同时通过改变组分可以实现对禁带宽度和折射率的调整。使用 MOCVD 方法生长 AlGaAs 要比 GaAs 难得多，其中最重要的原因在于 Al 原子具有很高的活性，Al 和  $\text{O}_2$  及  $\text{H}_2\text{O}$  反应的速率要比 Ga、In 快好几个数量级，它与 C 和 O 之间均会形成牢固的化学键。O 在 AlGaAs 中是一种深能级杂质，它可以作为非辐射复合中心降低材料中的少子寿命，并对 PL 谱的质量也有影响。O 掺入的机制主要是与 Al 形成氧化亚铝，这种低价氧化物的挥发性较差，容易掺入晶格中。其主要来源则有可能是系统的微漏引起的，也有可能是反应源和载气中残留的  $\text{O}_2$  或  $\text{H}_2\text{O}$  以及其他的氧化物造成的。在 AlGaAs 的 MOCVD 生长中，生长温度的变化不仅影响材料中的残留杂质浓度，更为重要的是，它可以对材料中的 O 的掺入有影响。由于在较高的温度下，吸附在表面上的氧化亚铝的挥发性提高，因此随着生长温度的升高，AlGaAs 中的 O 的含量会大大减小，通常 MOCVD 中 AlGaAs 的生长温度在 720~750℃。同时增加 V/Ⅲ比也能减小 AlGaAs 中的 O 的含量。

对于 AlGaAs 量子阱激光器，由于 Al 的存在，器件的可靠性和寿命降低。相对于 GaAs、InGaAs 量子阱结构，AlGaAs 量子阱较低的寿命限制了它的应用。后来人们发现给 AlGaAs 量子阱中掺入 In，由于 In 原子半径较大，可以使其中的暗线缺陷钉扎，阻碍其进一步繁殖和转移，从而提高器件的寿命。但由于临界厚度的限制，这里采用的 AlGaInAs 的 In 含量一般小于 20%。如果在引入 In 的同时，又使激光器的有源区不含 Al，则器件的寿命能更进一步提高，正是由于这点，众多的科研单位对无 Al 的 InGaAsP 大功率半导体激光器产生更浓厚的兴趣。

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  也是大功率半导体激光器领域常用的一种材料。这里只研究在 GaAs 衬底上进行 InGaAs MOCVD 生长的情况。由于  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  是由晶格常数相差较大的 InAs 和 GaAs 组成，与 AlGaAs 材料根本不同的是，除了在  $x=0$  的情况外，它不可能与 GaAs 匹配，GaAs 衬底上生长的 InGaAs 的厚度要受到临界厚度的限制。但是采用应变的 InGaAs 量子阱结构，可以将 GaAs/AlGaAs 激光器的激光波长向长波方向扩展，这又促使着 InGaAs 材料的应用。从目前的结果来看，GaAs 衬底上生长的 InGaAs 应变量子阱的波长还基本上在 1200 nm 以下，主要用于大功率 980 nm 半导体激光器的有源区，如果要达到光纤通信的 1310 nm 附近的波段，技术上还需要有大的突破。在 InGaAs 的 MOCVD 生长中遇到的一个重要问题是 In 源的选取。三甲基铟 (TMIn) 在常温下是一种固体，而对于固体来讲，它的蒸气压与它的表面积的大小有很大的关系，因此，在实际应用的过程中很难保证其蒸气压的饱和和稳定。尽管三乙基铟 (TEIn) 在常温下是液体，但它的化学性质极不稳定，运输和储存过程中在源瓶内就会发生分解，在生长中以  $\text{H}_2$  作为载气时也会发生分解，通常只能以  $\text{N}_2$  作为载气，并且在生长过程中它很容易与其他源发生寄生反应，从而对材料的性能造成不利的影响。到目前为止，应用最广泛的 In 源还是 TMIn。为了解决它的蒸气压不稳定的问题，已经有数家公司开发了专利技术。其中包括将 TMIn 溶解于惰性溶液，以液态的形式来提供蒸气压；采用多孔金属球吸附 TMIn，以扩大其表面积，达到稳定和饱和的蒸气压。这些技术在实际应用中都取得了令人满意的结果。

由于含 Al 材料易氧化，在材料中引入深能级，从而对材料的质量和器件的性能造成不利影响。因此在某些原来应用 AlGaAs 材料的领域，逐渐被与 GaAs 晶格匹配的 GaInP 和

InGaAsP 材料所取代。相比 AlGaAs 材料，GaInP 材料的表面复合速率更小，同时由于不含 Al，在生长中没有暗线缺陷的问题，位错的传播速度也比较小，这对提高器件的 COD 功率和寿命特别有效，也利于制作需要多次外延工艺的掩埋结构大功率半导体激光器；另外  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  材料和 GaAs 具有很好的选择腐蚀性，而对于 AlGaAs 和 GaAs 材料来说，选择腐蚀十分困难。正是由于 GaInP 材料相比于 AlGaAs 材料具有的这些优势，它被应用于 630~690 nm 红光半导体激光器的有源区、808 nm 激光器的波导层、无铝的 980 nm 激光器中的限制层等方面。

经常与 GaInP 一起应用的是 AlGaInP 四元材料。这种材料在  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$  附近与 GaAs 匹配，随着材料中 Al 组分的变化，该材料的禁带宽度可以从  $x=0$  时 (GaInP) 的 1.9 eV 变化到  $x=1$  时 (AlInP) 的 2.23 eV，对应的波长从 560 nm 到 650 nm，覆盖了从红光一直到绿光的波段。因此，这种材料不仅可以与 GaInP 一起，作为它的限制层和垒层组成 AlGaInP/GaInP 量子阱应用于红光激光器，还可以应用于红光发光二极管中。

对 (Al) GaInP 材料，外延生长中失配度的控制主要是靠调节源的流量配比。实际生长中一般 Ga 源的流量比较小，受到质量流量计精度的限制，以 Ga 源流量固定，调节 Al 源和 In 源的流量达到组分匹配。如果需要渐变组分的 Al-GaInP，则可以固定 In 源的流量，通过线性渐变 Ga 源、Al 源流量来控制组分变化。对 (Al) GaInP 材料，虽然提高生长温度和 V/Ⅲ比有利于抑制 O 杂质掺入，但对含 In 材料，高温下的再蒸发 (re-evaporation)，以及温度对有序化 (ordering) 的影响又需要低温生长，这使得 AlGaInP 材料生长的温度窗口比较窄。由于 Ga (Al) 和 In 的共价键半径不同，内在的驱动力使得Ⅲ族原子会偏离随机分布规律，在 (Al) GaInP 材料外延生长中就会存在无序和有序结构。无序结构中，Ga 和 In 在Ⅲ族元素的位置上是随机排列的。而在有序结构中，Ga 和 In 平面在 [111] 方向上交替排列的，可以说形成了 GaP/InP 的单分子层的超晶格。有序结构导致 (Al) GaInP 材料的带隙缩小，带隙差、折射率、输运特性等发生变化。在实际的应用中，根据不同的需要通过调节生长条件来得到有序或无序的 AlGaInP 材料。例如，在 AlGaInP 高亮度橙黄发光管中需要采用无序化的 AlGaInP 材料，以 GaInP 材料作为有源区的红光量子阱激光器中可以通过调整有序度来改变激光波长，在无 Al 的 980 nm 激光器中作为限制层应用的 GaInP 材料也需要尽量无序以提供更好的载流子限制。决定 (Al) GaInP 外延层有序度的因素很多，主要包括生长温度、V/Ⅲ比、生长速率、衬底晶向、Ga 源的种类、Al 的组水、掺杂等。

InP 衬底上生长 InGaAsP 或 InGaAlAs，可以实现 1.1~2.0  $\mu\text{m}$  的长波长激光器。由于长波长激光器主要用于通信领域，关于大功率器件的研究比较少，目前比较常见的长波长大功率半导体激光器主要是泵浦光纤 Raman 放大器的 14xx nm LD 和泵浦 EDFA 的 1480 nm LD。与短波长 GaAlAs/GaAs 材料系量子阱材料相比，InGaAsP/InP 材料系量子阱材料的外延生长难度要大得多。首先，四元系材料的生长时要同时满足两个条件：一是与 InP 衬底晶格匹配 (InGaAsP/InP 是大失配材料系，其最大失配可达 7%，而 GaAlAs/GaAs 材料的最大失配度只有 0.13%)；二是要精确控制组分，以达到所需要的波长。此外，InGaAsP/InP 材料系外延生长时使用的 V 族氢化物  $\text{PH}_3$  和Ⅲ族烷类有机金属化合物 TMIn、TEIn 的热分解特性差异较大。 $\text{AsH}_3$ 、TMGa、TMAI 有较为一致的热分解特性，而  $\text{PH}_3$  与 TMIn 的热分解特性差别很大， $\text{PH}_3$  分解相当困难，如果没有石墨基座和外延衬底的催化作用，700℃ 的温度下分解也很小，但是 TMIn 在 150℃ 时就开始分解，这给



P分压的控制、InP系材料大面积均匀生长和组分精确控制带来困难。生长温度过低,各原子没有足够的动能达到合适的位置,就被冻结住,这样淀积的材料容易产生位错键,影响结晶的质量;温度过高,含P的四元化合物就不容易得到好的表面,尤其是含P量越多,生长的难度越大。因此只有在合适的生长温度下,各原子的动能足够大,它们可以在片子表面移动,找到合适的位置,各原子间有规律的键合,形成高质量的晶体。同时,V/Ⅲ比对外延层表面影响很大,V/Ⅲ选得不合适,V族源或Ⅲ族源的富余或缺,会妨碍四种原子按正常的比例规则地生长,导致结晶质量下降,表面形貌恶化。另外,在InGaAsP/InP异质结构生长时需要同时进行V族元素P、As和Ⅲ族元素In、Ga的复杂切换,这会对异质结界面的陡峭程度和平整度有较大的影响。

AlGaInAs和InGaAsP材料在室温下带隙覆盖范围基本相同,并且有着相似的有效电子、空穴质量,室温霍尔迁移率和折射率。两者最大区别是导带偏移量,正是由于InP/AlGaInAs材料系中导带偏移大,因此AlGaInAs激光器具有较高的微分增益,在高温下工作仍有较大的量子效率,可以满足激光器无制冷、大功率、高速率的工作要求。相对于InGaAsP材料,AlGaInAs材料的MOCVD生长具有以下优点。首先,由于四元合金AlGaInAs材料中只有单一的V族元素As,因此不会发生像InGaAsP材料在高温处理(如材料生长、淀积、退火等工艺)时,由于材料中有两个V族元素而引起在异质结界面处发生V族元素As、P的互扩散和混晶现象,从而更容易获得陡峭的异质界面,有利于器件的高温稳定工作。其次,由于Al和Ga原子半径相差很小,因此可以利用In源控制外延材料的应变,交互调节Al源和Ga源流量,在保持AlGaInAs多量子阱厚度和应变量的同时,调节AlGaInAs多量子阱光荧光至所需波长。这样可以方便地实现不同波长(1.31~1.55 μm)激光器结构的生长。线性的调节Al源和Ga源流量可以方便地得到带隙渐变的分别限制异质结的限制层。这可以进一步提高激光器有源区两侧对光子和载流子的限制能力。当然要生长出高质量的AlGaInAs材料,需要综合考虑如生长温度、V/Ⅲ比、生长压力等多方面因素的影响,生长窗口比较窄。

在GaAs和InP材料的MOCVD生长中,常用的p型掺杂剂为Zn,一般由DEZn或DMZn提供。这两种掺杂源均有较高的饱和蒸气压,并且Zn的掺杂浓度与它的气相含量间具有很好的线性关系。但是,对于Zn掺杂来说,最大的缺点是在高的掺杂浓度下,它的扩散速率很高。这不仅使它在高掺杂时难以形成陡峭的掺杂界面,更为严重的是,在某些器件的生长过程中,如果是在高Zn掺杂的区域生长后进行其它结构的生长,Zn的扩散可能会破坏预期的掺杂分布,从而对器件的性能造成灾难性的影响。为了克服Zn扩散对器件性能的影响,又开发出Mg p型掺杂剂。Mg的扩散比Zn要慢得多,但是Mg也有缺点,首先,它的掺杂行为是非线性的,这使得实验中难于控制;其次,Mg掺杂的记忆效应比较明显;另外,Mg与Si和Al一样,很容易被氧化,因此,在它的生长中对系统中氧沾污的要求十分严格。近年来,C也作为p型掺杂剂得到重视,C的扩散系数很小,但是C掺杂浓度比较低,需要后工艺来提高掺杂浓度,现在C掺杂已经广泛使用在隧道结和HBT中。

对于GaAs和InP材料来说,可以选择的n型杂质包括Ⅳ族的替代Ⅲ族元素位置的Si、Ge或Sn,也包括Ⅵ族的替代V族元素位置的S、Se和Te。实验中,一般采用SiH<sub>4</sub>作为Si源进行GaAs的n型掺杂生长。SiH<sub>4</sub>作为Si源时,由于它的热解温度较高,掺杂过程是热力学限制的,也就是说,掺杂浓度随生长温度的上升而上升,随着生长速率的加快而

下降。Si源掺杂剂的最大优势在于它没有任何的记忆效应,而对于另一种常用的Se源掺杂剂,生长时它会吸附在反应室的内壁上,从而影响在材料中获得陡峭的掺杂界面。

### 3.3 大功率半导体激光器的器件制作

本节简要介绍大功率半导体激光器的器件制作工艺。普通的氧化物条形激光器结构简单,工艺方便易行,制作成本低,早期的大功率半导体激光器多是采用该种结构。当然为了改善普通氧化物条形结构电流扩展大的缺点,需要额外的腐蚀工艺来得到台面微腐蚀条形结构、脊形双沟深腐蚀条形结构。直接采用氧化物绝缘层进行电流限制得到的普通氧化物条形结构虽然制作工艺简单,周期短,但电流扩展效应明显,得到的半导体激光器阈值高、效率低;若在制备电极前腐蚀掉不需要的激光器重掺杂的欧姆接触层,就可得到台面微腐蚀条形结构,虽然该类器件的电流限制不是最好,但是该类器件制作方便、成品率高、稳定性好,是大功率半导体激光器单管经常采用的方法。若借鉴脊形波导激光器的结构,便可以的到脊形双沟深腐蚀条形结构,这类器件可以很好限制电流扩展,但其需要精确控制腐蚀工艺,腐蚀过程引入的有源区损伤也对器件结构造成影响,总体来说该结构相对复杂,得到的器件成品率低、稳定性稍差。此外为了提高激光器的最大输出功率还可以采用比较复杂的制作工艺,如多次外延工艺、量子阱混杂工艺、腔面钝化工艺等。

这里以普通的宽条形激光器为例,简要说明大功率半导体激光器单管的制作工艺,同时也以非相干列阵为例说明大功率半导体激光器列阵的制作工艺。图11.4-16为普通的宽条形激光器结构主要工艺步骤的示意图。图11.4-17为大功率半导体激光器列阵主要工艺步骤的示意图。

由流程图可见大功率半导体激光器外延片材料生长是器件制作的核心工艺,一般采用MOCVD或者MBE方法生长外延片,材料生长的优劣决定着器件性能和成品率,因此通常要采用电化学C-V、PL谱、X-ray双晶衍射仪等测试手段,进行材料质量检测,通过不断调整生长参数来优化材料质量。大功率半导体激光器列阵外延结构的优化设计也至关重要。需要根据量子阱激光器理论,设计阱、垒、波导层、限制层的禁带宽度、厚度、掺杂浓度等,以满足阈值、波长、效率、发散角的要求,同时优化材料和结构,提高器件的转换效率,降低器件热损耗,使激光器的输出水平远离材料的COD损伤阈值,提高器件的可靠性。此外由于大功率半导体激光器管芯尺寸较大,所以要通过对衬底偏角、生长温度、生长速率、流量控制、V/Ⅲ比、掺杂、生长中断等工艺条件的精确控制来保证外延片的大面积、高均匀性的生长。

绝缘膜主要用来进行电学隔离、以及用作扩散或腐蚀时的阻挡层,一般为SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等材料。绝缘膜的淀积有多种方法,如热氧化生长法、常压化学气相沉积法、低压气相沉积法和电子回旋共振等离子体化学气相沉积等。此外也可采用高频溅射方法。对绝缘薄膜的要求是致密性好,均匀性好,能有效地起到隔离作用。

光刻、腐蚀工艺是大功率半导体激光器制作中的另一重要工艺。一般通过紫外光刻方法确定出所需的图形结构,然后采用腐蚀工艺去掉不需要的各层,制作出所设计的激光器结构。对于普通的宽条形激光器结构目前多是采用湿法腐蚀工艺(化学反应)来刻蚀台面,而对于一些要求比较高的场合也可以采用干法刻蚀工艺(等离子刻蚀,反应离子刻蚀,磁回旋共振刻蚀等)。腐蚀过程中需要精确控制腐蚀速率和腐蚀深度,另外要尽可能保证腐蚀的均匀性,并减小腐蚀带来的副作用。



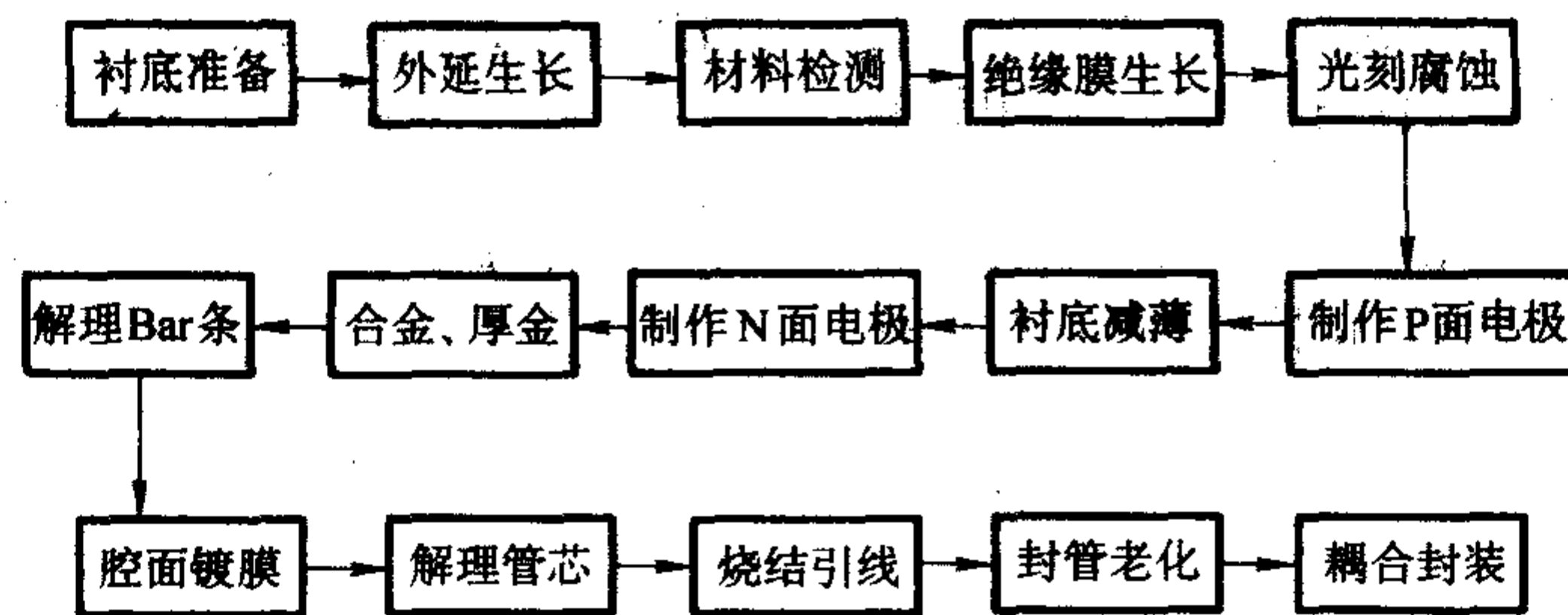


图 11.4-16 普通的宽条形激光器结构工艺步骤的示意图

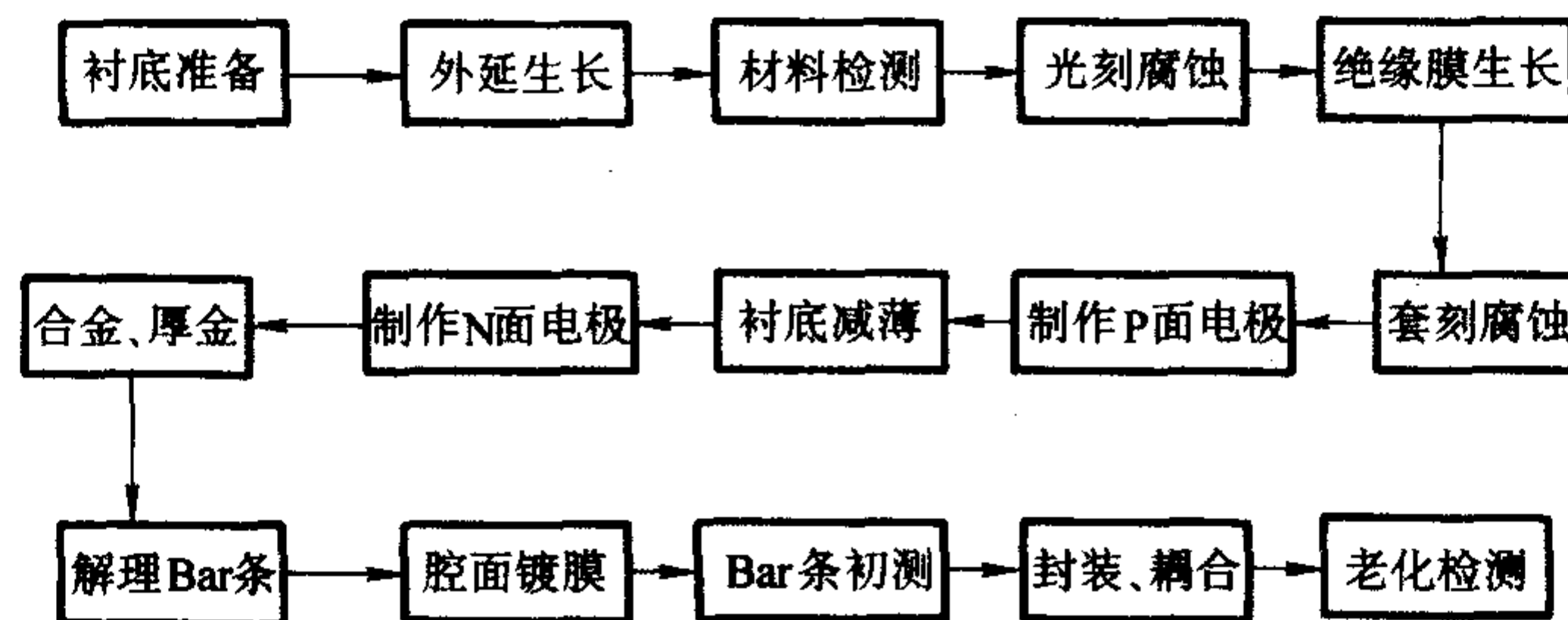


图 11.4-17 大功率半导体激光器阵列工艺步骤的示意图

电极制作又称欧姆接触制备，是大功率半导体激光器制作过程中看似简单却又十分重要的工艺。欧姆接触性能的优劣不仅影响器件的功率转换效率，而且关系到器件工作的热状态，直接影响器件的可靠性和寿命。目前对于 GaAs 和 InP 材料，其 n 型、p 型材料的欧姆接触都有成熟的电极材料和制作工艺。P 面电极可以选用的材料有 Ti/Pt/Au、CrAu 合金、ZnAu 合金等，一般是通过磁控溅射、射频溅射、电子束蒸发等工艺来制作。N 面电极采用的材料多为 AuGeNi 合金，一般通过真空蒸发的方法来淀积电极。需要注意的是对于 P 面、N 面电极均需要进行退火合金，其目的是使冶金学的相互作用最小化，并获得合金接触的最高电导。另外要通过对进行电接触引线的一面溅射厚金，来增加其可焊性。

衬底减薄的目的是使管芯有着良好的电学接触、良好的导热能力，同时也利于管芯和巴条的解理。减薄的过程是用石蜡、蜂蜡或其他易溶解、低熔点、无污染的材料，将外延片粘接在抛光板上，然后采用金刚砂或氧化铝抛光粉进行机械磨抛，或是采用化学腐蚀磨抛。需要注意的是衬底减薄之后，需要对外延片进行清洁处理，因为其上往往会粘附有石蜡或是其他黏结剂，这些有机物会对其后的工艺流程造成影响。

解理是将已做成器件的芯片分解成单个巴条和单个管芯的工艺。通常是采用金刚石刀或是手术刀片在减薄后的芯片上，沿一定的方向轻压，使得芯片从解理面断开形成腔面。解理工艺通常是手工操作，解理技术的关键是力度的掌握，使解理过程不能对腔面造成损伤，否则会对器件的寿命造成很大影响。

腔面镀膜是大功率半导体激光器制作中的另一重要步骤，可以起到保护腔面，防止氧化，提高可靠性的作用。对含 Al 材料的大功率半导体激光器，这项工艺尤为重要。腔面镀膜的主要内容有两个方面：一是膜系的选择；二是高反射膜反射率与增透膜透射率的选择。基本原则是：通过后腔面反射膜的光尽可能少，使激光尽可能由前腔面透过，同时又不引起明显的腔面附加吸收和附加损耗，进而维持激光器的阈值电流不变，甚至降低。

至此，巴条和管芯的制作工艺基本完成，需要通过封装工艺来得到实用化的大功率半导体激光器产品。根据管芯的

用途不同，所采用的封装工艺也有所区别。对不需要进行光纤耦合输出的大功率半导体激光器单管，直接进行管芯烧结，引线压焊，封管。管芯烧结是将检验合格的管芯用焊料烧结在热沉上。对大功率半导体激光器来说，通常是采用钎焊料或是金锡合金焊料，将管芯 P 面向下烧结在热沉上，来增强器件散热能力，减小热沉和管芯之间由于热膨胀系数不同造成的退化。烧结时采用氮气保护，既要保持黏结牢固，黏结均匀，同时所用焊料也不能过多，以防止焊料溢出底面污染解理面和有源区。引线压焊是用超声热压球焊机将金丝连接在管芯的电极上，以做电流注入的引线。焊点要牢固，但不能加压过强，否则在管芯内会产生微损伤或是对金线强度造成影响。对烧结在热沉上的管芯根据实际需要，进行直接封管或是进行光纤耦合。

对于制作大功率半导体激光器阵列来说，除了材料生长，腔面镀膜外，光隔离技术和封装致冷技术也是至关重要的。

前面第 2.2 节的大功率半导体激光器阵列的横向结构设计中讲到，为了抑制横向模式的产生，需要对阵列中的各个发光单元进行光学隔离。采用腐蚀工艺进行光隔离灵活方便，应用广泛，通过设计不同的隔离深度和宽度，可以起到电学隔离和光学隔离作用，有效地提高巴条的输出功率。

大功率半导体激光器阵列是大电流工作，对巴条与热沉的电接触和热接触提出了更高的要求，封装应该遵从电阻小、热阻小、光路畅通、应力小的原则，其主要实现途径包括热沉的结构设计，热沉的材料、黏结材料、黏结方式的选择和高效致冷技术的应用。热沉材料的选择主要考虑材料的热传导系数和热胀系数（CTE）与激光器芯片相匹配，同时还应具有易于加工，与激光器管芯烧结容易、可靠性高等特点。可供选择的热沉材料有铜、金刚石、BeO、CTE 匹配合金等，目前多采用综合性价比比较高的无氧铜材料。黏结方式有：压焊、烧结、黏附等。黏结材料要具备以下特征：热传导系数大；热膨胀系数与外延片结构、热沉材料相匹配；合适的熔点；长期与器件相容性。另外，大功率半导体激光器阵列器件的功率密度高，在工作中，如果没有有效的散热措施，导致器件的工作温度上升，其结果是波长漂移或者根本就不工作。对于高占空比和连续工作阵列，散热显得尤为重



要。激光二极管列阵封装最重要的参数是封装密度和热阻,这两个量是相互矛盾的,封装密度的提高,指线列阵单元的间距减小,热功率密度也相应的提高,散热变得更困难,器件热阻增大,这样对器件的长期工作不利。所以在封装研究过程中,提高封装密度的同时,也要降低器件热阻。降低热

阻的办法是使用微通道致冷,微通道致冷最先用在微电子领域,将此项技术用于大功率列阵的致冷是相当成功的,对促进大功率列阵的发展起到很大的作用,特别是对高占空比准连续和连续器件,微通道致冷是更好的选择。

编写:马骁宇(中国科学院半导体研究所)

方高瞻(中国科学院半导体研究所)

林涛(中国科学院半导体研究所)

王俊(中国科学院半导体研究所)

郑凯(中国科学院半导体研究所)



# 第5章 非线性光学晶体及其制备

## 1 低温相偏硼酸钡

低温相偏硼酸钡晶体 ( $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 简称 BBO) 是中国科学家发明的一种非线性光学晶体。它是迄今可用于紫外波段的最优良的非线性晶体之一, 已广泛应用于各种谐波发生器、光参量振荡器和光参量放大器等方面。

偏硼酸钡 BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 具有高温相 ( $\alpha$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 和低温相 ( $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 两种结构类型, 其相转变温度为  $(925 \pm 5)^\circ\text{C}$ 。( $\alpha$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 具有对称中心, 空间群为 R $\bar{3}$ C, 无倍频效应;  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (BBO) 无对称中心, 点群为 C<sub>3v</sub>-3 m, 空间群为 C<sub>3v</sub>-R $\bar{3}$ C, 取六方坐标时, 晶胞参数  $a = b = 12.532 \times 10^{-10} \text{ m}$ ,  $c = 12.717 \times 10^{-10} \text{ m}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ,  $Z = 6$ 。每个单胞有 6 个 [Ba<sub>3</sub> (B<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>] 分子, 因此有 12 个 (B<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)<sup>3-</sup> 平面环, 晶体结构是由孤立的 (B<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)<sup>3-</sup> 基团有序堆集的结果, 其法线方向和晶体的 Z 轴平行, 所以 BBO 晶体是一种极性晶体。

顶部籽晶法是最早应用于 BBO 晶体生长的方法, 生长出的 BBO 晶体最大尺寸达到  $\phi 120 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ , 曾使用的助熔剂体系主要有: B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、Na<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、NaCl、BaCl<sub>2</sub>、NaF、KF、BaF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>O-NaCl、Na<sub>2</sub>O-BaO、Na<sub>2</sub>O-NaF、NaCl-NaF、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等。目前被广泛应用的是 Na<sub>2</sub>O 和 NaF, 且采用 NaF 作为助熔剂优于 Na<sub>2</sub>O, 原因在于: ①在相同的温度下, BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-NaF 体系的黏度低于 BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>O 体系的黏度; ②BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-NaF 二元体系为简单的共晶体系, 而 BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>O 体系中除了有一个共晶点外, 还有新相 BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>O 形成; ③BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-NaF 体系具有较宽的生长范围。

助熔剂提拉法是在顶部籽晶法的基础上发展起来的生长 BBO 晶体的实用方法。20 世纪 90 年代初, 采用助熔剂提拉法从 Na<sub>2</sub>O 等助熔剂中生长出高光学质量的 BBO 晶体, 晶体最大尺寸达  $\phi 84 \text{ mm} \times 18 \text{ mm}$ 。最近, 在改进的 BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O 体系中, 采用提拉法生长出  $\phi (65 \sim 75) \text{ mm} \times (35 \sim 40) \text{ mm}$  的 BBO 晶体。与顶部籽晶法生长方法相比, 助熔剂提拉法生长主要有以下优点: ①晶体生长速度较快; ②能在较小尺寸的坩埚中生长出较厚的晶体; ③可以防止晶体生长到一定尺寸时因碰坩埚壁籽晶出现折断而掉落的问题。助熔剂提拉法已成为目前 BBO 晶体生长最常用的方法。

熔体提拉法也被应用于 BBO 晶体的生长, 1990 年, 用射频感应炉在大气气氛中提拉生长出  $\phi 7 \text{ mm} \times 18 \text{ mm}$  的 BBO 晶体。随后, 通过改进生长工艺, 获得了  $\phi 20 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$  的 BBO 晶体。1991 年, 以 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 1:4 的混合气体作为生长气氛, 生长出无裂纹透明块状 BBO 晶体, 尺寸为  $\phi 15 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$ 。与助熔剂法相比, 熔体提拉法具有以下优点: 生长速率快 (生长速率为助熔剂法生长速率的十几倍到上百倍)、可避免助熔剂杂质的污染、能在较小的坩埚中获得较大直径的晶体。然而采用熔体提拉法生长 BBO 晶体存在以下问题: ①在生长过程中, 为避免相变的发生, 通常会采用大的温度梯度, 由于大的温度梯度不可避免地在晶体中产生大的应力, 导致晶体中有严重的开裂现象, 进而导致光学不均匀性以及低的 SHG 值, 并难以生长大尺寸的 BBO 晶体。②籽晶问题, 由于提拉法的生长温度高于相变温度, 为避免籽晶的相变, 通常采用铂金丝为籽晶, 但需要采用缩颈工艺, 增加

了生长难度。③受晶体生长习性的影响, 晶体外形难以控制。

此外, 以 Na<sub>2</sub>O 和 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作助熔剂, 用熔剂浮区法 (Traveling Solvent-zone Melting, TSZM) 法生长出了  $\phi 10 \text{ mm} \times 16 \text{ mm}$  的 BBO 晶体; 采用激光加热基座生长法 (Laser-heated pedestal growth, LHPG), 生长出直径  $100 \sim 1\,000 \mu\text{m}$ , 长  $0.5 \sim 1.0 \text{ cm}$  的 BBO 单晶纤维。为了提高 BBO 晶体的生长速度和质量, 研究人员还研究了多种生长新工艺, 如: 坩埚旋转、连续加料、通入惰性气体、外加电压、热场旋转法 (Heat field rotation method, HFRM) 等。经过近 30 多年的努力, BBO 晶体的生长方法和工艺条件已日趋完善和成熟, 晶体质量日渐提高, 成本逐步降低。图 11.5-1 是中国科学院理化所生长的 BBO 晶体照片。



图 11.5-1 BBO 晶体

BBO 晶体具有良好的物化性能及优异的线性和非线性光学性质, 分别见表 11.5-1。

表 11.5-1 BBO 晶体的基本物化性质

|                      |   |
|----------------------|---|
| 熔点                   | $(1\,095 \pm 5)^\circ\text{C}$                        |
| 相变温度                 | $(925 \pm 5)^\circ\text{C}$                           |
| 密度                   | $3.85 \text{ g/cm}^3$                                 |
| 莫氏 (Mohs) 硬度         | 4   |
| 光学均匀性 ( $\Delta n$ ) | $\approx 10^{-6}/\text{cm}$                           |
| 线性吸收系数 ( $\alpha$ )  | $< 0.001/\text{cm}$ ( $\lambda = 1\,064 \text{ nm}$ ) |
| 比热容                  | $1.91 \text{ J}/(\text{cm}^3 \cdot \text{K})$         |
| 吸湿灵敏度                | 低   |
| 热膨胀系数 $\perp C$ (11) | $4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$                     |
| // C (33)            | $36 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$                    |
| 热导率 $\perp C$ (11)   | $0.08 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$            |
| // C (33)            | $0.8 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$             |
| 热光系数 $dn_o/dT$       | $9.3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$                   |
| $dn_e/dT$            | $16.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$                  |

BBO 晶体为负光性单轴晶 ( $n_o > n_e$ ), 透光波段为  $189 \sim 3\,500 \text{ nm}$  (高透光波段为  $190 \sim 2\,600 \text{ nm}$ )。

BBO 晶体的 Sellmeier 方程为:

$$n^2 = A + B/(\lambda^2 - C) - D\lambda^2 \quad (11.5-1)$$

式中,  $\lambda$  为真空波长 (单位  $\mu\text{m}$ );  $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $D$  为 Sellmeier 系数, 其数值列于表 11.5-2 中。



表 11.5-2 BBO 晶体 Sellmeier 方程系数

| 指数    | A       | B        | C        | D        |
|-------|---------|----------|----------|----------|
| $n_o$ | 2.735 9 | 0.018 78 | 0.018 22 | 0.013 54 |
| $n_e$ | 2.375 3 | 0.012 24 | 0.016 67 | 0.015 16 |

BBO 晶体能够实现下列相位匹配方式: I 型  $o+o \rightarrow e$ ; II 型  $e+o \rightarrow e$ 。表 11.5-3 列出了 I 型和 II 型几个典型波长的相位匹配角的计算值和实验值。BBO 晶体具有迄今为止从紫外到近红外最宽的相位匹配范围 (表 11.5-4), 其最短的倍频输出波长为 204.8 nm, 最短的和频输出波长为 189 nm (表 11.5-5)。

表 11.5-3 BBO 晶体几个典型波长的相位匹配角

| 波长/ $\mu\text{m}$ |             |             | 相位匹配角                 |       |       |
|-------------------|-------------|-------------|-----------------------|-------|-------|
| $\lambda_1$       | $\lambda_2$ | $\lambda_3$ | 匹配方式                  | 计算值   | 实验值   |
| 1.064 2           | 1.064 2     | 0.532 1     | $\theta_{\text{ooe}}$ | 22.8° | 22.8° |
|                   |             |             | $\theta_{\text{ooo}}$ | 32.9° | 32.9° |
| 1.064 2           | 0.532 1     | 0.354 7     | $\theta_{\text{ooo}}$ | 31.3° | 31.3° |
|                   |             |             | $\theta_{\text{ooe}}$ | 38.4° | 38.5° |
| 0.532 1           | 0.532 1     | 0.266 0     | $\theta_{\text{eeo}}$ | 47.6° | 47.5° |
|                   |             |             | $\theta_{\text{ooo}}$ | 81.0° | 81.0° |
| 1.064 2           | 0.354 7     | 0.266 0     | $\theta_{\text{ooo}}$ | 40.3° | 40.2° |
|                   |             |             | $\theta_{\text{ooe}}$ | 46.6° | 46.6° |
| 1.064 2           | 0.266 0     | 0.212 8     | $\theta_{\text{ooo}}$ | 51.1° | 51.1° |
|                   |             |             | $\theta_{\text{ooe}}$ | 57.2° |       |
| 0.532 1           | 0.354 7     | 0.212 8     | $\theta_{\text{ooo}}$ | 69.6° | 69.3° |

注:  $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$ 、 $\lambda_3$  相互关系是:  $1/\lambda_1 + 1/\lambda_2 = 1/\lambda_3$

表 11.5-4 BBO 晶体相位匹配的有关参数

|                                       | 相位匹配类型 | 二倍频  | 三倍频  | 四倍频  | 五倍频   |
|---------------------------------------|--------|------|------|------|-------|
| $d_{\text{eff}}$<br>[ $d_{36}$ (KDP)] | I      | 3.81 | 3.51 | 2.72 | 2.49  |
|                                       | II     | 2.63 | 2.20 | 0.07 | 0.91  |
| $\Delta\theta$<br>/mrad·cm            | I      | 0.96 | 0.49 | 0.31 | 0.21  |
|                                       | II     | 1.49 | 0.65 | 1.93 | 0.27  |
| $\rho$<br>/ (°)                       | I      | 3.2  | 4.1  | 4.9  | 5.5   |
|                                       | II     | 4.0  | 4.5  | 1.4  | 5.0   |
| $\beta$<br>/fs·mm <sup>-1</sup>       | I      | 85   | 339  | 569  | 1 791 |
|                                       | II     | 140  | 432  | 699  | 1 954 |

表 11.5-5 BBO 晶体倍频系数  $10^{-9}$  esu

| $d_{ijk}$ | 实验值                              |
|-----------|----------------------------------|
| $d_{111}$ | $\pm (4.60 \pm 0.30)$            |
| $d_{222}$ | $< - (1/20) d_{111}$             |
| $d_{311}$ | $\leq - (0.07 \pm 0.03) d_{111}$ |
| $d_{322}$ | $= d_{311}$                      |
| $d_{333}$ | $\approx 0$                      |

BBO 晶体有效非线性系数为

$$d_{\text{effI}} = d_{31} \sin\theta - d_{22} \cos\theta \sin 3\phi \quad (11.5-2)$$

$$d_{\text{effII}} = d_{22} \cos^2\theta \cos 3\phi \quad (11.5-3)$$

激光损伤阈值:  $\lambda = 1\ 065\ \text{nm}$ :  $5\ \text{GW}/\text{cm}^2$  (10 ns),  $10\ \text{GW}/\text{cm}^2$  (1.3 ns);

$\lambda = 532\ \text{nm}$ :  $1\ \text{GW}/\text{cm}^2$  (10 ns),  $7\ \text{GW}/\text{cm}^2$  (250 ps);

电光系数:  $r_{13} = 2.7\ \text{pm}/\text{V}$ ,  $r_{22}$ ,  $r_{31} < 0.1r_{11}$

半波电压:  $V_\pi = 48\ \text{kV}$  ( $\lambda = 1.064\ \mu\text{m}$ )

BBO 晶体因具有宽的透过波段范围和相位匹配区间、高的倍频转换效率、高的激光损伤阈值、高的光学均匀性、宽的温度接收角及较易获得高光学质量大尺寸的透明晶体等优点。

在全固态激光技术中, BBO 晶体作为非线性光学介质有很多应用, 这里简要叙述如下。

### 1.1 Nd: YAG 激光倍频

BBO 晶体 Nd: YAG 激光二、三、四倍频上的性能优异, 是 213 nm 光五倍频的最佳选择。二倍频的转换效率大于 70%, 三倍频 60%, 四倍频 50%, 213 nm 光五倍频的输出功率可达 200 mW。BBO 对高功率 Nd: YAG 激光腔内倍频的效果也非常理想。使用防反射镀膜 BBO 的声光调 Q Nd: YAG 激光器腔内倍频可获得 15 W 平均功率的 532 nm 光。使用 600 mW 倍频输出的锁模 Nd: YLF 激光器泵浦, Brewster 斜角 BBO 腔外共振可输出 66 mW 的 266 nm 相干光。

### 1.2 超快脉冲激光倍频

在超快脉冲激光的二、三倍频中, BBO 的性能要大大优于 KDP 和 ADP。目前, 可提供的最小尺寸的 BBO 晶体为 0.02 mm。在相速度匹配和群速度匹配方面, 用一个小型 BBO 晶体可达到 10 fs 激光脉冲的有效倍频。

### 1.3 钛宝石激光和 Alexandrite 激光倍频

使用 BBO 晶体的 Alexandrite 激光的 I 类二次谐波可输出波长范围为 360~390 nm 的紫外线, 其中 378 nm 波长光的脉冲能量为 105 mJ (31% 的二次谐波转换率), 三次谐波可输出波长范围为 244~259 nm, 脉冲能量 7.5 mJ (24% 的混频转换率) 的紫外光。钛宝石激光可获得大于 50% 的二次谐波转换率, 以及更高的三次和四次谐波转换率。

### 1.4 在 OPO 和 OPA 中的应用

BBO 在 OPO 和 OPA 中的功能非常强, 可产生从紫外线到红外线的一系列可调谐射线。

#### (1) 532 nm 泵浦 OPO

一个 7.2 mm 长的 I 类 BBO 晶体可获得波长范围为 680~2 400 nm 的 OPO 输出, 峰值功率 1.6 mW, 能量转换率可达 30%。输入泵浦能量为 532 nm 波长 40 mJ, 脉冲宽度为 75 ps。较长的 BBO 晶体可获得更高的能量转换率。

#### (2) 355 nm 泵浦 OPO 和 OPA

用 Nd: YAG 激光泵浦, 使用 BBO 的 OPO 的输出能量超过 100 mJ, 波长范围为 400~2 000 nm。使用 BBO 晶体的 OPO 系统输出的可调谐波长范围在 400~3 100 nm, 确保了波长为 430~2 000 nm 部分的能量转换率在 18%~30% 之间。

II 类 BBO 可用来减小退化点附近的线宽。用 BBO 获得了 0.05 nm 的线宽和 12% 的转换率。但是, 在 II 类相位匹配中, 一个较长的 BBO 晶体 (>15 mm) 通常被用来减小振荡阈值。

用 355 nm 波长的皮秒 Nd: YAG 激光来泵浦使用 BBO 的 OPA 获得的脉冲具有窄带 (<0.3 nm), 能量高 (>200  $\mu\text{J}$ ) 和可调谐性高 (400~2 000 nm) 的特点。这种 OPA 可获得超



过50%的最大能量转换率，因此在很多方面都比通常的染料激光性能优越，如转换率高，可调谐范围宽，易维护，设计简单，操作简便等。另外，使用BBO的OPO或二次谐波BBO的OPA可获得205~3 500 nm之间的连续相干光。

(3) 其他

用266 nm波长的Nd:YAG激光的四次谐波对使用BBO的OPO泵浦可输出330~1 370 nm波长范围的连续相干光。

### 1.5 在电光调制中的应用

BBO晶体光学品质好，光损伤阈值高，而且透过波段宽，适合用作高功率、高重复频率电光调Q开关和紫外电光调Q开关晶体。但由于其电光系数小（只有KTP晶体的四分之一左右），半波电压高，且晶体Z向长度受到生长技术限制，因此，在实际使用中，需要太高的调制电压（电压在4 000 V左右），给使用带来不便。

## 2 三硼酸锂

三硼酸锂晶体（LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>，简称LBO）是由中国科学家发明的一种性能优秀的非线性光学晶体，是目前最适合用于高平均功率全固态激光器的二、三倍频晶体（分别可产生532 nm及355 nm的相干辐射）。此外通过和频，用LBO晶体还可以获得接近180 nm的深紫外波长相干光。

LBO非同成分熔化，需要采用助熔剂法进行生长。在早期的研究中一般采用B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为自助熔剂生长LBO晶体，存在的问题是熔液黏度高，不利于热量传输和质量传输，晶体生长需要在很慢的降温速率条件下进行，以保证从生长界面排除多余的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。生长直径为60~70 mm，厚度为10~20 mm的晶体所用时间需三个月之久。20世纪80年代末到90年代初，我国福建物构所和人工晶体研究所等单位开始用不同的工艺方法来生长LBO单晶，并相继制备出光学级大尺寸（50~60 mm）的LBO单晶。图11.5-2是中科院LBO晶体照片。

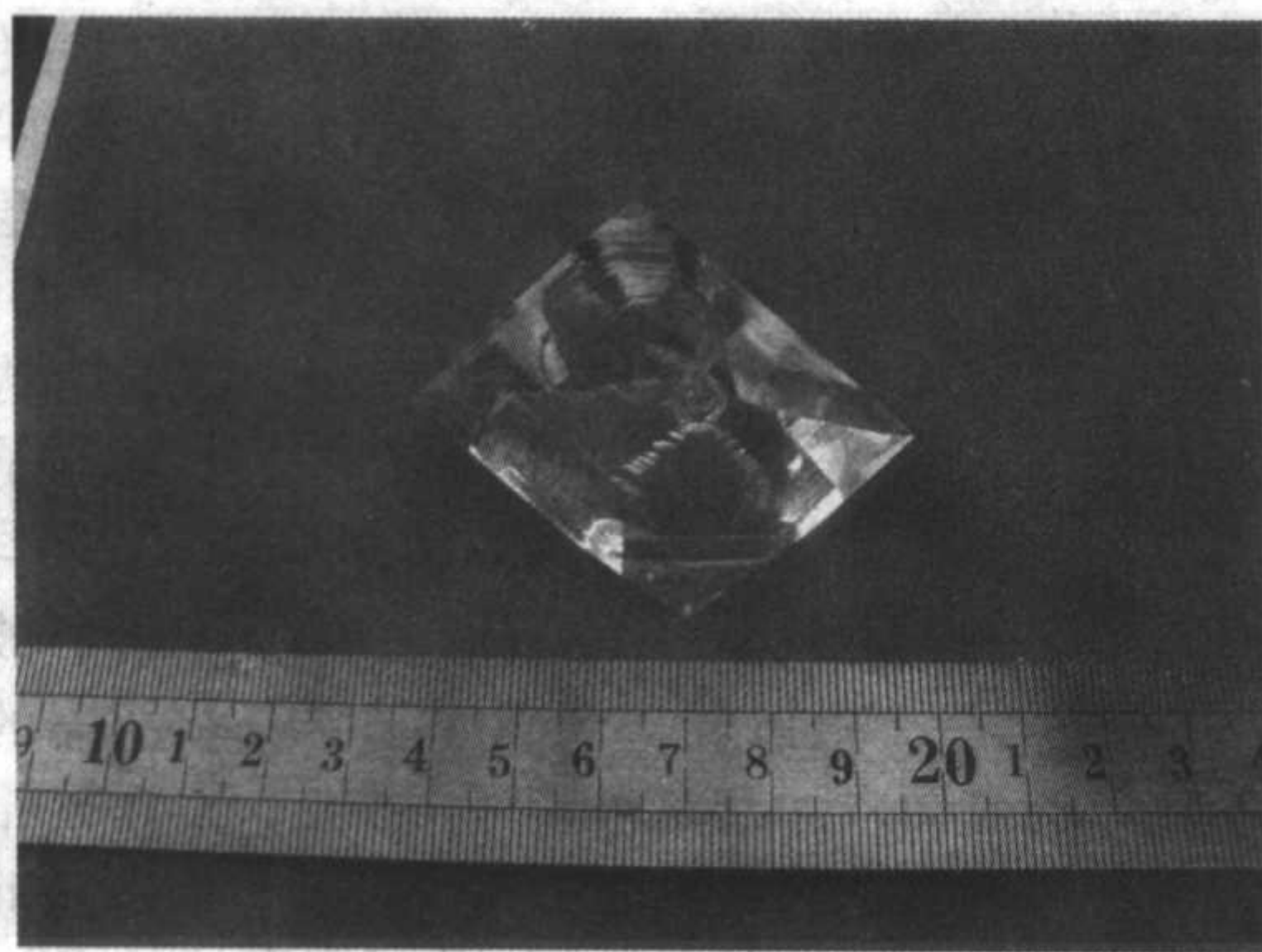


图 11.5-2 LBO 晶体

近年来俄罗斯对MoO<sub>3</sub>助熔剂体系进行了系统研究，确定了LBO在MoO<sub>3</sub>助熔剂体系中的结晶区，生长了重达290 g的大尺寸、高质量LBO晶体。

LBO属正交晶系，mm2点群，Pna2<sub>1</sub>空间群，晶格常数 $a = 8.447\,3 \times 10^{-10}$  m， $b = 7.378\,8 \times 10^{-10}$  m， $c = 5.139\,5 \times 10^{-10}$  m， $Z = 4$ ， $c$ 轴为极性轴。LBO为负双轴晶体， $2V_z = 109.2^\circ$ （ $\lambda = 532.1$  nm）。密度 $d = 2.47$  g/cm<sup>3</sup>，透过波段约为160~2 700 nm。LBO晶体莫氏硬度为6，力学性能良好，有利于晶体的切割抛光，但稍有潮解性。

该晶体中的结构基元是B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>阴离子基团，B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>基团相

互连接，沿 $c$ 轴方向形成螺旋链状结构，每条螺旋链又通过硼氧桥键相互连接构成三维骨架，Li离子位于B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>基团骨架间隙之中。LBO的这种结构特性决定了晶体的主要非线性光学性能，如B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>基团的螺旋结构使得晶体的紫外吸收边较小，达到了160 nm；同时又使LBO晶体的双折射率较小（0.047），倍频输出波长只能到277 nm；LBO晶体结构中（B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>） <sub>$n \rightarrow \infty$</sub> 在空间沿 $Z$ 轴构成紧密的45°螺旋线无穷排列，使得LBO晶体的抗激光损伤阈值大大提高，是目前激光损伤阈值最高的晶体之一。对1 064 nm的激光损伤阈值高达25 GW/cm<sup>2</sup>（0.1 ns）。

由于属于mm2对称点群，LBO晶体具有5个非零倍频系数： $d_{31} = d_{15} = 2.51 \times d_{36}$ （KDP）； $d_{32} = d_{24} = 2.69 \times d_{36}$ （KDP）； $d_{33} = 0.15 \times d_{36}$ （KDP）。LBO的有效非线性光学系数 $d_{\text{eff}}$ 表达式为

$$\text{XY平面} \quad d_{\text{eff}} = d_{32} \cos \phi \quad (11.5-4)$$

$$\text{YZ平面} \quad d_{\text{eff}} = d_{31} \cos \theta \quad (11.5-5)$$

其中 $\theta$ ， $\phi$ 是相匹配角。XY平面和YZ平面是LBO晶体通常使用的平面。随着相匹配角从0°增大到90°，LBO的有效非线性系数由于 $\cos \theta$ 或 $\cos \phi$ 因子的缘故从最大值减小到0。在可见光波段，LBO的相匹配角较小，它的有效非线性系数数值较大。对于Nd:YAG激光的倍频（1 064 nm→532 nm），LBO的Ⅰ类相匹配角仅是11.6°，有效非线性系数计算值为 $2.6 \times d_{36}$ （KDP），接近最大值。在紫外波段，相匹配角增大，有效非线性系数下降。

LBO晶体的线性吸收系数分别为 $\alpha = 0.003\,1$  cm<sup>-1</sup>（ $\lambda = 350 \sim 360$  nm）和 $\alpha = 0.000\,35$  cm<sup>-1</sup>（ $\lambda = 1\,064$  nm）。

$$\text{LBO的Sellmeier方程为: } n^2 = A + B/(\lambda^2 - C) - D\lambda^2 \quad (11.5-6)$$

式中， $\lambda$ 为真空波长（单位 $\mu\text{m}$ ）； $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $D$ 为Sellmeier系数，其数值列于表11.5-6中。

表 11.5-6 Sellmeier 方程系数

| 指数    | $A$       | $B$       | $C$       | $D$       |
|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $n_x$ | 2.454 14  | 0.011 249 | 0.011 35  | 0.014 591 |
| $n_y$ | 2.539 07  | 0.012 711 | 0.012 523 | 0.018 54  |
| $n_z$ | 2.586 179 | 0.013 099 | 0.011 893 | 0.017 968 |

LBO晶体在室温下能够实现Ⅰ型和Ⅱ型的1 064 nm激光的二倍频和三倍频。当LBO晶体使用作二倍频实验，且基频光沿一个主平面传播（Ⅰ型， $\theta = 90^\circ$ ；Ⅱ型， $\phi = 90^\circ$ ）时可以获得最大的可允许角和最小的离散角。对于三倍频的情形性质，也是如此。表11.5-7~表11.5-9列出了LBO晶体主要的非线性光学、有关相位匹配参数以及有关的热学性质。

表 11.5-7 LBO 的非线性光学系数

| 性质                         | 数值                                      |
|----------------------------|---|
| 非线性光学系数/pm·V <sup>-1</sup> | $d_{31} = d_{15} = \pm (1.09 \pm 0.09)$ |
|                            | $d_{32} = d_{24} = \pm (1.17 \pm 0.17)$ |
|                            | $d_{33} = \pm (0.15 \pm 0.02)$          |

表 11.5-8 LBO 晶体相位匹配的有关参数

| 参数   | 相位匹配类型 | 二倍频  | 三倍频  |
|--|--------|------|------|
| 有效非线性系数<br>$d_{\text{eff}} [d_{36} \text{ (KDP)}]$ | Ⅰ      | 2.63 | 2.11 |
|  | Ⅱ      | 2.36 | 1.87 |
| 角度带宽 $\Delta\theta$<br>/mrad·cm                    | Ⅰ      | 7.4  | 1.9  |
|  | Ⅱ      | 17.3 | 5.6  |



续表 11.5-8

| 参数                              | 相位匹配类型 | 二倍频  | 三倍频   |
|---------------------------------|--------|------|-------|
| 温度带宽<br>/°C·cm                  | I      | 7.04 | 17.66 |
|                                 | II     | 7.09 | 3.47  |
| 走离角 $\rho$<br>/ (°)             | I      | 0.40 | 1.05  |
|                                 | II     | 0.35 | 0.53  |
| $\beta$<br>/fs·mm <sup>-1</sup> | I      | 55   | 218   |
|                                 | II     | 108  | 304   |

表 11.5-9 LBO 的热学性质

| 性质                    | 数值                               |
|-----------------------|----------------------------------|
| 热膨胀系数/K <sup>-1</sup> | $\alpha_x = 10.8 \times 10^{-5}$ |
|                       | $\alpha_y = -8.8 \times 10^{-6}$ |
|                       | $\alpha_z = 3.4 \times 10^{-6}$  |

LBO 除广泛用作 YAG 激光的二倍频和三倍频外，还用于 YLF 及 YAP 等激光的二倍频及三倍频，钛宝石激光的倍频，以及由 532、355 nm 及 308 nm 泵浦的 OPO 及 OPA。2003 年美国光谱物理公司报导，他们使用 LBO 三倍频晶体的商业 355 nm 准连续全固态激光器输出功率达到 15 W。

LBO 晶体用作光参量振荡时，具有“相位匹配折返现象”，在同一泵浦源激发下可以同时实现一对信号光和对闲频光的双波长输出。图 11.5-3 分别显示了 I 型和 II 型角度调谐的相位匹配曲线，可以看到在波长为 1 210 nm 处，这两条曲线产生了相位匹配波长的折返现象。在折返点的下部，随着相位匹配角  $\phi$ （对于 II 型匹配为  $\theta$  角）的增加，波长向短波方向移动；而在折返点的上部，情况正好相反，随着  $\phi$  角（对于 II 型匹配为  $\theta$  角）的增加，相匹配波长向长波方向移动。这两条曲线表明，对 LBO 晶体，从可见光到近红外区，相对于同一个相匹配角，能同时实现一对波长的相匹配，这是在相位匹配范围内首次发现的一种新现象。

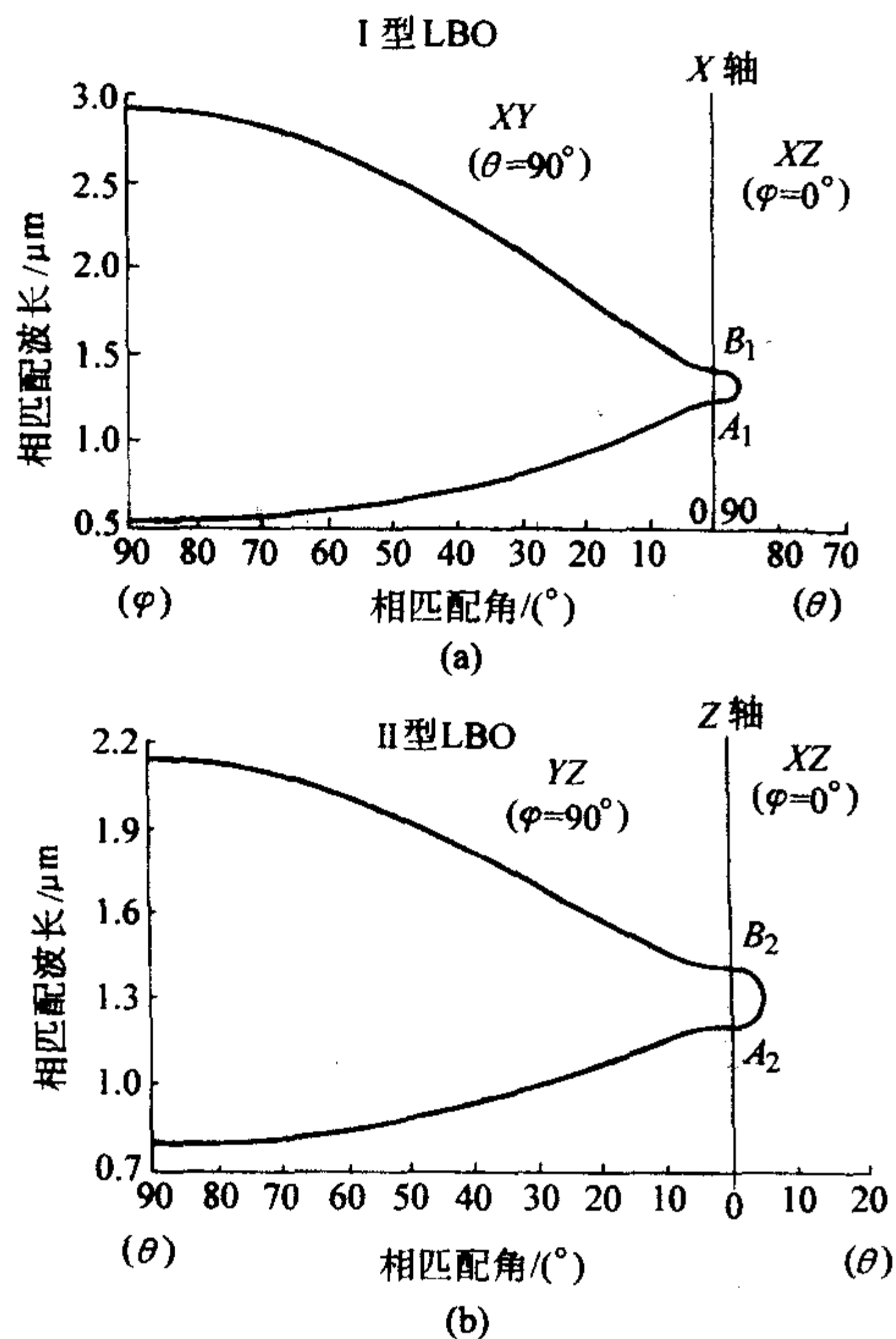


图 11.5-3 LBO 晶体的 I 型和 II 型角度调谐的相位匹配曲线

在相位匹配特性方面，LBO 晶体的另一个突出的优点是具有相当宽的温度调谐 90°非临界相位匹配 (NCPM) 的范围，并且也具有折返现象。LBO 晶体对 YAG 激光的二倍频 (1 064 nm→532 nm)，NCPM 温度为 148℃，方向沿 X 轴；对钕玻璃激光的二倍频 (1 047 nm→523.5 nm)，NCPM 温度为 166.5℃，方向沿 X 轴。图 11.5-4 分别显示了 LBO 晶体 I 型和 II 型温度调谐的 90°非临界相位匹配曲线。从这两条曲线中可以看出两个特点：①在 -40~280℃ 温度范围内，LBO 晶体具有迄今为止最宽的 90°非临界相位匹配的范围，即从 900~1 600 nm；②由于相位匹配波长的折返现象，使得在同一温度下能同时满足一对波长的相位匹配，其中一个在长波区，一个在短波区。由于这一特殊性能，LBO 晶体使用在光参量振荡时，无论角度调谐还是温度调谐，都能同时实现双波长输出，即能在同一泵浦源下同时输出一对信号光和对闲频光，从而使 LBO 晶体的光参量振荡器的调谐范围得到大幅度的提高。

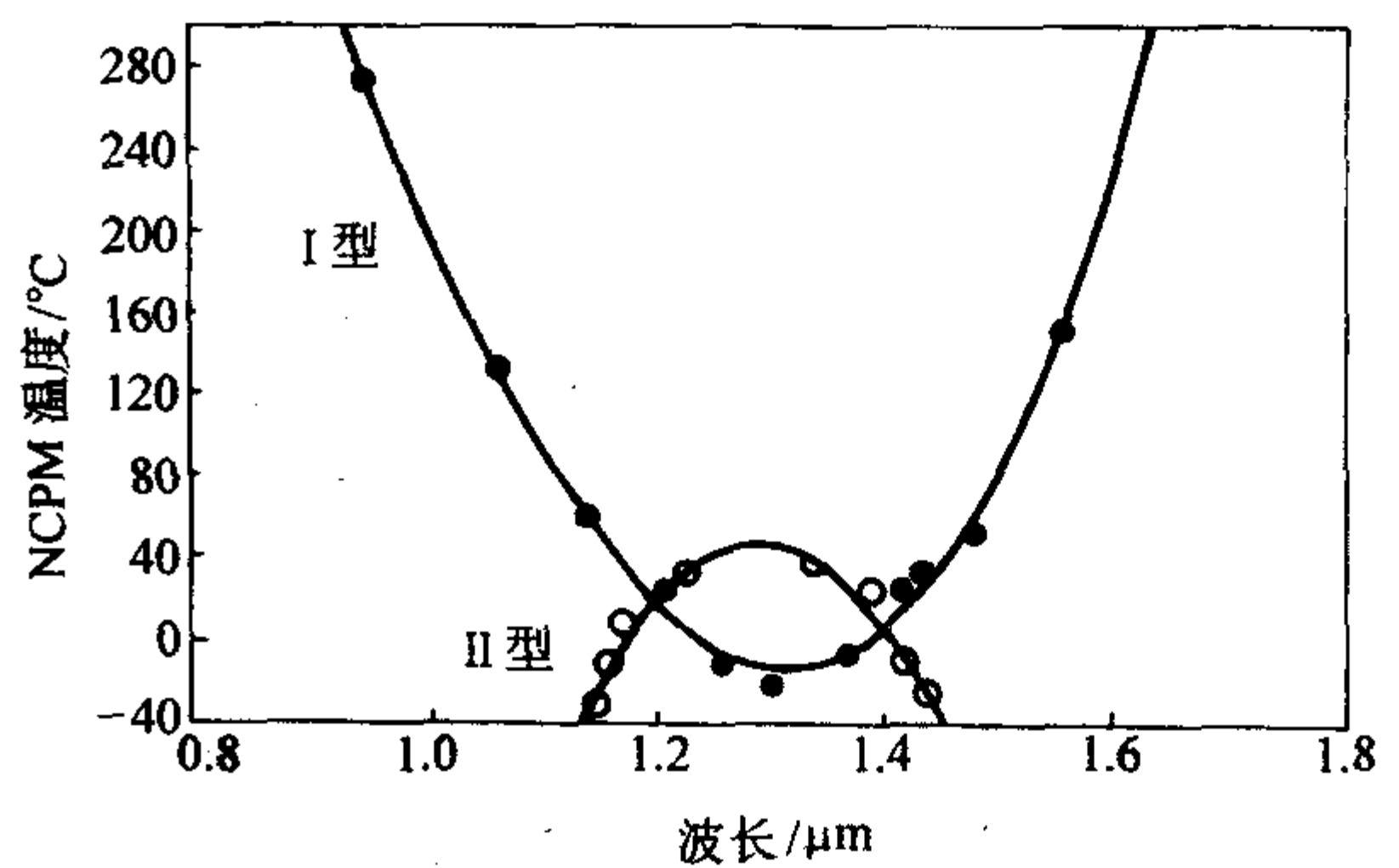


图 11.5-4 LBO 晶体的 I 型和 II 型温度调谐的 90°非临界相位匹配曲线

### 3 氟代硼铍酸钾

氟代硼铍酸钾晶体 ( $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ ，简称 KBBF) 是中国科学家发明的一种性能优秀的新型深紫外非线性光学晶体，也是目前唯一可以直接倍频产生 200 nm 以下相干光的晶体。

KBBF 属于三方晶系，点群  $D_3$ ，空间群  $R32$ ，晶胞参数  $a = 4.427(4) \text{ \AA}$ ， $c = 18.744(9) \text{ \AA}$ ， $Z = 3$ ，是负单轴晶体。KBBF 由基本结构单元 ( $\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ ) 叠加而成，层与层之间以静电力相结合，和层内原子共价键结合力相比要弱得多，所以 KBBF 晶体结构具有明显的层状特性。基本结构单元  $\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2$  中，一个铍原子和三个氧原子、一个氟原子一起构成一个  $\text{BeO}_3\text{F}$  四面体基团；每两个这种四面体基团与一个  $\text{BO}_3$  平面三角形相连，构成了由一个氧原子与两个铍原子（或一个氧原子与一个铍以及一个硼原子）交替相连的平面六元环结构，而平面六元环之间以 B-O 键或 Be-O 键相连构成了无穷的平面网络结构，氟原子位于这种平面网络的上方和下方。根据阴离子基团理论，KBBF 结构中这种  $\text{BO}_3$  基团相互平行的排列，有利于二级极化率叠加而产生较大的宏观倍频系数。 $\text{BeO}_3\text{F}$  基团由于在空间相互反向排列，对倍频系数的贡献相互抵消，所以 KBBF 的宏观倍频系数的主要贡献来自于  $\text{BO}_3$  基团。KBBF 的这些结构使之成为一种理想的深紫外非线性光学材料，例如 KBBF 中  $\text{BO}_3$  基团的氧原子与铍原子的结合消除了悬挂键，使得 KBBF 的紫外吸收边达到 150 nm 附近。

KBBF 晶体物理化学性质稳定，不溶于水，不潮解，不溶于强碱，以及盐酸、硝酸等强酸；莫氏硬度 4 左右，密度  $d = 2.4 \text{ g/cm}^3$ ，熔点为 1 025.9℃。沿 (001) 面特别容易解理。

KBBF 于 820℃ 左右分解，不能一致熔融，故不能用通



常的熔体法来进行晶体生长。一般用助熔剂法在 820℃ 以下生长 KBBF 单晶。KBBF 多采用封闭坩埚体系自发成核生长晶体,采用的助熔剂体系有  $\text{KF-B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{KF-KBF}_4\text{-B}_2\text{O}_3$  等,目前的水平可以生长出透明区超过 20 mm×20 mm×2 mm 的晶体。KBBF 晶体的主要显露面有 (001) 和 (100) 面。

KBBF 生长的技术难点主要是晶体很难长厚,这是由于 KBBF 层状结构造成的。KBBF 是由基本结构单元 ( $\text{Be}_2\text{BO}_6\text{F}_2$ )。叠加而成,层与层之间以静电力相结合,且层间距离相当大。和层内原子共价键结合力相比,层与层之间的静电力要弱得多,根据 BCF 理论,键强度大的方向晶体生长速率大,键强度小的方向生长速率小,在  $a-b$  平面内,键强度差异不大,生长速率也差异不大。 $c$  方向层与层之间的静电力作用非常弱,所以  $\langle 001 \rangle$  方向和  $a-b$  平面内各方向存在较大的生长速率差异。KBBF 晶体的这个性质和云母十分类似,一般条件下,晶体总是呈现薄片生长特性,生长成 (001) 面很大的薄片。通过调整温场梯度、溶液配比和降温速率等工艺条件,可以在一定程度上改善晶体的层状习性。

第二个技术难点是 KBBF 晶体含有大量的宏观缺陷,主要是包裹体和镶嵌结构。这是由于当前采用的助熔剂体系粘度太大,质量和热量输运都比较困难。目前 KBBF 晶体生长的工艺问题尚未完全解决,从晶体的完整性来看,大多数 KBBF 晶体不能衍射出规则的斑点,说明单晶完整性较差,这可能也是 KBBF 晶体的层状生长的结果。大量包裹体的存在严重影响了 KBBF 晶体的单晶性能,限制了其应用。图 11.5-5 是中科院理化所生长的 KBBF 晶体照片。

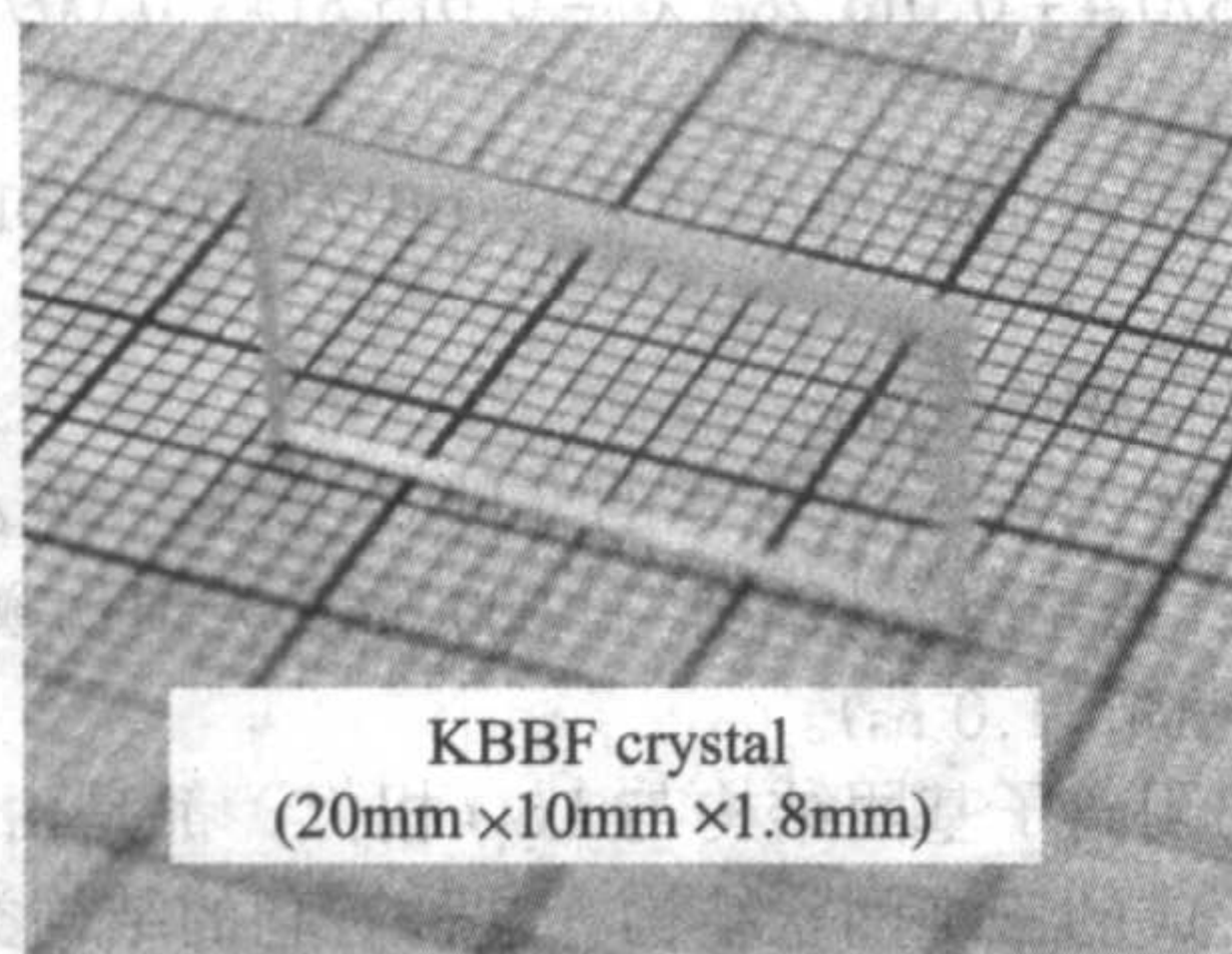


图 11.5-5 KBBF 晶体

由于 KBBF 晶体具有强烈的层状结构特点,很难得到厚度超过 2 mm 的晶体,沿着频率转换相位匹配方向加工存在较

大困难,故采用棱镜耦合技术,使激光束能够从棱镜表面垂直入射,解决薄片晶体的相位匹配问题,实现 KBBF 晶体的紫外倍频有效功率输出。KBBF 棱镜耦合必须选择合适的光学材料制作棱镜,通过改变棱镜夹角来调整相位匹配角  $\theta_{\text{PM}}$ ,从而实现各种倍频过程。

KBBF 晶体主要的线性和非线性光学性质见有关文献。

目前由于 KBBF 晶体尺寸的限制,还不能用棱镜法准确测量其折射率。陈创天研究组用油浸法测量并计算了一系列波长的折射率,拟合出了 Sellmeier 方程为

$$n^2 = 1 + A\lambda^2/(\lambda^2 - B) - C\lambda^2 \quad (11.5-7)$$

式中,  $\lambda$  为真空波长 (单位  $\mu\text{m}$ );  $A$ 、 $B$ 、 $C$  为 Sellmeier 系数,其数值列于表 11.5-10 中。

由于油浸法测量的折射率绝对值的有效数值只有 3 位,所以目前尚无法给出双折射率的精确值。通过 KBBF 晶体 SHG 的峰值半高宽推算出其双折射率  $\Delta n$  大约在 0.09 左右 ( $\lambda = 1.064 \text{ nm}$ )。

表 11.5-10 Sellmeier 方程系数

| 指数    | A         | B           | C         |
|-------|-----------|-------------|-----------|
| $n_o$ | 1.169 725 | 0.006 24    | 0.009 904 |
| $n_e$ | 0.956 611 | 0.006 192 6 | 0.027 849 |

KBBF 晶体点群为  $D_3$ , 只有两个不为零的非线性系数  $d_{11}$  和  $d_{14}$ , 其中  $d_{14}$  对 KBBF 的有效非线性系数没有贡献。用 Maker 条纹法和相位匹配法测得  $d_{11} = 0.49 \text{ pm/V}$ , 与计算值基本一致。

有效非线性系数  $d_{\text{eff}}$  计算公式为:

$$\text{I 类相位匹配 } d_{\text{eff}} = d_{11} \cos\theta \cos 3\phi \quad (11.5-8)$$

$$\text{II 类相位匹配 } d_{\text{eff}} = d_{11} \cos^2\theta \sin 3\phi \quad (11.5-9)$$

KBBF 晶体在 170 nm 还有很高的透过率,在 157.6 nm 还有一定的透过率,图 11.5-6 是 KBBF 棱镜耦合器件的透射光谱。

在深紫外波段 KBBF 的非线性光学性能好于当前其他的非线性光学晶体。KBBF 直接倍频输出波长可达到 164.4 nm。和其他所有紫外截止边在 200 nm 以下的非线性光学晶体相比, KBBF 是唯一可以实现 200 nm 以下波段直接倍频输出的晶体。用  $\text{CaF}_2$  棱镜耦合后对 KBBF 透光性能影响不大,可以进行深紫外激光倍频应用。KBBF 的有效非线性系数随波长的变化较慢,在 170 nm 处,仍有较大的有效非线性系数,在相位匹配截止边 164.4 nm 处减小至零。

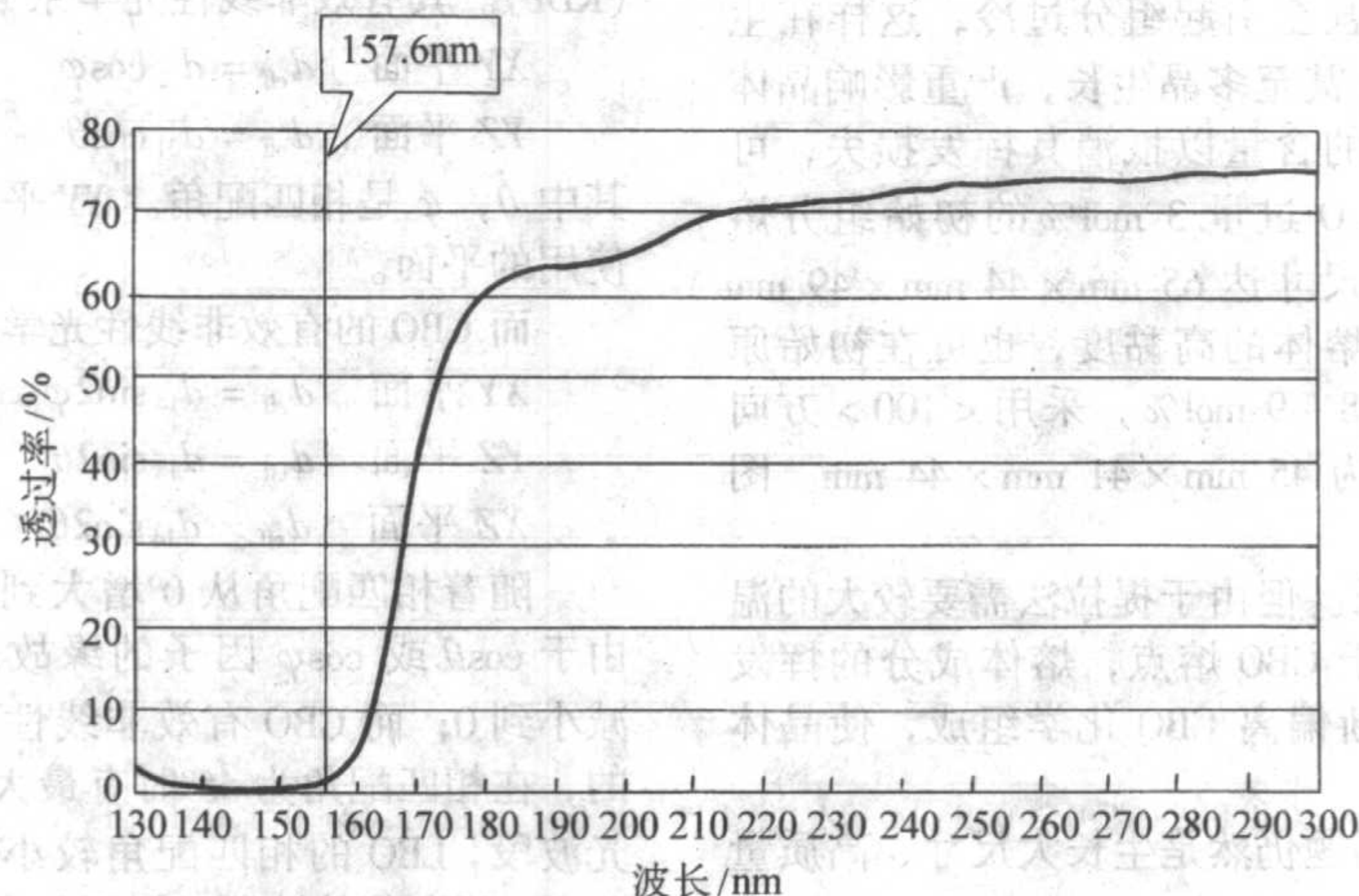


图 11.5-6 KBBF 棱镜耦合器件的透射光谱



利用 1.8 mm 厚的 KBBF 晶体以及棱镜耦合技术, 实现了 Nd: YAG 激光器的四倍频输出, 输出能量接近 0.9 mJ, 转换效率达到 30%。随着晶体质量的进一步提高, 晶体厚度的进一步增加, KBBF 晶体将是全固态激光器获得 266 nm 光源的重要材料。

利用 KBBF 晶体以及棱镜耦合技术, 实现了 Nd: YVO<sub>4</sub> 激光器的六倍频 177.3 nm 激光有效功率输出, 功率达到 3.5 mW。用 KBBF 通过直接倍频产生了 172.5 nm 输出, 为当前能通过非线性光学晶体直接倍频达到的最短波长; 用 KBBF 通过和频还实现了 163.3 nm 的输出, 也是当前能通过非线性光学晶体实现的最短波长。

中科院理化所用 KBBF 晶体配合光胶 KBBF 棱镜耦合装置, 和日本东京大学物性所联合开发出新一代的全固态激光光源, 波长 177.3 nm, 它为高分辨率激光光电子谱仪提供了新的光源。目前, 使用这一新的光源在国际上首次建造成功分辨率高达 0.36 meV 的光电子能谱仪, 获得了研究高温超导机理的重要实验数据。

在超短脉冲频率转换方面, KBBF 也显示了优异的性能, 和传统的 LBO、BBO 等晶体相比, 性能相当或具有明显优势。

#### 4 三硼酸铯

三硼酸铯晶体 (CsB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, 简称 CBO) 是中国和日本科学家合作发明的一种新型紫外非线性光学晶体。

CBO 属于正交晶系, 222 点群, 空间群为 P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, 晶胞参数为  $a = 6.213 \times 10^{-10}$  m,  $b = 8.521 \times 10^{-10}$  m,  $c = 9.170 \times 10^{-10}$  m, 每个晶胞含四个 CsB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>。与三硼酸锂 (LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>) 的结构相似, CBO 的基本结构单元是以一个 (BO<sub>4</sub>) 四面体和两个 (BO<sub>3</sub>) 三角形组成的 (B<sub>3</sub>O<sub>7</sub>) 硼氧六元环。每个 (B<sub>3</sub>O<sub>7</sub>) 六元环具有四个环外氧原子, 每个环外氧原子都公用两个 (B<sub>3</sub>O<sub>7</sub>) 硼氧六元环之间, 构成三维无穷网状阴离子骨架结构, Cs 离子分布在阴离子骨架的空隙之中。这种有利的结构类型使 CBO 有较大的非线性光学系数, 优秀的紫外波段透过能力和非常高的抗激光损伤能力。

CsB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 是同成分熔融化合物, 熔点 837℃, 在 Cs<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系中, 当两者之比偏离 1:3 时, (Cs<sub>2</sub>O 较多或 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 较多), 在较宽的组分范围内 CsB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 都能稳定存在, 所以可用熔体法生长晶体, 也可以采用自助溶剂法生长晶体。

在采用熔体法生长晶体时, 熔体中 Cs<sub>2</sub>O 的挥发速度大于 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的挥发速度, 随着晶体生长时间的延长, 熔体的化学比例 (Cs<sub>2</sub>O: 3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 将缓慢地向富 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 一方变化, 过量的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可使熔体黏度变大, 甚至引起组分过冷, 这样在生长过程中就会出现生长条纹, 甚至多晶生长, 严重影响晶体质量。原料中稍微增加 Cs<sub>2</sub>O 的含量以抵消其挥发损失, 可以取得很好的效果。采用 Cs<sub>2</sub>O 过量 3 mol% 的初始组分熔体, 用 <101> 方向籽晶生出尺寸达 65 mm × 44 mm × 49 mm 的 CBO 晶体。为了改善 CBO 熔体的高黏度, 也可在初始原料中增加 Cs<sub>2</sub>O 的含量至过量 8~9 mol%, 采用 <100> 方向籽晶, 获得的晶体最大尺寸为 45 mm × 41 mm × 44 mm。图 11.5-7 为 CBO 晶体照片。

CBO 也可采用提拉法生长。但由于提拉法需要较大的温度梯度, 坩埚底部温度远高于 CBO 熔点, 熔体成分的挥发相当强烈, 导致熔体组分逐渐偏离 CBO 化学组成, 使晶体继续生长发生困难。

目前, CBO 熔体的挥发问题仍然是生长大尺寸、高质量 CBO 单晶的一个主要障碍。

采用熔体法生长晶体, 或采用自助溶剂法生长晶体, 都得到规则外形的 CBO 单晶体, 其外形一般为长柱形, 出现

的晶面较简单, 由 {011} 斜方柱和 {101} 斜方柱两套单形组成。属于 {011} 单形的是四个较大的梯形晶面, 属于 {101} 单形的是四个较小的三角形晶面。



图 11.5-7 CBO 晶体

CBO 晶体的莫氏硬度约为 5, 机械性能良好, 易于切割和抛光, 但抛光面在潮湿空气中较易潮解, 实用器件需要采取防潮措施如镀防潮膜等。

CBO 晶体光学轴  $x, y, z$  ( $n_z < n_y < n_x$ ) 对应于结晶学轴  $c, a, b$  是负双轴晶体,  $2V_z = 97.3^\circ$  ( $\lambda = 532.1$  nm)。CBO 晶体的色散方程

$$n_x^2 = 2.3035 + 0.01378/(\lambda^2 - 0.01498) - 0.00612 \times \lambda^2 \quad (11.5-10)$$

$$n_y^2 = 2.3704 + 0.01528/(\lambda^2 - 0.01581) - 0.00939 \times \lambda^2 \quad (11.5-11)$$

$$n_z^2 = 2.4753 + 0.01806/(\lambda^2(\lambda^2 - 0.01752) - 0.01654 \times \lambda^2) \quad (11.5-12)$$

式中,  $\lambda$  真空波长,  $\mu\text{m}$ 。

CBO 晶体只有一个非零的非线性光学系数  $d_{14} = 2.7 \times d_{36}$  (KDP); 透光波段从 167~3000 nm; 光损伤阈值 26 GW/cm<sup>2</sup> (1053 nm, 1.0 ns)。

CBO 的阴离子基团结构与 LBO 相似, 都是由 B<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 基团相互连接形成的三维网状结构, 这种有利的结构类型使 CBO 具有可以与 LBO 比拟的非线性光学性能。尽管 CBO 的非线性光学系数的数值与 LBO 相当, 但一般来说, 二者的有效非线性系数是不相同的。

LBO 是属于 mm2 对称点群的负双轴晶, 它有两个非零的非线性光学系数:  $d_{31} = 2.5 \times d_{36}$  (KDP);  $d_{32} = 2.7 \times d_{36}$  (KDP)。其有效非线性光学系数  $d_{\text{eff}}$  表达式为

$$\text{XY 平面 } d_{\text{eff}} = d_{32} \cos \varphi \quad (11.5-13)$$

$$\text{YZ 平面 } d_{\text{eff}} = d_{31} \cos \theta \quad (11.5-14)$$

其中  $\theta, \varphi$  是相匹配角。XY 平面和 YZ 平面是 LBO 晶体通常使用的平面。

而 CBO 的有效非线性光学系数表达式如下

$$\text{XY 平面 } d_{\text{eff}} = d_{14} \sin 2\varphi \quad (11.5-15)$$

$$\text{YZ 平面 } d_{\text{eff}} = d_{14} \sin 2\theta \quad (11.5-16)$$

$$\text{XZ 平面 } d_{\text{eff}} = d_{14} \sin 2\theta \quad (11.5-17)$$

随着相匹配角从 0° 增大到 90°, LBO 的有效非线性系数由于  $\cos \theta$  或  $\cos \varphi$  因子的缘故从其最大值  $2.7 \times d_{36}$  (KDP) 减小到 0; 而 CBO 有效非线性系数是随  $\sin 2\theta$  或  $\sin 2\varphi$  变化的, 在相匹配角为 45° 时有最大值  $2.7 \times d_{36}$  (KDP)。在可见光波段, LBO 的相匹配角较小, 它的有效非线性系数大于 CBO, 而在紫外波段, 相匹配角增大, CBO 的有效非线性系数大于 LBO。

CBO 和 LBO 的相匹配角及有效非线性系数的计算结果



列于表 11.5-11。

表 11.5-11 CBO 和 LBO 的相匹配角及有效非线性系数计算值

| 波长/nm           | PM 类型 | 晶体  | $d_{\text{eff}}$<br>( $d_{36}$ (KDP)) | PM 匹配角/ ( $^{\circ}$ ) |        | 接收角/mrad·cm | 离散角/ ( $^{\circ}$ ) |
|-----------------|-------|-----|---------------------------------------|------------------------|--------|-------------|---------------------|
|                 |       |     |                                       | $Q$                    | $\phi$ |             |                     |
| 1 064→532       | I     | CBO | 2.4                                   | 58.2                   | 0      | 1.69        | 1.79                |
|                 |       | LBO | 2.6                                   | 90                     | 11.6   | 80.2        | 0.35                |
| 1 064→532       | II    | CBO | 1.2                                   | 90                     | 13.1   | 14.1        | 0.38                |
|                 |       | LBO | 2.4                                   | 20.5                   | 90     | 15.4        | 0.35                |
| 1 064 + 532→355 | I     | CBO | 2.1                                   | 25.5                   | 90     | 2.07        | 1.0                 |
|                 |       | LBO | 2.1                                   | 90                     | 37.2   | 1.9         | 1.05                |
| 1 064 + 532→355 | II    | CBO | 2.7                                   | 90                     | 40.3   | 2.9         | 0.93                |
|                 |       | LBO | 1.9                                   | 42.2                   | 90     | 5.65        | 0.53                |
| 1 064 + 355→266 | I     | CBO | 2.6                                   | 52.3                   | 90     | 1.08        | 1.43                |
|                 |       | LBO | 1.3                                   | 90                     | 60.6   | 1.47        | 1.01                |
| 800 + 400→267   | I     | CBO | 1.8                                   | 69.3                   | 90     | 1.63        | 0.95                |
| 800 + 400→267   | I     | LBO | 0.6                                   | 90                     | 77.8   | 3.09        | 0.49                |

理论计算结果显示：对于 Nd:YAG 激光的倍频(1 064 nm→532 nm)，LBO 的 I 类相匹配角仅是 11.6°，有效非线性系数计算值为  $2.6 \times d_{36}$  (KDP)，接近最大值。对于 Nd:YAG 激光的三倍频(1 064 nm + 532 nm→355 nm) 及  $\omega + 3\omega$  频(1 064 nm + 355 nm→266 nm)，CBO 的相匹配角分别是 42.3° (II 类) 和 52.3° (I 类)，有效非线性系数计算值分别为  $2.7 \times d_{36}$  (KDP) 及  $2.6d_{36}$  (KDP)，接近最大值。由于转换效率与有效非线性系数的平方成正比，在紫外波段，CBO 比 LBO 可以取得更高的转换效率。

利用 CBO 晶体实现了倍频、三倍频及和频。

(1) 倍频 (1 064 nm→532 nm)

以锁模 YAG 激光器作为基波光源 (波长为 1 064 nm，脉冲宽度为 35 ps)，用于倍频转换的 CBO 晶体按 I 类位相匹配方向切割，长度为 10 mm，获得 532 nm 绿光输出。当基波光峰值输入功率密度超过 5 GW/cm<sup>2</sup> 时，能量转换效率达到其最大值 45%。

(2) 三倍频 (1 064 nm + 532 nm→355 nm)

以锁模 YAG 激光器作为基波光源 (波长 1 064 nm，脉冲宽度 35 ps)，CBO 晶体按 II 类位相匹配方向切割，长度为 5 mm，获得 355 nm 紫外光输出。当基波光功率为 4.6 GW/cm<sup>2</sup>、入射晶体的 532 nm 倍频光波功率为 0.8 GW/cm<sup>2</sup> 时，由 532 nm 倍频光转换到 355 nm 三倍频光的转换效率达 80%。

(3) 三倍频 (798 nm + 389 nm→266 nm)

以钛宝石激光器作为基波光源 (波长 798 nm，脉冲宽度 170 fs)，CBO 晶体按 I 类位相匹配方向切割，长度为 4 mm，获得 266 nm 紫外光输出。光功率密度为 8 GW/cm<sup>2</sup>，三倍频效率达到 28.8%。

(4) 和频 (1 064 nm + 355 nm→266 nm)

以锁模 YAG 激光器作为基波光源 (波长为 1 064 nm，脉冲宽度为 35 ps)，CBO 晶体按 I 类位相匹配方向切割，长度为 10 mm，获得 266 nm 紫外光输出。当基波光功率为 3.7 GW/cm<sup>2</sup>、入射晶体的 355 nm 三倍频光波功率为 0.3 GW/cm<sup>2</sup> 时，由 355 nm 三倍频光到 266 nm 四倍频光的转换效率为 60%。

(5) 和频 (213 nm + 2 000 nm→193 nm)

用 9 mm×9 mm×6 mm ( $\theta = 40.8^{\circ}$ ， $\phi = 90^{\circ}$ ) 的 CBO 晶体非线性光学器件通过混频，获得了 5.1 mJ/pulse (脉宽 8 ns) 的 193 nm 输出、能量转换效率达 11% (213 nm→193 nm)。与

之对照，在同样的实验条件下，用 LBO 器件产生的 193 nm 输出为 1.5 mJ/pulse，转换效率 3%，BBO 器件输出为 0.6 mJ/pulse，转换效率为 1.3%。表 11.5-2 列出了 CBO 与 BBO、LBO 的对比实验结果。

表 11.5-12 CBO、BBO、LBO 的 193 nm 输出能量和转换效率

| 晶体                              | BBO     | BBO     | LBO     | CBO     |
|---------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| L/mm                            | 2       | 4       | 5       | 6       |
| 193 nm<br>能量<br>/ (mJ/Pulse)    | 0.6±0.2 | 0.6±0.2 | 1.5±0.4 | 5.1±0.4 |
| $\eta$<br>(213 ~<br>193 nm) / % | 1.3     | 1.3     | 3       | 11      |

2005 年，大阪大学采用一块 8 mm 长的 II 类相匹配 CBO 晶体对 Nd:YAG 的 1 064 nm 的基波光 and 532 nm 的倍频光进行和频，获得了 14.0 W 三倍频光的输出。中科院理化所与物理所合作，采用一块长 16 mm 的 II 类相位匹配的 CBO 晶体 ( $\theta = 90^{\circ}$ ， $\phi = 42.4^{\circ}$ ) 对波长为 1 064 nm 的准连续 Nd:YAG 激光进行频率变换，获得平均功率 17.7 W 的三倍频 (355 nm) 紫外激光。通过采用 LBO 晶体作为对比，在同样的实验条件下，证实了 CBO 晶体的 355 nm 三倍频光输出功率大约为 LBO 晶体的两倍。目前最常用的三倍频晶体是 LBO，而 CBO 晶体在 Nd:YAG 激光三倍频方面的出色表现，使其有望取代 LBO 在紫外全固体激光器方面获得应用。为达到 CBO 实用化的目的，在培育大尺寸高质量晶体和解决晶体器件的防潮问题方面还需做很多工作。

## 5 硼酸铯锂

硼酸铯锂 ( $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ ，简称 CLBO) 是硼酸盐非线性光学晶体中的又一新秀。该晶体主要的特色是可以对 1  $\mu\text{m}$  左右的激光进行大功率的四倍频和五倍频。

单从分子式上看，CLBO 好像是  $\text{CsB}_3\text{O}_5$  与  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  固溶在一起形成的。实际上，日本大阪大学的 S.Sasaki 等人也是这



么作的,但合成出来的并不是 CBO 与 LBO 的固溶体,而是出人意外地形成了新的化合物<sup>[1]</sup>。CBO、LBO 都属斜方相,而 CLBO 属四方晶系,  $I4_2d$  点群。CLBO 一个晶胞包括 4 个分子,晶格参数  $a = b = 10.494 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.939 \text{ \AA}$ ; 密度  $2.461 \text{ g/cm}^3$ ; 透光波段为  $180 \sim 2\,750 \text{ nm}$ , 其折射率的色散方程为<sup>[2]</sup>

$$n_o^2 = 2.145 + \frac{0.008\,90}{\lambda^2 - 0.020\,51} - 0.014\,13\lambda^2 \quad (11.5-18)$$

$$n_e^2 = 2.058\,8 + \frac{0.008\,66}{\lambda^2 - 0.012\,02} - 0.006\,07\lambda^2 \quad (11.5-19)$$

CLBO 的一些非线性光学参数如表 11.5-13 所示。  
该晶体为一致熔融晶体,熔点为  $848^\circ\text{C}$ ,可用提拉法或顶部籽晶法生长。但生长实践表明,若该晶体生长速度太快,生成态晶体中很容易出现如图 11.5-8 所示的管状缺陷,光学质量很差。故要得到高质量的 CLBO 晶体,生长速度不能过快,为了降低晶体生长速度,可在初始原料中多加入 5% 的  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,用顶部籽晶法来生长。图 11.5-9 即是清华大学用此法生长出来的无管状缺陷、高光学质量的 CLBO 大单晶。尺寸达  $146 \text{ mm} \times 132 \text{ mm} \times 118 \text{ mm}$ ,生长时间为 1 个月。

表 11.5-13 CLBO 非线性特性参数

| 波长                             | 相匹配角 $\theta$<br>/ $^\circ$ | $d_{\text{eff}}$<br>/ $\text{pm} \cdot \text{V}^{-1}$ | 角度带宽<br>/ $^\circ$ | 光谱带宽<br>/ $\text{nm} \cdot \text{cm}$ | 温度带宽<br>/ $^\circ\text{C} \cdot \text{cm}$ | 离散角<br>/ $^\circ$ | 光损伤阈值<br>/ $\text{GW} \cdot \text{cm}^{-2}$ |
|--------------------------------|-----------------------------|---|--------------------|---------------------------------------|--|-------------------|---|
| $1\,064 + 1\,060 = 532$ (II 型) | 41.9                        | 0.95  | 1.7                | 5.6                                   | 43.1                                       | 1.78              | 26  |
| $1\,064 + 532 = 355$ (II 型)    | 48.4                        | 0.94  | 0.82               | 0.84                                  | 21.3                                       | 2.1               | —   |
| $532 + 532 = 266$ (I 型)        | 61.9                        | 0.84  | 0.49               | 0.13                                  | 8.3  | 1.83              | 6.4   |
| $1\,064 + 266 = 213$ (I 型)     | 67.4                        | 0.87  | 0.42               | 0.16                                  | 4.6  | 1.69              | —   |

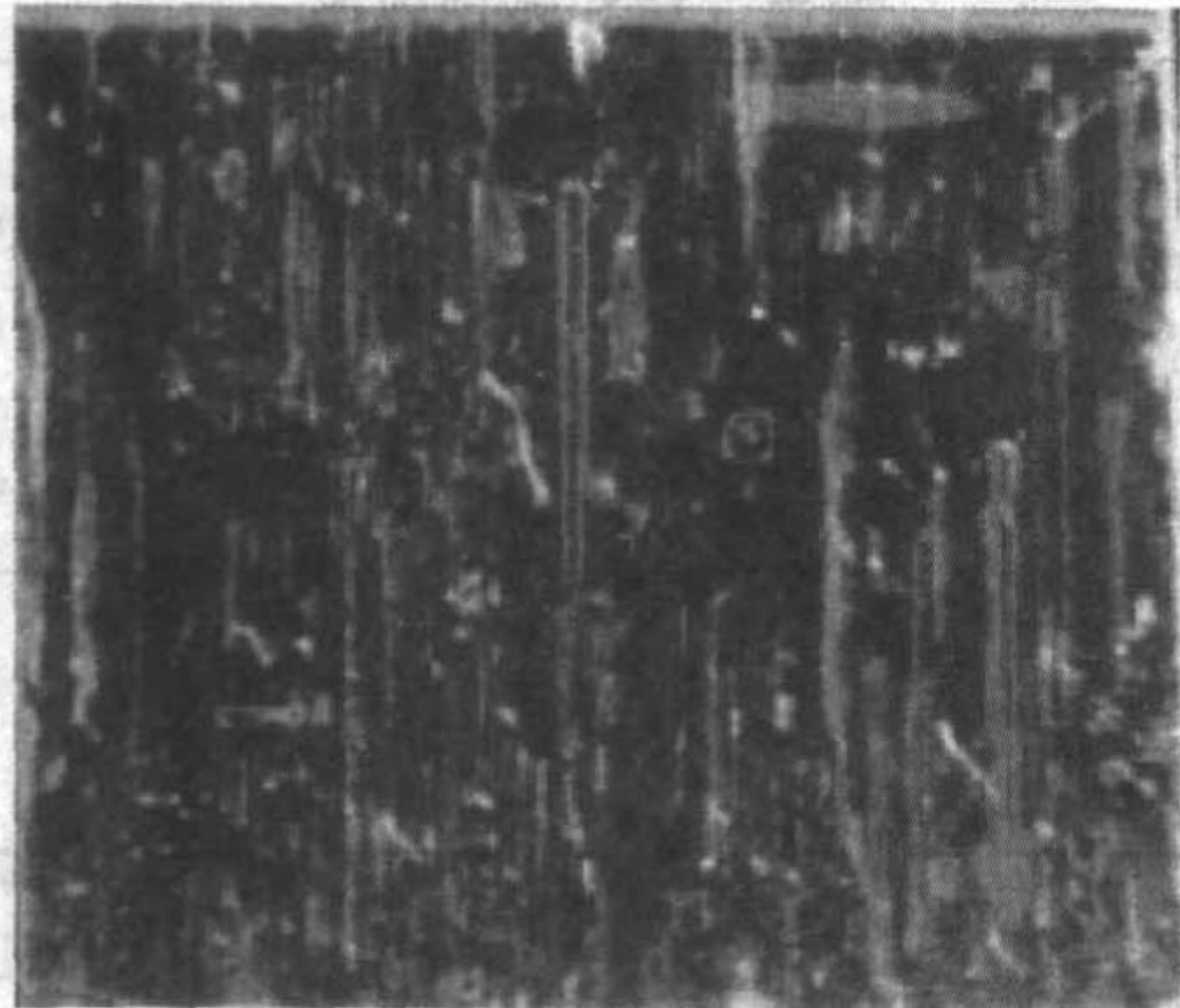


图 11.5-8 CLBO 中的管状缺陷

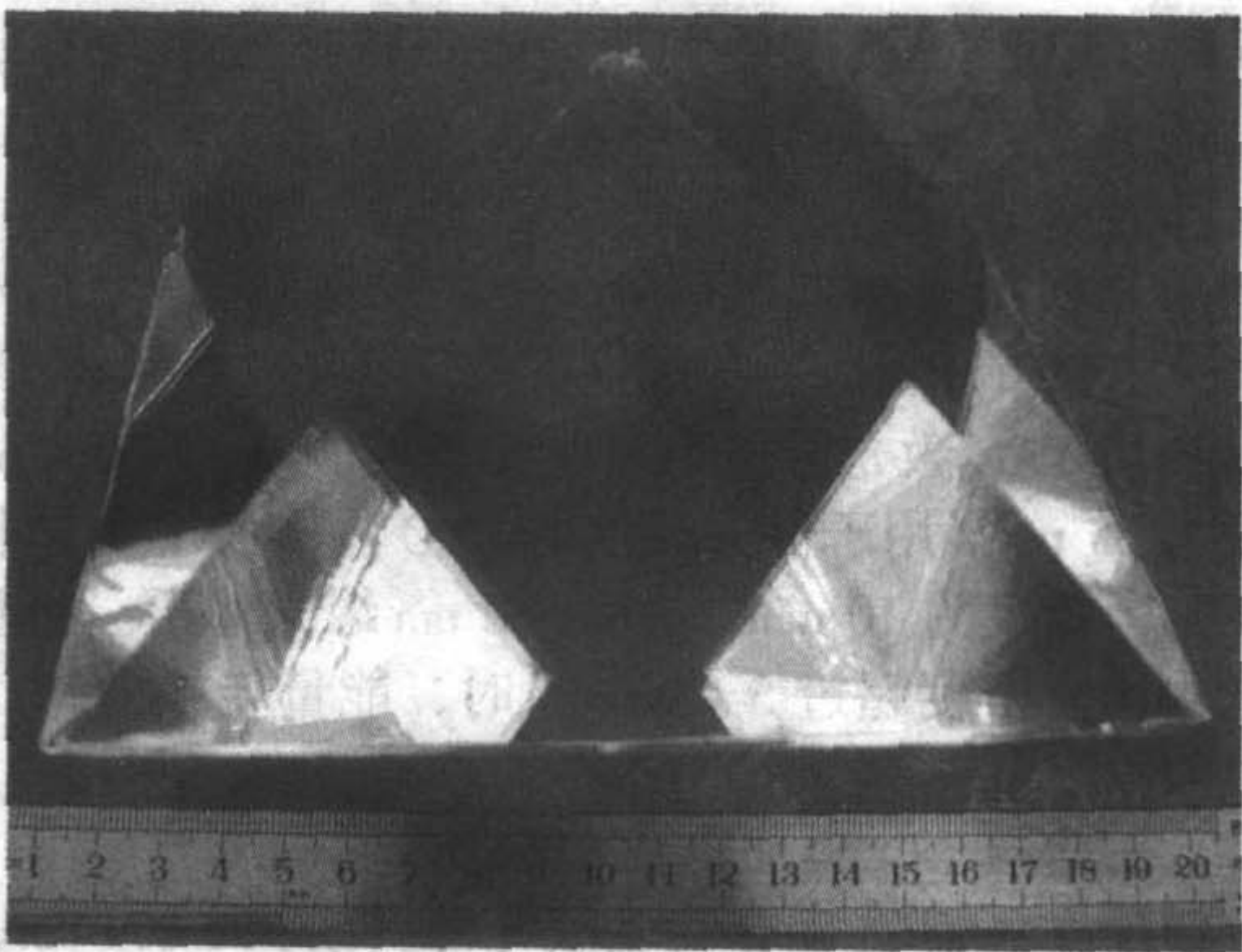
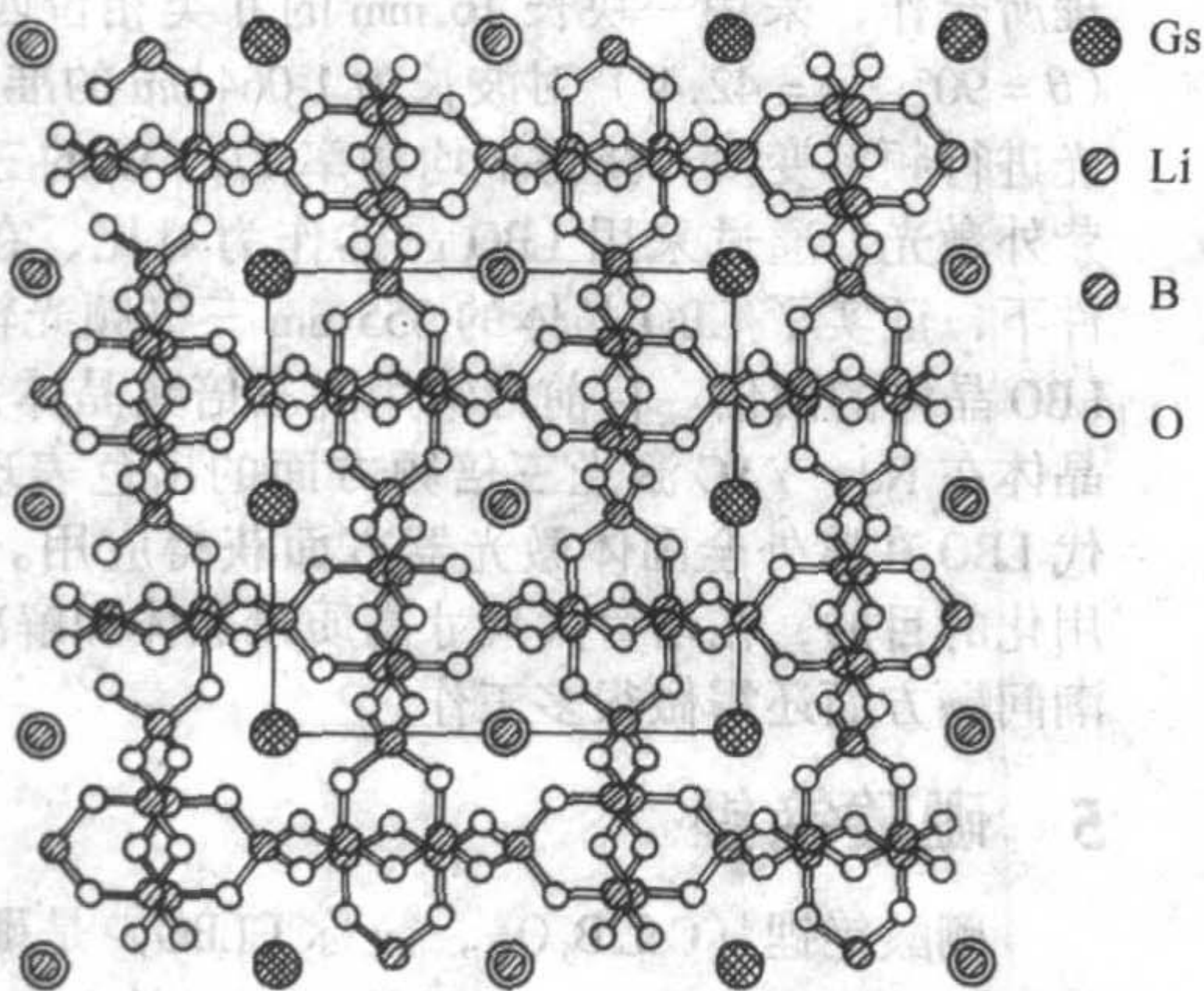
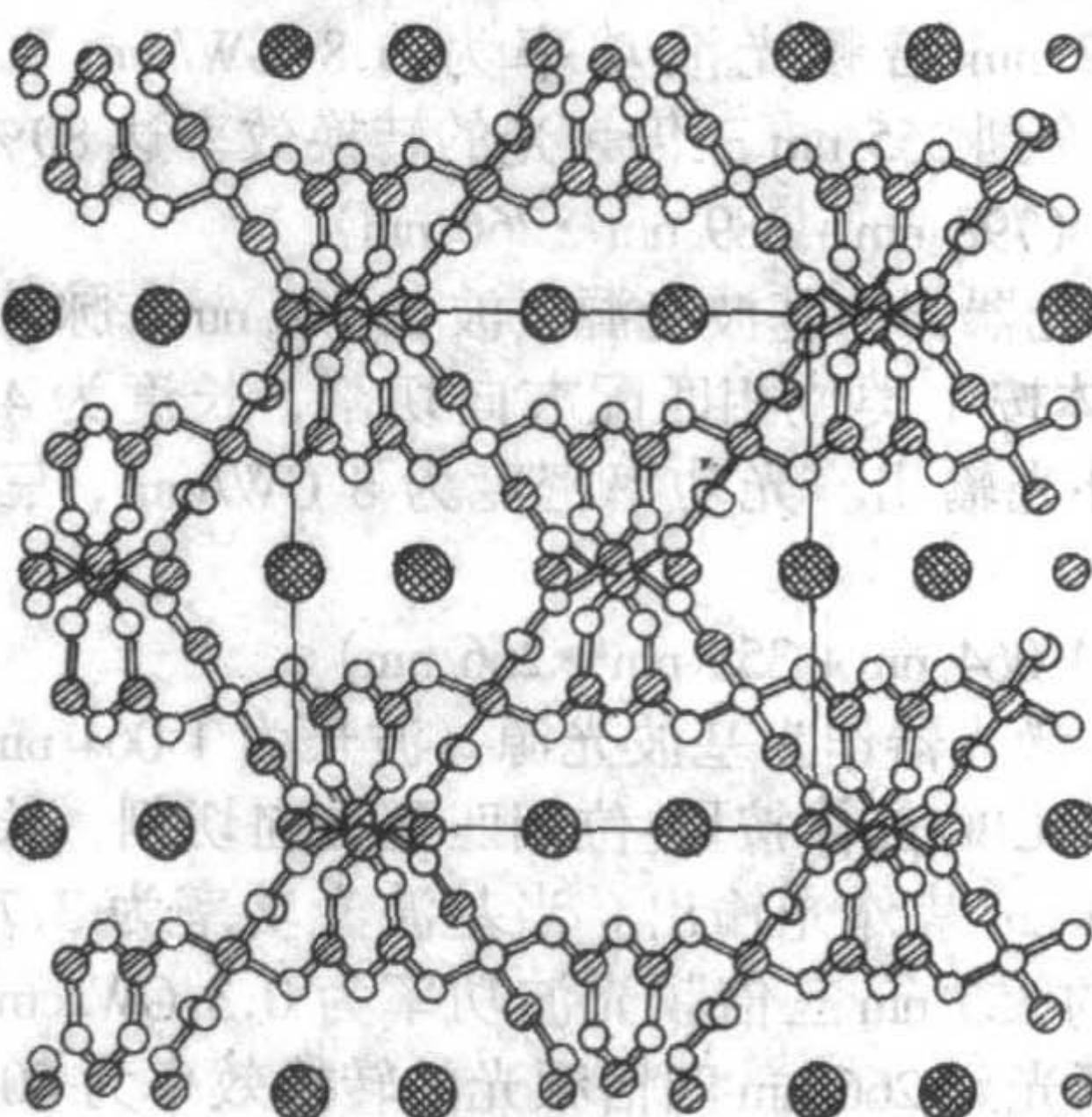


图 11.5-9 大尺寸高光学质量 CLBO 晶体



(a) 在  $c$  方向的投影



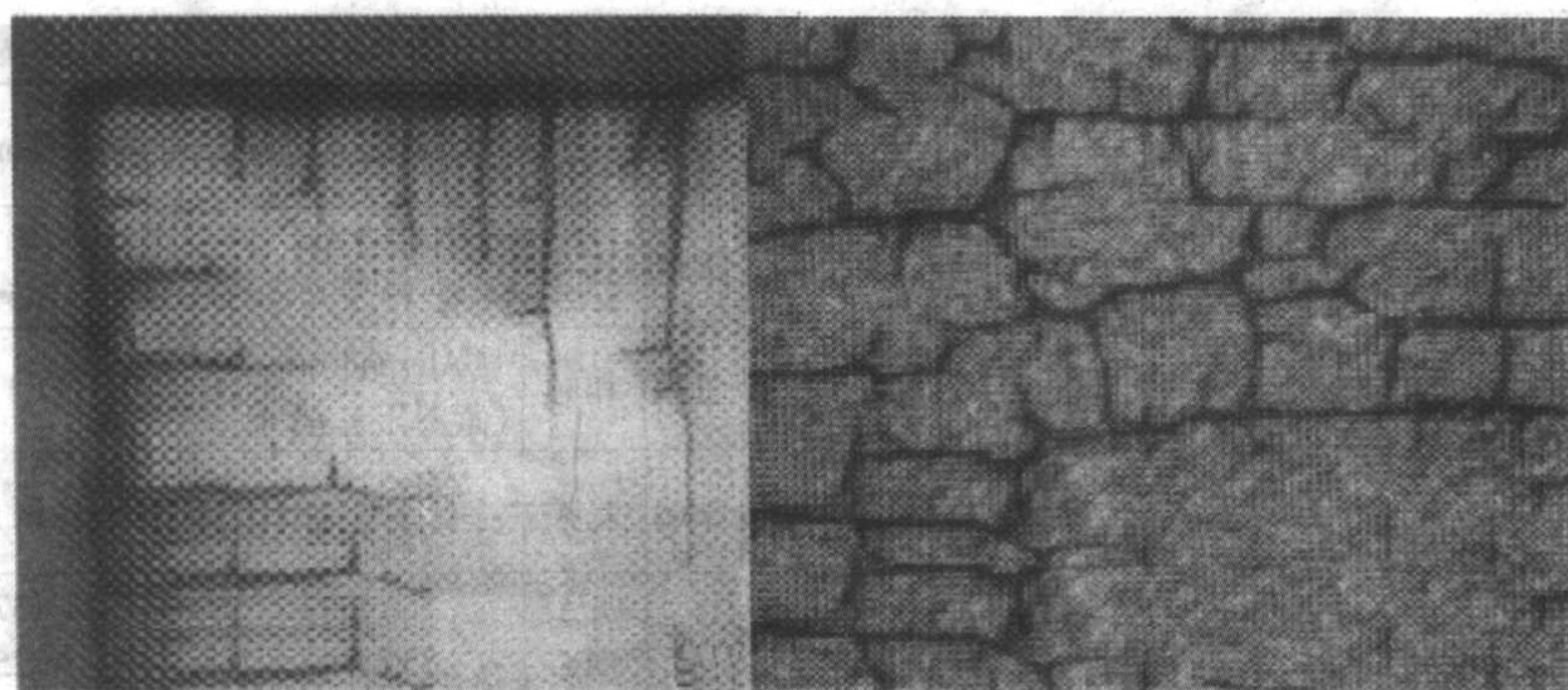
(b) 在  $b$  (或  $a$ ) 方向的投影

图 11.5-10 CLBO 晶体结构

CLBO 最大的缺点是该晶体放置在空气中会自行开裂损坏,所以有人形象地称之为“CLBO 晶体的自杀”。其原因与该晶体的结构有关。如图 11.5-10 所示,CLBO 在  $c$  方向的结构比较均匀,而在  $a$  (或  $b$ ) 方向却存在许多尺寸约  $4.2 \times 10^{-10} \text{ m} \times 6.3 \times 10^{-10} \text{ m}$  的椭圆通道,空气中的水分子 (长约  $1.48 \times 10^{-10} \text{ m}$ ) 很容易通过这些椭圆通道进入 CLBO 晶体中与 Cs、Li、B 离子起反应。生成  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  等化合物。打断了 CLBO 离子间原来的键合结构,因而使得室温下放置在空气中的 CLBO 开裂破坏。

图 11.5-11 为水浸蚀 CLBO 晶体后,从 (001) 面上看到的蚀像照片,从图 11.5-11a 可见。在 (001) 面上,可看到水从侧面 (100)、(010) 面浸入产生的裂纹,这些裂纹基本上平行于  $a$  或  $b$  方向,且相互垂直,从粗裂纹上发展出来的细裂纹也基本上平行于  $a$  方向或  $b$  方向。可见这些裂纹都是由于水从 (100) 和 (010) 晶面结构上的椭圆通道浸入而产生的,最后发展成为十分严重的裂纹网络,如图 11.5-11b 所示,从而导致 CLBO 晶体粉碎性的破坏。



(a) (001), 100min,  $\times 50$ 

(b) (001), 水 250min, 裂纹

图 11.5-11 CLBO (001) 面上的水浸蚀像 (a), 和最后形成的裂纹网格 (b)

显然, 将 CLBO 晶体器件与环境空气中的湿气隔离, 使水分子不能浸入, 即可解决潮解开裂的问题。具体的做法有如下几种:

1) 将 CLBO 变频器件安装在如图 11.5-12 所示的带石英窗口的防潮盒内, 并将防潮盒抽成真空或充入干燥的惰性气体。这个方法早就用来克服 KDP、BBO 等倍频器通光面的潮解, 但该防潮盒要一千美元一只, 价格太贵; 变频器的两个通光面与防潮盒窗口两块石英片的四个通光面要严格平行 (否则会增加反射损耗), 在制造、安装时很难办到。

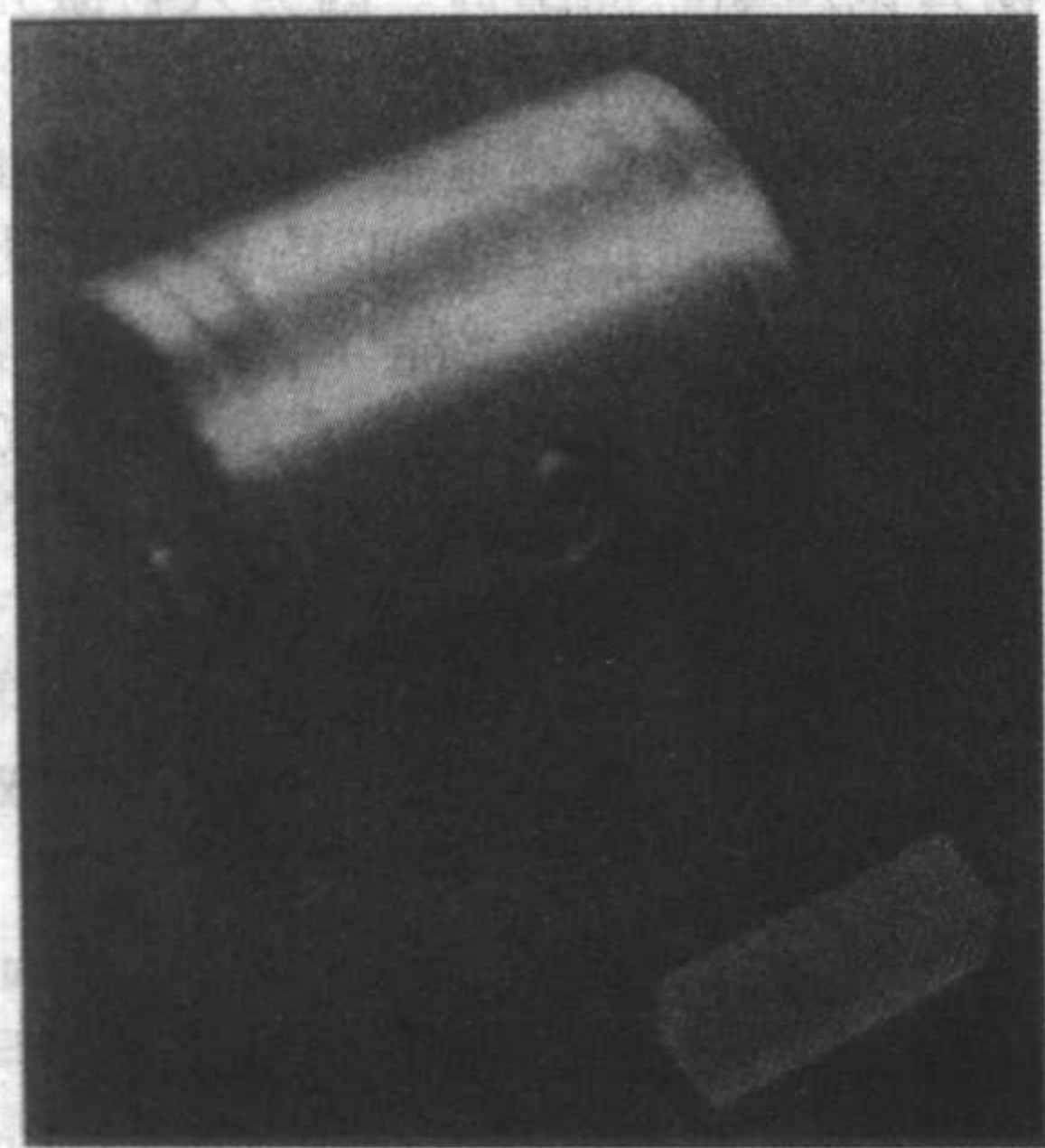


图 11.5-12 防潮盒及 CLBO 倍

2) 将 CLBO 倍频器按图 11.5-13 的方式封装起来。与 CLBO 两通光面紧贴的  $MgF_2$  晶体经过精密抛光, 并镀相关波长的增透膜, 导热胶既可固定晶体又可将倍频时产生的热量通过铝壳散发出去。将这样封装的 CLBO 倍频器浸泡在水里两个月也不会开裂。但在使用中, 因为各组件的热膨胀系数不同而产生的应力会导致晶体开裂; 在作 266 nm 倍频应用时, 266 nm 增透膜的镀膜技术还未过关, 故通光面的反射损耗较大。图 11.5-14 为封装实物照片。

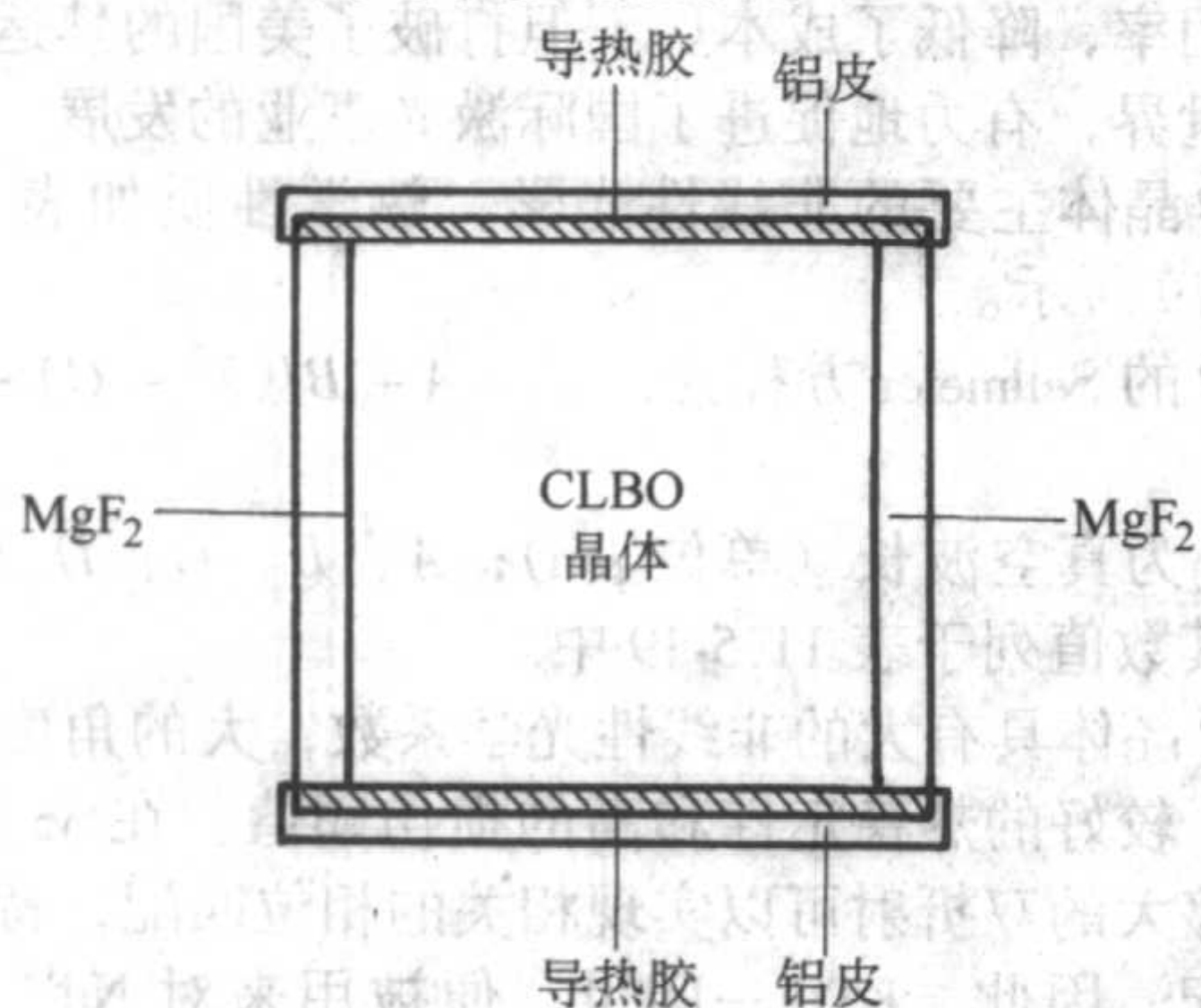
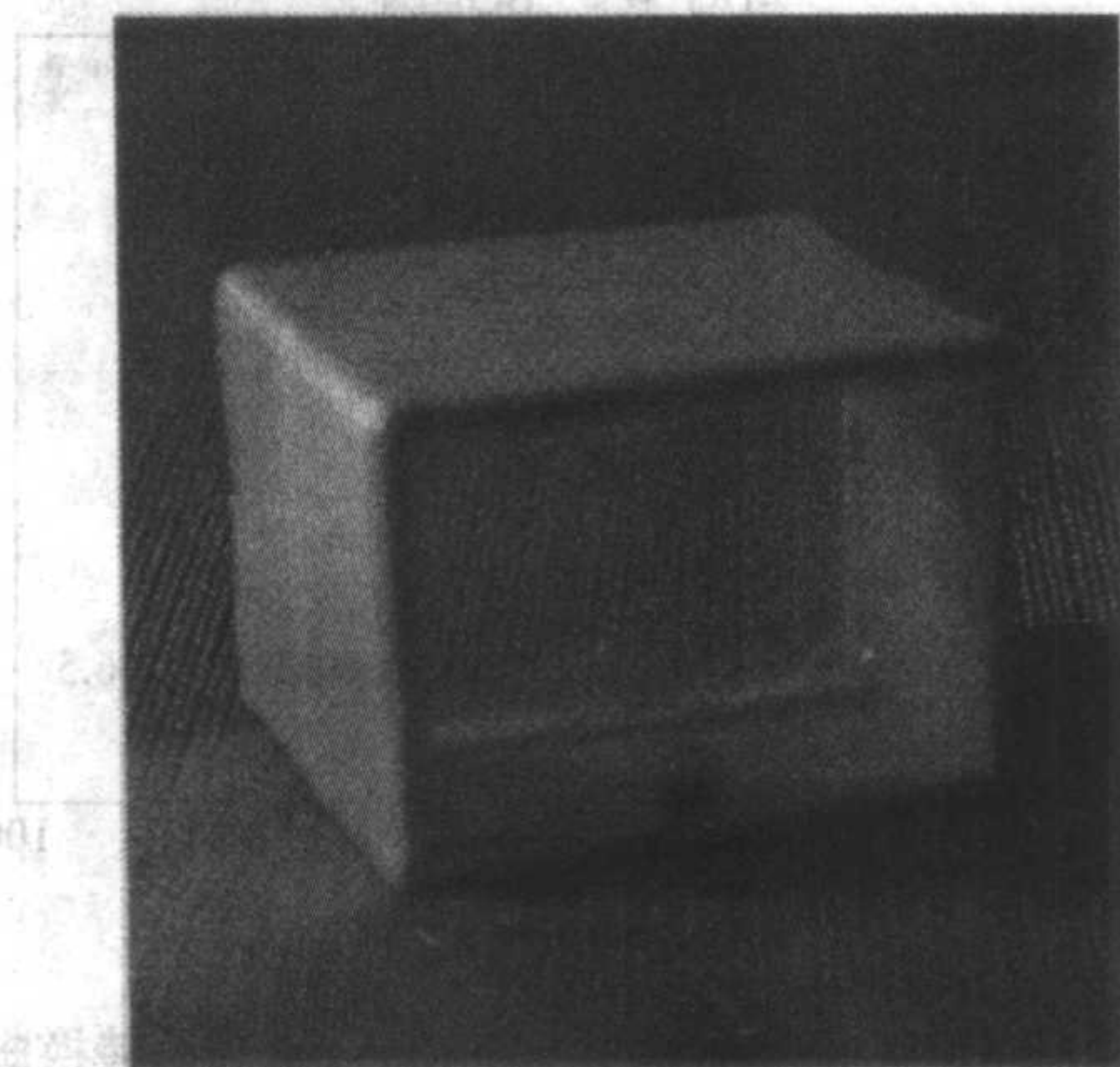
图 11.5-13 用  $MgF_2$  作通光窗口将 CLBO 倍频器封装起来

图 11.5-14 防潮封装的 CLBO 倍频

3) 一个比较实用的方法是将 CLBO 变频器放置在一个两端无窗口, 温度恒定在  $130 \sim 150^\circ\text{C}$  的恒温套管中, 如图 11.5-15 所示。CLBO 变频器件固定在套中部。晶体两端面的温度高于水的挥发温度, 故空气中的水蒸气不会浸入晶体。北京大学重离子物理研究所将 CLBO 四倍频器置入如图 11.5-15 所示的防潮恒温套管中, 温度在  $140^\circ\text{C}$  保持恒定。运行了两年, CLBO 倍频器没有开裂损坏, 倍频性能也未见下降。这种方法的缺点是不论是否作实验, 防潮恒温套管都必须加热恒温。好在套管耗电很少 ( $1 \sim 2\text{ W}$ ), 长期恒温不会增加太大的经济负担。

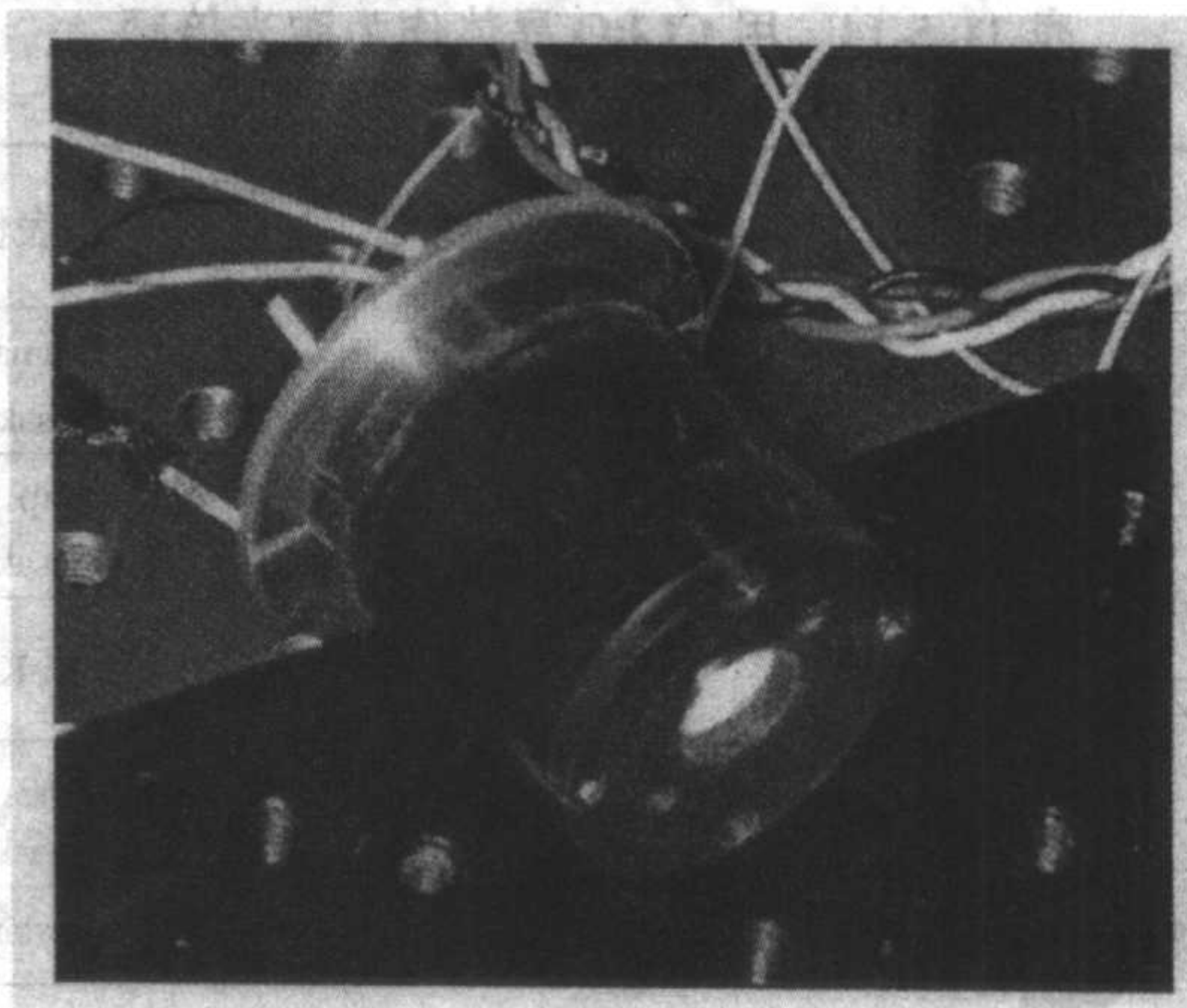


图 11.5-15 防潮恒温套管

在 CLBO 晶体出现之前,  $1\,064\text{ nm}$  激光的四倍频主要由 BBO 晶体承担。但 BBO 在紫外光的辐照下, 会产生光折变损伤,  $266\text{ nm}$  的输出一般不超过  $150\text{ mW}$ 。北京大学的鲁向阳从瑞士 TBP 公司进口了一台型号为 GE-100-XHP 激光器。用 BBO 作  $1\,064\text{ nm}$  激光器的四倍频, 该公司此种型号激光



器可达到的标准四倍频 266 nm 的输出功率为 180 mW, 而对用户提供质保的指标为 100 mW, 满足不了北京大学的应用要求, 此后, 他改用 CLBO 晶体作四倍频。266 nm 的输出功率很容易就达到 780 mW。该 CLBO 倍频器就放置在图 11.5-15 所示的防潮恒温套管中, 在空气中使用了两年也没有开裂损坏。

最近, 中科院物理所激光物理实验室的许祖彦、王桂玲用通光面为 5.54 mm × 5.24 mm, 通光长度为 40.15 mm 的 CLBO 晶体, 进行 1 064 nm 激光的四倍频实验, 获得 28.4 W 的准连续 266 nm 激光输出。图 11.5-16 是该实验的 532 → 266 nm 功率转换曲线。该曲线到 28.4 W 也没有趋缓的迹象。这说明只要基波功率加大, 266 nm 输出还会增加。

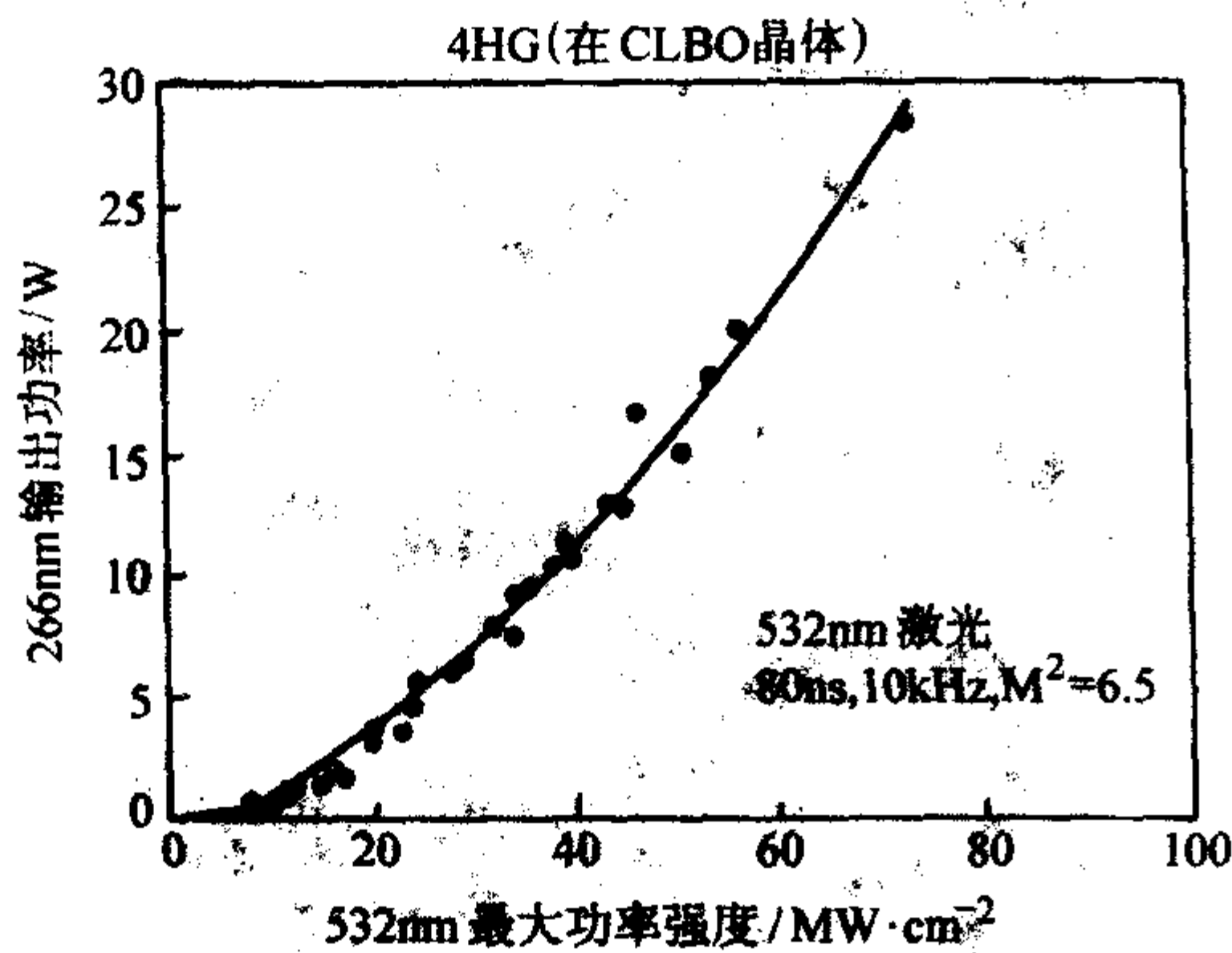


图 11.5-16 CLBO 四倍频实验 532→266 nm 功率转换曲线

近年来用 CLBO 做非线性频率变换实验的情况如表 11.5-14、表 11.5-15 所示。

据有关文献报道, 利用 CLBO 作 OPG 在 266 nm 激光泵浦下, 可获得从 347 nm 紫外到 1 137 nm 红外的激光输出, 可调谐范围从紫外边、可见、一直到红外。由于 CLBO 的走离角很小, 所以 OPG、OPA 的带宽非常窄, 不使用任何的色散元件, 在远离退化点处, 266 nm 泵浦的 OPG 系统的带宽可窄到 0.22 nm。

随着 CLBO 潮解开裂的彻底解决, 该晶体在全固态激光器中的应用会越来越广泛。

表 11.5-14 用 CLBO 晶体作为激光倍频、和频、差频等应用情况概览

| 年份   | 频率转换方式  | 产生的波长/nm        | 输出功率或能量          | 转换效率 $\eta/\%$ | 代表作者                   |
|------|---|-----------------|------------------|----------------|------------------------|
| 1996 | 1 053 nm SHG  | 526.5<br>263.25 |                  | 53<br>24       | Shama. LB<br>Sasaki. T |
| 1996 | 1 064 nm 倍频、和频  | 266<br>213      | 500 mW<br>230 mW | 50<br>10.4     | Yap. YK<br>Sasaki. T   |
| 1997 | $\frac{1}{212.8 \text{ nm}} + \frac{1}{404.5 \text{ nm}}$ | 184.8           |                  |                | K. Kato                |
| 1998 | 1 064 nm SHG  | 532             | 1.55 J           | 53             | Yap. YK<br>Sasaki. T   |
| 1998 | 1 064 nm SHG  | 532             | 25 J             | 74             | Kiriyama. H            |
| 2000 | $\frac{1}{242 \text{ nm}} + \frac{1}{1 047 \text{ nm}}$   | 532             | 2.25 J           | 70             | Kiriyama. H            |
| 2000 | 90°相差 SHG   | 196.3           | 1.5 W            |                | Sakuma. T 等            |
| 2001 | 1 064 FHG   | 266             | 20.5 W           |                | Kojima. T              |
| 2001 | 510.6 nm SHG (铜蒸汽激光倍频)                                    | 255             | 15 W             | 28             | Brown. DJW             |

表 11.5-15 用 CLBO 晶体作光参量变频的主要实验简况

| 年份   | 频率转换方式  | 泵浦光                  | 可调范围/nm                    | 转换效率 $\eta/\%$ | 代表作者          |
|------|---------|----------------------|----------------------------|----------------|---------------|
| 2000 | 和频      | Nd: YAG 染料激光         | 195 ~ 210<br>226 ~ 265     | 14             | Bhar. GC      |
| 2001 | 和频      | Alexandrite (紫翠玉) 激光 | 196 ~ 204                  | 23             | Mirovb. SB    |
| 2001 | 差频      | Nd: YAG 染料激光         | 1 850 nm 附近                | 5.5            | Chatterjee. U |
| 2002 | OPA/OPG | 266 nm<br>355 nm     | 347 ~ 1 137<br>447 ~ 1 725 | 11<br>16       | 张景园<br>许祖彦    |

## 6 磷酸氧钛钾

磷酸氧钛钾— $\text{KTiOPO}_4$  (简称 KTP) 是一种性能优异的非线性光学晶体, 广泛用于掺 Nd 激光器发射的 1  $\mu\text{m}$  左右激光的频率变换。

该晶体首先是由法国人 R. Masse 和 J. D. Grenier 于 1971 年制备出来的。他们测试了 KTP 的晶体结构, 指出该晶体的钛氧八面体畸变很大 (Ti—O 键最长的为  $2.09 \times 10^{-10} \text{ m}$ , 最短的为  $1.75 \times 10^{-10} \text{ m}$ ), 这种畸变八面体的正负电荷中心不重合, 存在偶极矩。这正是随后发展起来的非线性光学晶体阴离子基团理论所期盼的结构。因为入射激光的电磁波与这些偶极矩相互作用, 就会产生二次、三次、四次……谐波。畸变越大、非线性效应就越强。以 J. D. Bierlein、Gier 为首的一批美国杜邦公司的科学家正是在此背景下, 开发出 KTP 这种性能优良的非线性光学晶体。

在空气中, KTP 于 1 172℃ 分解, 不能一致熔融, 故不能用通常的晶体生长方法, 如提拉法、坩埚下降法等来生长。只能将 KTP 溶于某种溶剂中产生过饱和, 或使用助熔剂降低体系的熔点来生长 KTP 单晶。Bierlein 等在 20 世纪 70 年代就是用水热法 (将 KTP 在 3 000 大气压, 700℃ 下溶于磷酸盐矿化剂中) 来生长 KTP。由于生长条件苛刻, 用作生长容器的高压釜不可能作大, 内径只有 5/8 in (15.9 mm) 长成的晶体不但尺寸小, 晶体中间含有籽晶, 而且还是多畴晶体, 所以大大的限制了利用率; 成本也高, 一块 3 mm × 3 mm × 5 mm 的 KTP 倍频器售价 2 750 美元, 还对一些国家 (包括中国) 实行禁运。这些不足之处, 使得这种性能优异的非线性光学晶体材料长期得不到应有的应用。

20 世纪 80 年代初期, 我国人工晶体研究所 (图 11.5-17)、山东大学 (图 11.5-18) 等几个单位开始用不同的方法来生长 KTP 单晶。并于 1984 ~ 1985 年间相继用助熔剂法制备出光学级大尺寸 (50 ~ 60 mm) 的 KTP 单晶。由于生长晶体的设备简单, 生成态晶体为单畴晶体 (用人工晶体研究所新发展的熔剂法生长出的 KTP 晶体中还不含籽晶), 所以大大提高了利用率, 降低了成本。不但打破了美国的禁运, 而且出口到全世界, 有力地促进了国际激光事业的发展。

KTP 晶体主要的非线性光学, 热学性质如表 11.5-16 ~ 表 11.5-19 所示。

KTP 的 Sellmeier 方程为:  $n^2 = A + B/(\lambda^2 - C) - D\lambda^2$

(11.5-20)

式中,  $\lambda$  为真空波长 (单位  $\mu\text{m}$ ); A、B、C、D 为 Sellmeier 系数, 其数值列于表 11.5-19 中。

KTP 晶体具有大的非线性光学系数, 大的角度带宽和温度带宽, 较好的热稳定性和高的损伤阈值。在 yz 和 xz 平面内有足够大的双折射可以实现相关的相位匹配, 特别是 II 类相位匹配。因此, KTP 一问世, 便被用来对  $\text{Nd}^{3+}$ : YAG 激光器输出的 1 064 nm 激光进行了倍频。从 1982 年美国 Yung S. Liu 用 KTP 倍频 1 064 nm 激光获 5.6 W 的平均绿光功率开



始，经过不断的改进和提高，到现在已获得上百瓦的准连续绿光输出。

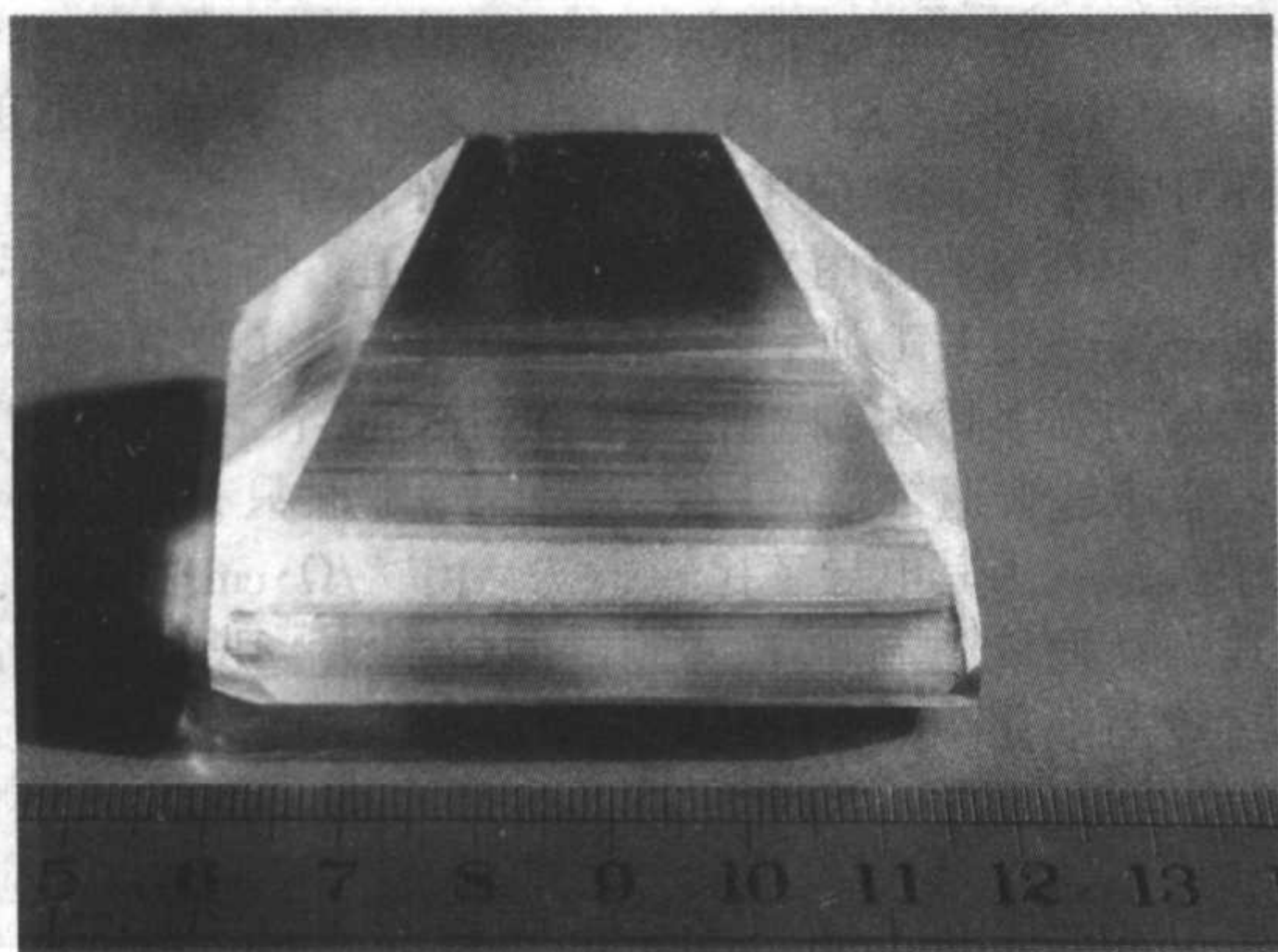


图 11.5-17 人工晶体所用顶部籽晶法生长的 KTP 晶体

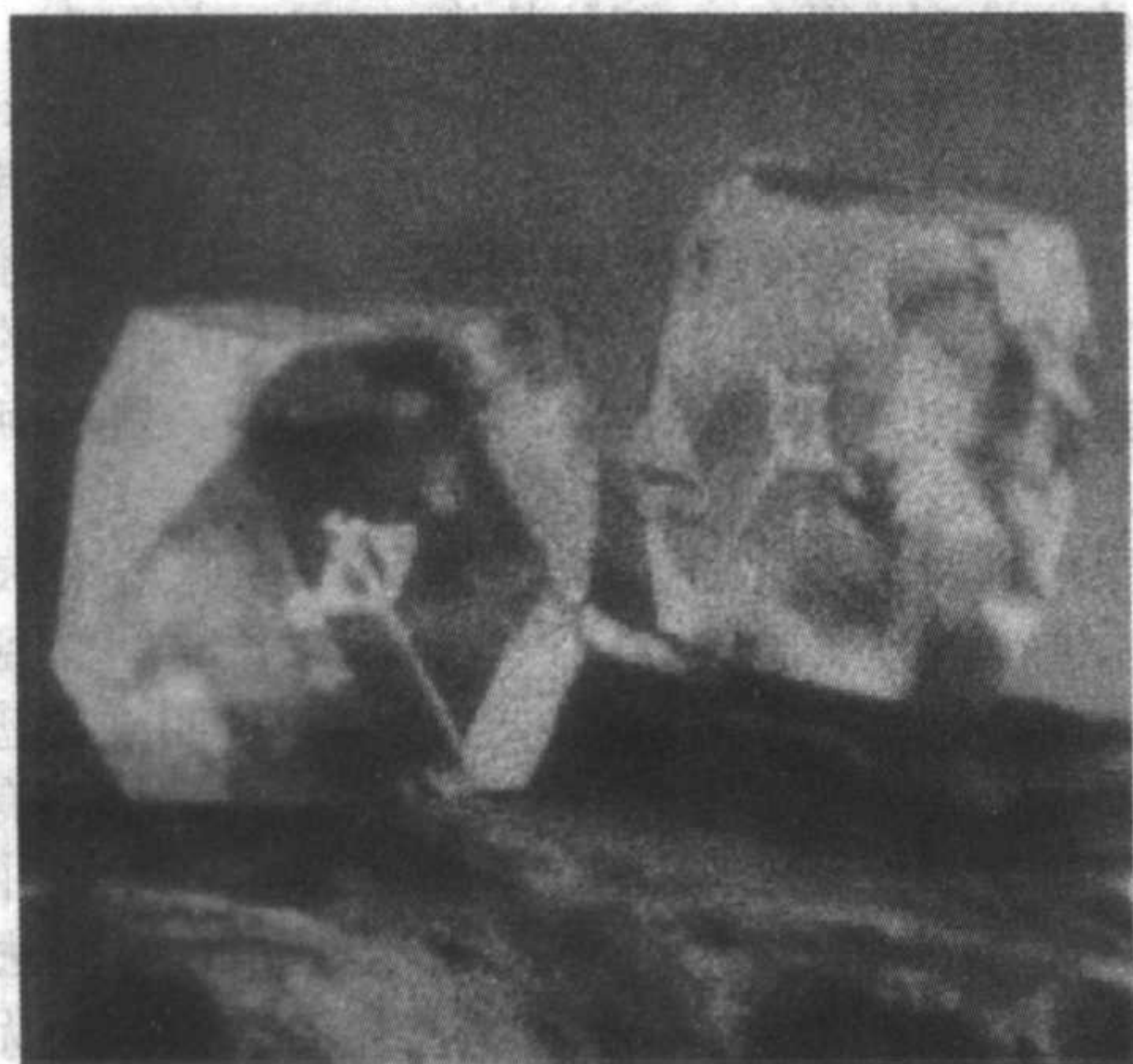


图 11.5-18 山东大学籽晶浸没法生长的 KTP 晶体

表 11.5-16 KTP 的非线性光学性质

| 性质   | 数值              |
|--|-----------------|
| 非线性光学系数/ $\text{pm} \cdot \text{V}^{-1}$                 | $d_{31} = 6.5$  |
|  | $d_{32} = 5.0$  |
|  | $d_{33} = 13.7$ |
|  | $d_{24} = 7.6$  |
|  | $d_{15} = 6.1$  |
| 温度带宽/ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{cm}$                 | $25^{\circ}$    |
| 角度带宽 <sup>①</sup> / $\text{mrad} \cdot \text{cm}$        | $15 \sim 68$    |
| 光谱带宽 <sup>①</sup> / $10^{-10} \text{ m} \cdot \text{cm}$ | $5.6$           |

① 是指对沿  $xy$  平面传播的激光在  $1.0 \mu\text{m}$  附近进行 SHG 的结果。

表 11.5-17 KTP 的走离角

| 位置              | $\lambda/\mu\text{m}$ | 走离角             |
|-----------------|-----------------------|-----------------|
| $xy$ 平面内 II 型匹配 | 0.53                  | $0.077^{\circ}$ |
|                 | 1.06                  | $0.057^{\circ}$ |
| $yz$ 平面内 II 型匹配 | 0.53                  | $0.74^{\circ}$  |
|                 | 1.06                  | $0.64^{\circ}$  |
| $xz$ 平面内 I 型匹配  | 0.53                  | $3.12^{\circ}$  |
|                 | 1.06                  | $2.67^{\circ}$  |

注： $yz$  平面内不能实现 I 型匹配。

表 11.5-18 KTP 的热学性质

| 性质                              | 数值              |
|---------------------------------|-----------------|
| 热膨胀系数/ $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ | $\alpha_1 = 11$ |
|                                 | $\alpha_2 = 9$  |
|                                 | $\alpha_3 = 11$ |

续表 11.5-18

| 性质   | 数值                              |
|--|---------------------------------|
| 热导率/ $\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$   | $\kappa_1 = 2.0 \times 10^{-2}$ |
|  | $\kappa_2 = 3.0 \times 10^{-2}$ |
|  | $\kappa_3 = 3.3 \times 10^{-2}$ |
| 热电系数/ $\text{nC} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ | 7                               |
| 比热容/ $\text{J} \cdot (\text{g} \cdot \text{K})^{-1}$       | 0.174                           |

表 11.5-19 Sellmeier 方程系数

| 指数    | A       | B        | C        | D        |
|-------|---------|----------|----------|----------|
| $n_x$ | 2.114 6 | 0.891 88 | 0.208 61 | 0.013 20 |
| $n_y$ | 2.151 8 | 0.878 62 | 0.218 01 | 0.013 27 |
| $n_z$ | 2.313 6 | 1.000 12 | 0.238 31 | 0.016 79 |

2005 年，天津大学姚建铨、徐德刚等利用温度为  $48.8^{\circ}\text{C}$  时的相位匹配角切割的 KTP 晶体，通过控制晶体的边界温度，实现了百瓦级高稳定性的绿光输出：当泵浦功率为  $1\,000 \text{ W}$ 、重复频率为  $10.6 \text{ kHz}$  时，输出绿光平均功率为  $110 \text{ W}$ ，脉冲宽度为  $110 \text{ ns}$ 。在  $100 \text{ W}$  输出功率下，让激光器运转  $5 \text{ h}$ ，其输出功率的波动为  $2\%$ ，脉冲不稳定性为  $5\%$ 。

此外，KTP 晶体在多种和频、差频以及在其整个透光波段 ( $0.35 \sim 4.0 \mu\text{m}$ ) 范围的光参量振荡方面，也获得很好的应用。例如 1985 年 A.L. Aleksandrovskii 等人利用 KTP 晶体，实现  $850 \sim 1\,420 \text{ nm}$  激光的参量调谐输出。调谐范围宽达  $570 \text{ nm}$ ，1991 年，K. Kato 用 KTP 在  $1.064 \mu\text{m}$  激光的泵浦下在  $3.2 \mu\text{m}$  处产生参量振荡等等。

利用准相位匹配原理，可将 KTP 制作成 PPKTP。与 PPLN 比较起来，PPKTP 有如下优点。

1) 相对于同一组波长的倍频过程（例如从  $1.064 \mu\text{m}$  到  $0.532 \mu\text{m}$ ）KTP 的倍频光折射率与基频光折射率之差  $n^{2\omega} - n^{\omega}$  要比 LN 的约小一倍。按相干长度公式  $l_c = \lambda/4 (n^{2\omega} - n^{\omega})$  计算，KTP 制作准相位匹配的相干长度（即反向畴畴间的宽度）要比 LN 的大一倍，故有利于光刻及反向畴的制作。

2) KTP 的电畴反转电压要比 LN 的小一个数量级。故容易使电畴反转，反向畴可以得到较厚（大于  $3 \text{ mm}$ ，目前 PPLN 只能作到  $1 \text{ mm}$  厚）。

3) KTP 的光损伤阈值比 LN 要高  $1 \sim 2$  个数量级，更适合在大功率下应用。

4) KTP 的热稳定性比 LN 要好得多。

非线性光学晶体 KTP 不但具有优异的倍频性能，而且具有优异的电光性能。表 11.5-20、表 11.5-21 列出了 KTP 的各种电光性能参数。

表 11.5-20 KTP 晶体的电光系数和介电常数

| 参数   | 低频情况下                         | 高频情况下                         |
|--|-------------------------------|-------------------------------|
| $r_{13}$   | $(+9.5 \pm 0.5) \text{ pm/V}$ | $(+8.8 \pm 0.8) \text{ pm/V}$ |
| $r_{23}$   | $+15.7 \pm 0.8$               | $+13.8 \pm 1.4$               |
| $r_{33}$   | $+36.3 \pm 1.8$               | $+35.0 \pm 3.5$               |
| $r_{51}$   | $7.3 \pm 0.7$                 | $6.9 \pm 1.4$                 |
| $r_{42}$   | $9.3 \pm 0.9$                 | $8.8 \pm 1.8$                 |
| $r_{\text{cl}} = r_{33} - \left(\frac{n_1}{n_3}\right)^3 \gamma_{13}(1)$ | $+28.6 \pm 1.4$               | $+27.0 \pm 2.7$               |
| $r_{\text{cl}} = r_{33} - \left(\frac{n_2}{n_3}\right)^3 r_{23}(2)$      | $+22.2 \pm 1.1$               | $+21.5 \pm 2.2$               |
| $\epsilon'_{11}$   | $11.9 \pm 0.2$                | $11.6 \pm 0.2$                |
| $\epsilon'_{22}$   | $11.3 \pm 0.2$                | $11.0 \pm 0.2$                |
| $\epsilon'_{33}$   | $\geq 17.5 \pm 0.4$           | $15.4 \pm 0.3$                |



表 11.5-21 KTP 晶体用作电光调制的品质因数

| 调制类型 | $\epsilon$                    | $n$  | $r$<br>/pm·V <sup>-1</sup> | $\kappa$<br>/10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> | 优质<br>表示式                       | 优质数值                      |
|------|-------------------------------|------|----------------------------|---|---------------------------------|---------------------------|
| 相位调制 | 15.4                          | 1.86 | 35.0                       | 31  | $n^7 r^2 / \epsilon$            | 6 130 (pm/V) <sup>2</sup> |
| 振幅调制 | 15.4                          | 1.86 | 27.0                       | 11.7  | $n^7 r^2 / \epsilon$            | 3 650 (pm/V) <sup>2</sup> |
| 波导调制 | 13( $\epsilon_{\text{eff}}$ ) | 1.86 | 35                         | —   | $n^3 r / \epsilon_{\text{eff}}$ | 17.3 pm/V                 |

KTP 用作电光调制,除了电光品质因数比 KDP、LN 都高以外,还有一个特点:能够用于高重复频率的电光调制。图 11.5-19、图 11.5-20 列出 KTP 的介电常数和电光系数  $r_d$  从 10 Hz ~ 1 GHz 的变化情况。由图 11.5-19 的介电频率曲线可见, KTP 的介电常数  $\epsilon_{33}$  的低频色散较大,从 10 kHz ~ 10 MHz 存在压电共振现象,10 MHz ~ 1 GHz 是平坦的。在低频、正切损耗 ( $\epsilon''/\epsilon'$ ) 非常大。而到高频则减少到 0.01 ~ 0.001。 $\epsilon_{22}$  的色散要比  $\epsilon_{33}$  小的多。

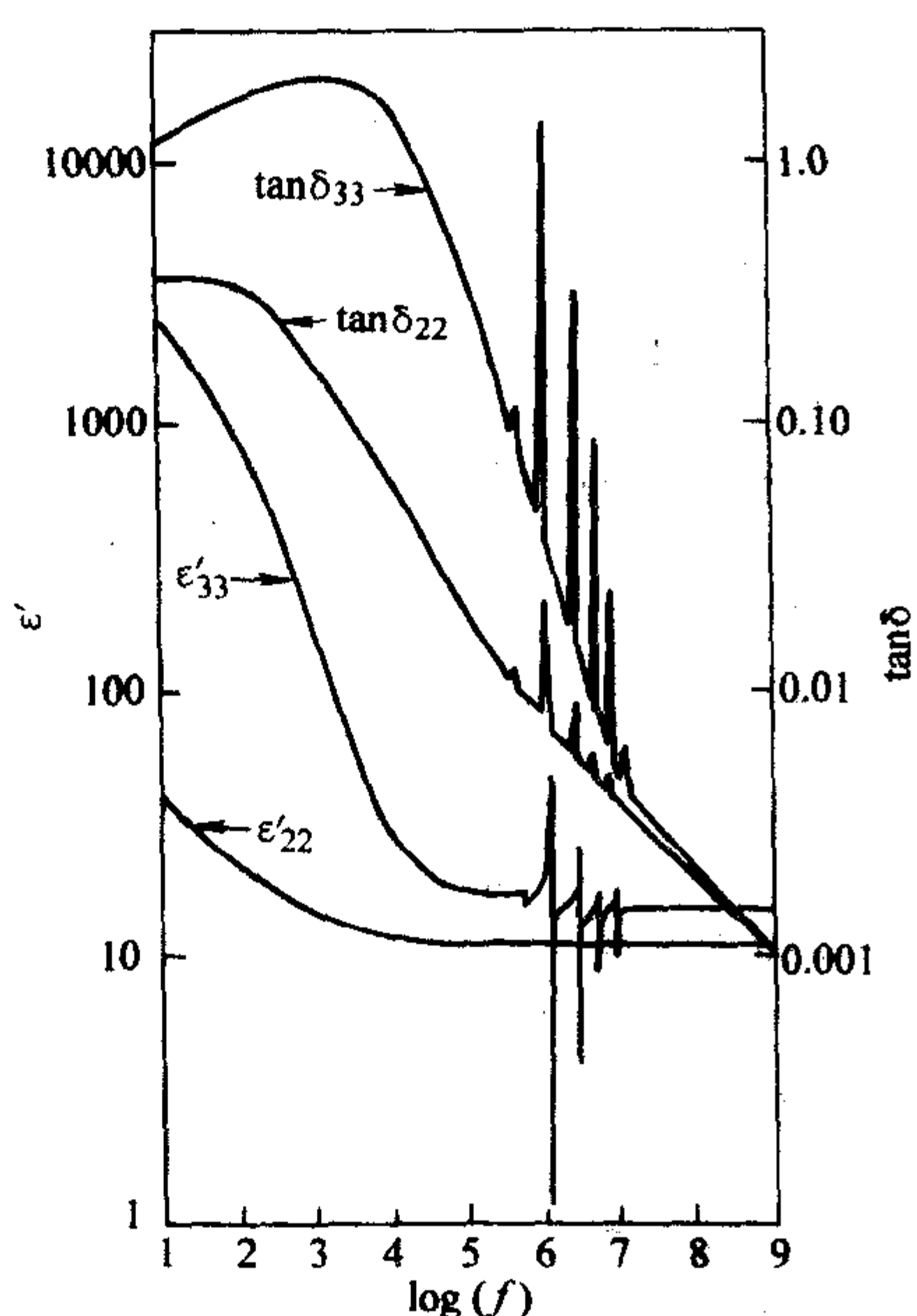
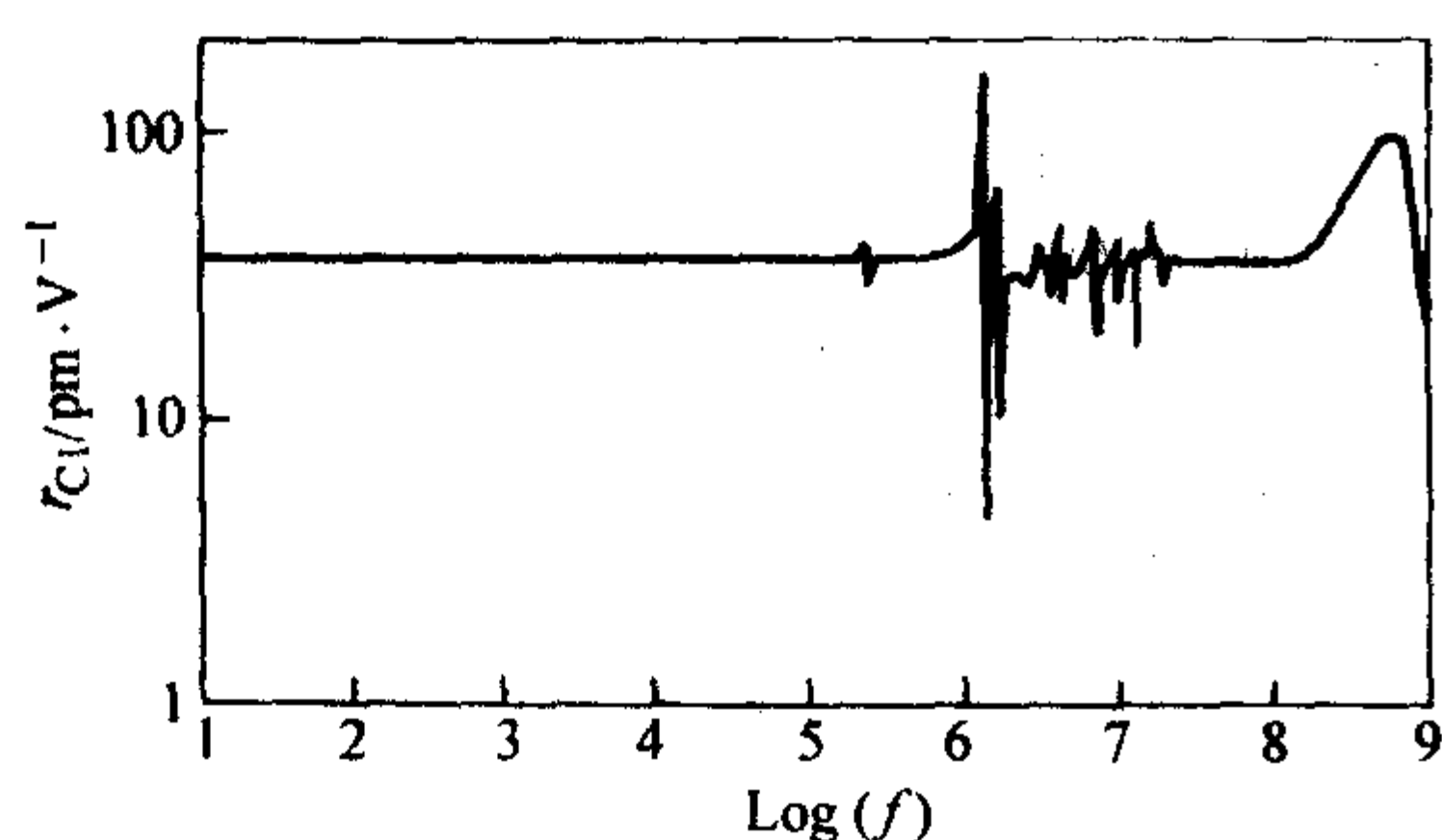
图 11.5-19 KTP 介电常数  $\epsilon_{22}$ 、 $\epsilon_{33}$  随频率的变化 ( $\epsilon_{11}$  的变化情况与  $\epsilon_{22}$  相同)

图 11.5-20 KTP 电光系数  $r_d = r_{33} - (n_1/n_3)^3 r_{13}$  随频率 (1 Hz ~ 1 GHz) 的变化情况  
(直流电光常数与 10 Hz 处的相等。  
~ 500 MHz 处的峰值是由于样品的 LC 共振所致关系)

从直流到约为 500 kHz, 电光系数  $r_d [ = r_{33} - (n_1/n_3)^3 r_{13} ]$  随频率的变化是十分平坦的; 在约为 500 kHz 至 10 MHz 之间, 有一些压电共振峰, 在约为 500 MHz 处出现的一个较宽的峰值则是由样品的电容 (约为 6 pF) 与测量导线的电感 (约为 15 nH) 引起的。

另一个重要参数是电光热滞系数  $\kappa$  (与晶体折射率和双折射率随温度的变化有关), 对于常用的电光晶体 LN 来说,  $\kappa \approx 42 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ , 而对于 KTP 则只有  $11.7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。在约为 100 至 900 K 之间, KTP 的电光系数基本上不随温度变化, 表明 KTP 作电光调制应用时, 热稳定性很好。

用 KTP 作电光应用文献上早已有报道, 例如 1988 年 D.B. Laubacher 等, 用 KTP 研制成 Mach-Zehnder 电光波导器件, 调制光信号的频率高达 12 GHz。但直到 20 世纪末, KTP 的电光应用一直未能普遍推广应用, 这是因为那时只有水热法生长的 KTP 晶体, 因其电导率比较小 ( $\sim 10^{-10}/\Omega\cdot\text{cm}$ ), 能加上调制电压, 从而能进行电光调制。而熔剂法生长的 KTP 晶体的电导率一般在  $10^{-7}/\Omega\cdot\text{cm}$  左右, 当加上调制电压时, 晶体会变黑, 无法应用。如上所述, 水热法生长的 KTP 尺寸不够大, 成本又高, 所以阻碍了 KTP 电光调制的实际应用。近年来, 通过对生长 KTP 晶体的熔剂法进行改进, 已制备出电导率在  $10^{-10} \sim 10^{-11}/\Omega\cdot\text{cm}$  的熔剂法 KTP 大单晶, 且光损伤阈值也达到水热法 KTP 的数值 ( $\text{GW}/\text{cm}^2$  量级)。

用改进熔剂法生长的 KTP 单晶做成两块  $4 \text{ mm} \times 8 \text{ mm} \times 16 \text{ mm}$  的电光调制器进行体式高速行波电光调 Q, 其半波电压只有 760 V, 脉冲响应时间达到 297 ps。在调制脉冲上看不出由于压电效应引起的寄生振荡。用 KTP 制成的电光调制器, 其半波电压比 KDP、LN 的要低很多。频率响应高达 GHz 级, 特别适于高频的电光调制。

用原来那种未加改进的熔剂法, 即普通熔剂法生长的 KTP 晶体进行倍频实验时, KTP 倍频器在长时间受到二次谐波和基波两种光的积累照射后, 会产生一种叫“灰迹”的化学退化, 导致晶体的吸收增加, 最终使晶体破坏。有文献指出, 这种现象与激光辐照在熔剂法生长的 KTP 晶体中容易在光路上产生  $\text{Ti}^{3+}$  离子有关。但对于用改进的熔剂法生长的 KTP 晶体在激光辐照下是否也容易产生  $\text{Ti}^{3+}$  目前尚无深入的研究, 但有一点是肯定的, 改进熔剂法生长的 KTP 的光损伤阈值已有很大的提高。当然, KTP 晶体的光损伤阈值毕竟比硼酸盐化合物非线性光学晶体的低, 这一点是没有争议的。

## 7 准相位匹配技术和周期极化铌酸锂晶体

### 7.1 准相位匹配原理

在可见光区域, 铌酸锂晶体是无机材料中拥有最大非线性系数材料之一, 具有一系列优良的电光、声光、弹光、压电、热电和非线性光学特性, 这使得它成为声光、电光和非线性光学器件等应用中最具吸引力的材料之一。采用准相位匹配技术 (QPM, quasi-phase matching) 的周期极化铌酸锂 (PPLN, periodically poled lithium niobate) 利用了铌酸锂最大的非线性系数  $d_{33}$  (27 pm/V, 1.06  $\mu$  波长)。已广泛应用于倍频、差频、光参量振荡等光参量过程。

早在 1962 年, Armstrong 和 Franken 等就分别提出非线性光学中的准相位匹配原理, 即通过周期性改变非线性介质的二阶极化率  $\chi^{(2)}$  (即非线性系数) 的正负取向, 可以补偿光频率变换中基波和二次谐波光因色散而引起的相位失配, 使谐波周期性累积而加强。参见图 11.5-23, 图 11.5-24。

准相位匹配在理论上能够利用晶体的整个通光长度, 不发生空间走离, 可以利用晶体最大的非线性系数, 因而转换效率高, 可以使通常条件下无法实现相位匹配的晶体和通光波段实现波长变换, 拓宽了应用范围。

下面以倍频过程为例, 倍频方程的形式与非线性光学教科书所见无异:

$$\frac{dE_\omega}{dz} = -j \frac{\omega^2}{k_\omega c^2} d_{\text{eff}}(z) E_{2\omega} E_\omega^* e^{-i\Delta k z} \quad (11.5-21a)$$



$$\frac{dE_{2\omega}}{dz} = -j \frac{1}{2} \frac{(2\omega)^2}{k_{2\omega} c^2} d_{\text{eff}}(z) E_{\omega} E_{\omega} e^{j\Delta k z} \quad (11.5-21b)$$

只是, 对于非线性受到空间调制的准相位匹配器件, 非线性系数  $d_{\text{eff}}$  是  $z$  (这里的通光方向  $z$  应是 LN 的晶轴  $X$ ) 的周期函数, 写成

$$d_{\text{eff}}(z) = d_{\text{eff}} f(z) \quad (11.5-22)$$

其中  $d_{\text{eff}} = \frac{\epsilon_0 \chi_{\text{eff}}}{2}$  为有效非线性系数,  $f(z)$  为非线性调制的波形, 对于  $+d_{\text{eff}}$  和  $-d_{\text{eff}}$  交替的周期极化晶体材料如图 11.5-21。它是上下限分别为  $+1$  和  $-1$  的矩形函数

$$f(z) = \begin{cases} 1 & n\Lambda < z < n\Lambda + a \\ -1 & n\Lambda + a < z < (n+1)\Lambda \end{cases}$$

其中  $n$  为整数。其波形如图 11.5-21, 一个周期内正负电畴的厚度分别为  $a$  和  $b$ , 调制周期。

将  $f(z)$  作傅里叶变换, 式 (11.5-21) 中  $d_{\text{eff}}(z)$  函数应是

$$d_{\text{eff}}(z) e^{-j\Delta k z} = d_{\text{eff}} \left[ \sum_{m=-\infty}^{+\infty} c_m \cdot e^{jm\frac{2\pi}{\Lambda} z} \right] \cdot e^{-j\Delta k z} \quad (11.5-23)$$

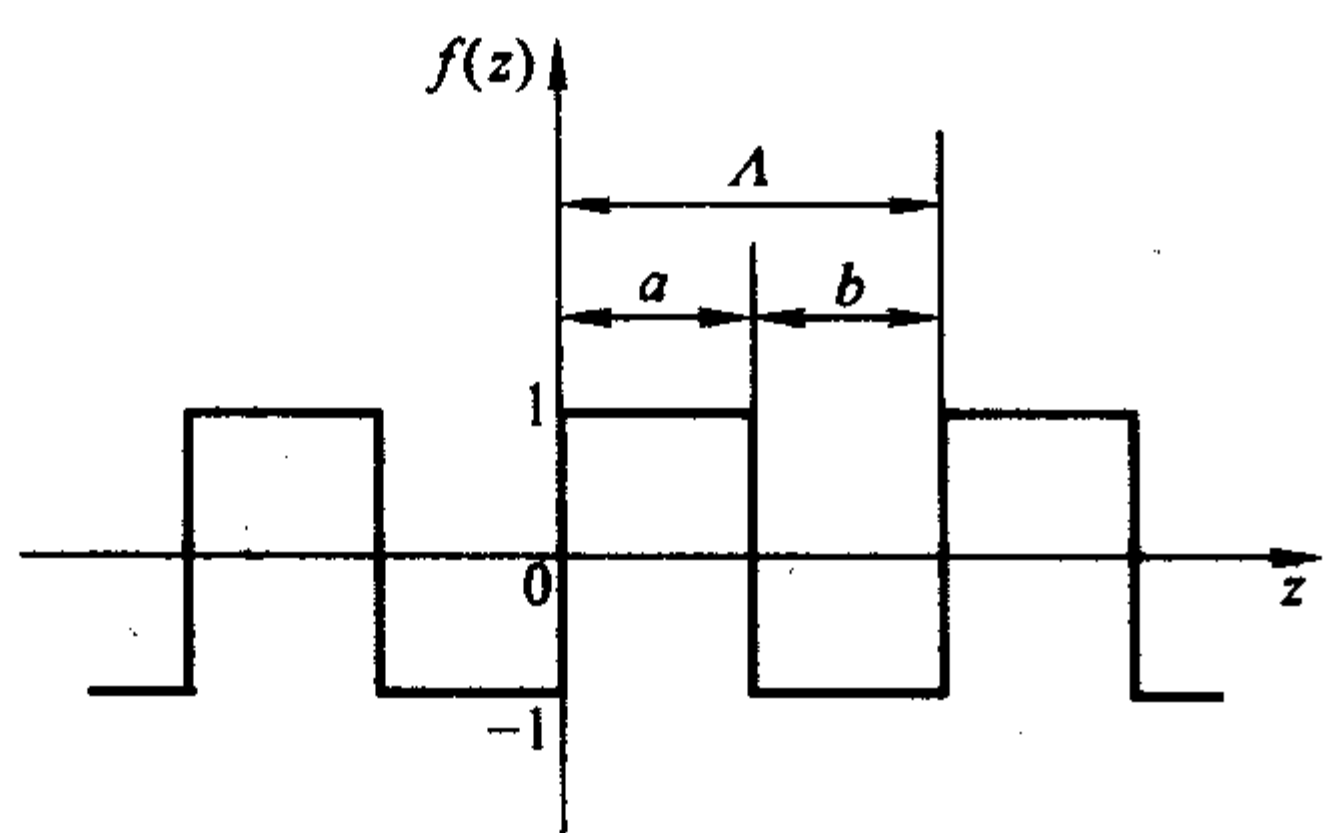


图 11.5-21 矩形波的波形

其中  $\Lambda$  是调制周期,  $c_m$  是傅里叶系数,  $m$  为整数。适当选择周期使得空间谐波  $jm \frac{2\pi}{\Lambda} z$  能够补偿相位失配  $-j\Delta k z$ , 或  $-jm \frac{2\pi}{\Lambda} z$  能够补偿相位失配  $j\Delta k z$ , 便可以得到倍频操作的准相位匹配方程:

$$\Lambda = m \frac{2\pi}{\Delta k} = 2ml_c = \frac{m\lambda_{\omega}}{2(n_{2\omega} - n_{\omega})} \quad (11.5-24)$$

$$\text{其中 } \Delta k = k_{2\omega} - 2k_{\omega} = \frac{2\omega n_{2\omega}}{c} - \frac{2 \cdot \omega n_{\omega}}{c} = \frac{4\pi}{\lambda_{\omega} (n_{2\omega} - n_{\omega})} \quad (11.5-25)$$

$l_c = \frac{\pi}{\Delta k}$  为相干长度。计算  $f(z)$  的傅立叶变换可得傅里叶系数为

$$c_m = \frac{2}{m\pi} \sin(m\pi D) e^{-jm\pi D} \quad (11.5-26)$$

其中,  $D = a/\Lambda$  为占空比。由方程 (11.5-21) 可以看出,  $c_m$  引入的常数相移对所求的电场的振幅没有影响, 我们关心的是对准相位匹配有贡献的  $c_m$  的模

$$|c_m| = \sqrt{c_m \cdot c_m^*} = \frac{2}{m\pi} |\sin(m\pi D)| \quad (11.5-27)$$

图 11.5-22 给出了矩形波傅里叶系数的模与占空比的关系。显然, 当占空比  $D = 1/2$ , 即  $a = b = \frac{\Lambda}{2}$  时:

1) 若  $m$  为奇数,  $|c_m| = \frac{2}{m\pi}$ ;

2) 若  $m$  为偶数,  $|c_m| = 0$ 。

当占空比  $D = 3/4$ , 即  $a - b = \frac{\Lambda}{2}$  时:

1) 若  $m$  为奇数,  $|c_m| = \frac{\sqrt{2}}{m\pi}$ ;

2) 若  $m$  为 4 的倍数时,  $|c_m| = 0$ ;

3) 若  $m$  为 2 的奇数倍时,  $|c_m| = \frac{2}{m\pi}$ 。

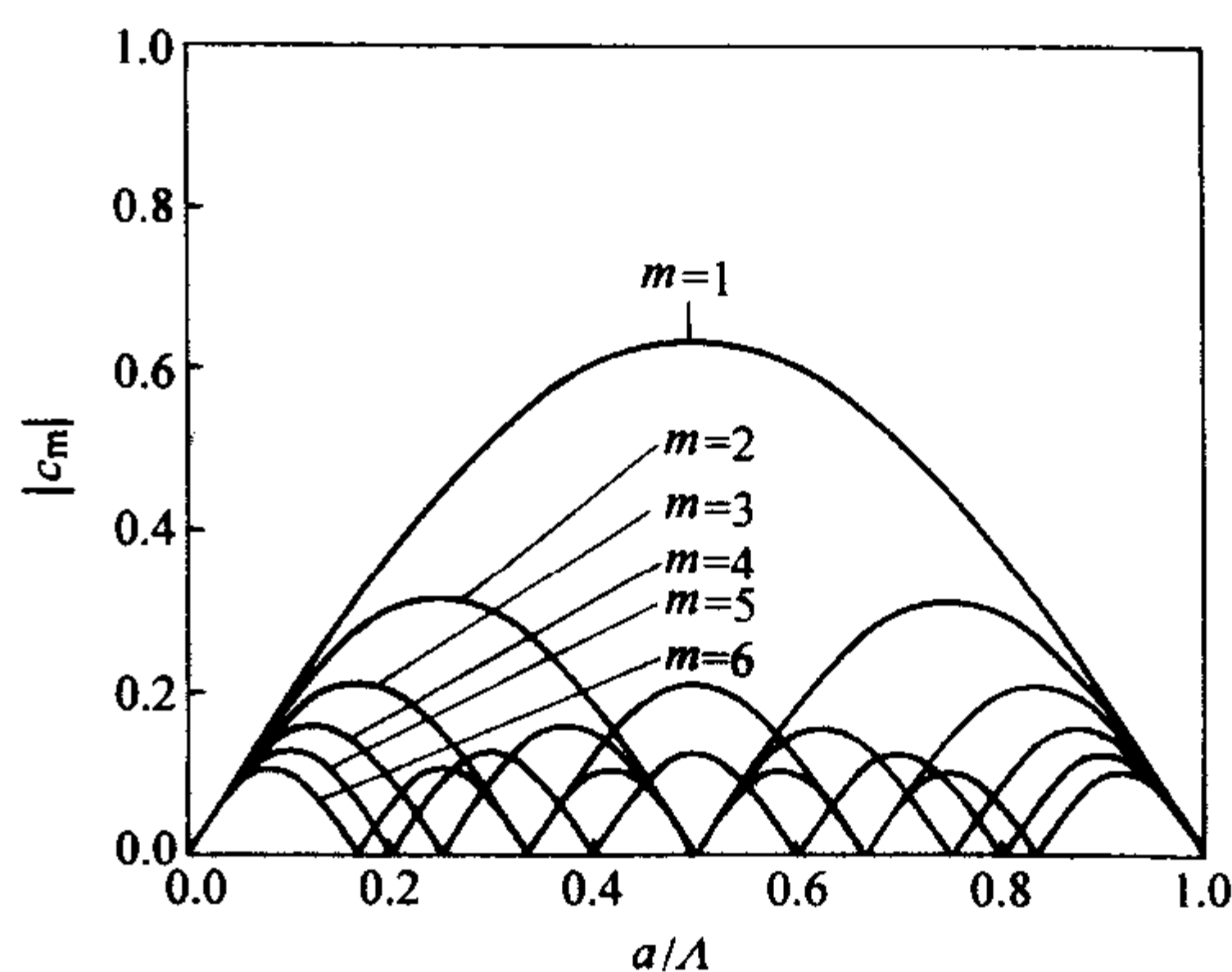


图 11.5-22 矩形波傅里叶系数的模与占空比的关系

准相位匹配的阶数由  $m$  定义。由于非线性过程的转换效率正比于  $d_{\text{eff}}^2$ , 因此它对准相位匹配阶数的依赖性为  $1/m^2$ 。显然, 一阶准相位匹配, 占空比为 50% 时,  $|c_m|$  得到最大值  $\frac{2}{\pi}$ , 因子  $\frac{2}{\pi}$  是一阶准相位匹配和角度相位匹配的差异。对于  $m=2$ , 占空比为 50% 时,  $|c_m| = 0$ , 是不能实现准相位匹配的。但当占空比为 75% 时, 即  $a$  和  $b$  分别为  $3l_c$  和  $l_c$ , 可实现二阶准相位匹配。图 11.5-23 是数值解算方程 (11.5-21) 的结果, 证实了上述分析。

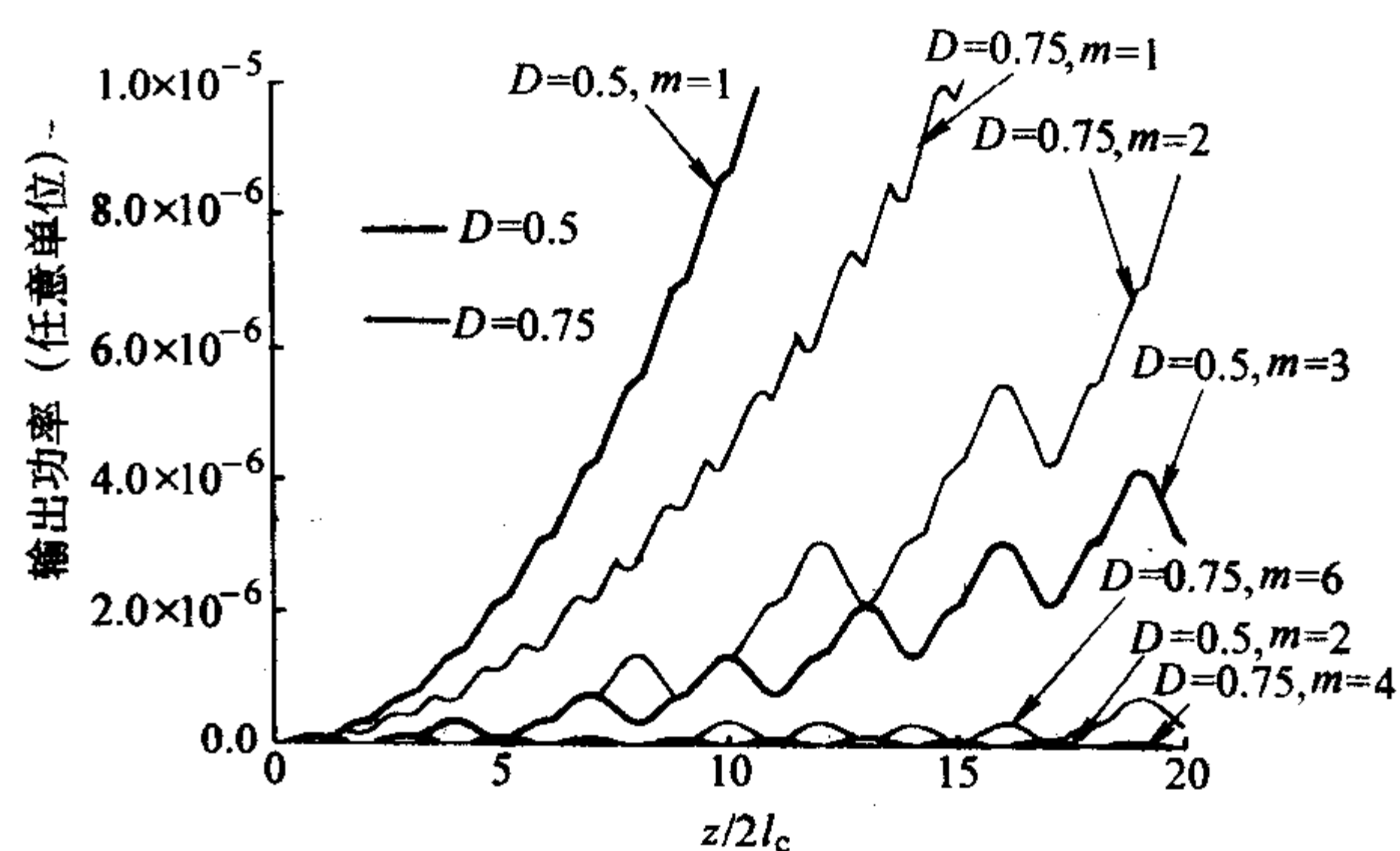


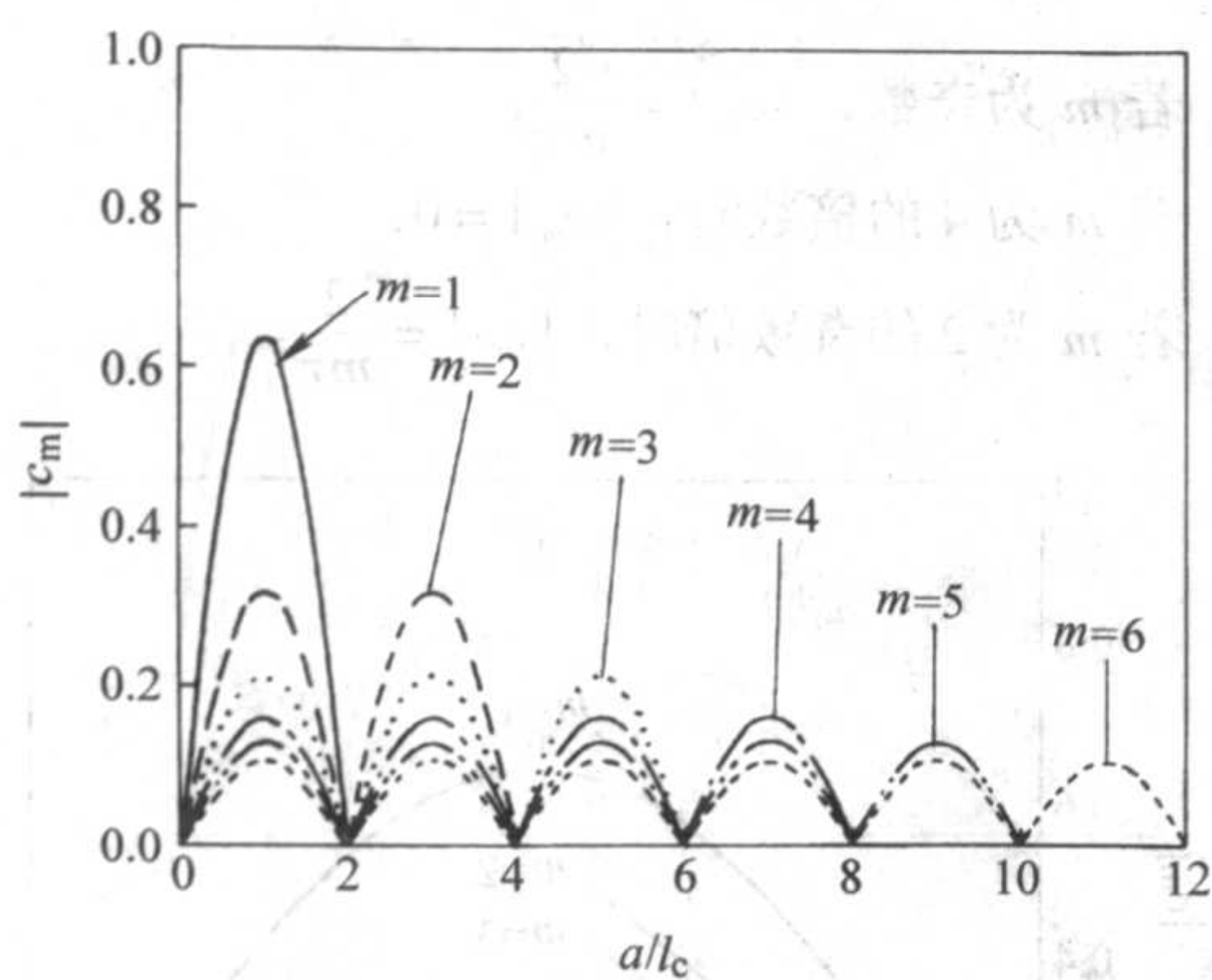
图 11.5-23 准相位匹配倍频的数值计算结果

将图 11.5-22 的横坐标转换为相干长度的倍数, 得到了图 11.5-24。由此可以得到更加清楚的结论: 当  $a$  为  $l_c$  的奇数倍时,  $|c_m|$  有最大值  $\frac{2}{m\pi}$ ; 当  $a$  为  $l_c$  的偶数倍时,  $|c_m|$  有最小值 0。显然,  $\frac{b}{l_c}$  与  $\frac{a}{l_c}$  为整数时, 有相同的奇偶性, 因此以上结论对于  $b$  同样成立。这个结论可直观的解释如下, 当  $a$  和  $b$  为  $l_c$  的奇数倍时, 对于单独的一个电畴, 存在一个相干长度上的非线性作用不被抵消, 其作用效果等效于一个相干长度的作用, 因而有效非线性系数较大; 当  $a$  和  $b$  为  $l_c$  的偶数倍时, 单一电畴内的非线性作用经历了一个周期, 总的作用效果等效于 0, 因此有效非线性系数为 0, 即此电畴的输出与输入相等。

由以上的分析可知, 准相位匹配 LN 的非线性系数可表示为

$$d_{\text{eff}}^{\text{QPM}} = |c_m| d_{\text{eff}} = |c_m| d_{33} \quad (11.5-28)$$



图 11.5-24 矩形波傅里叶系数的模与  $a$  的关系

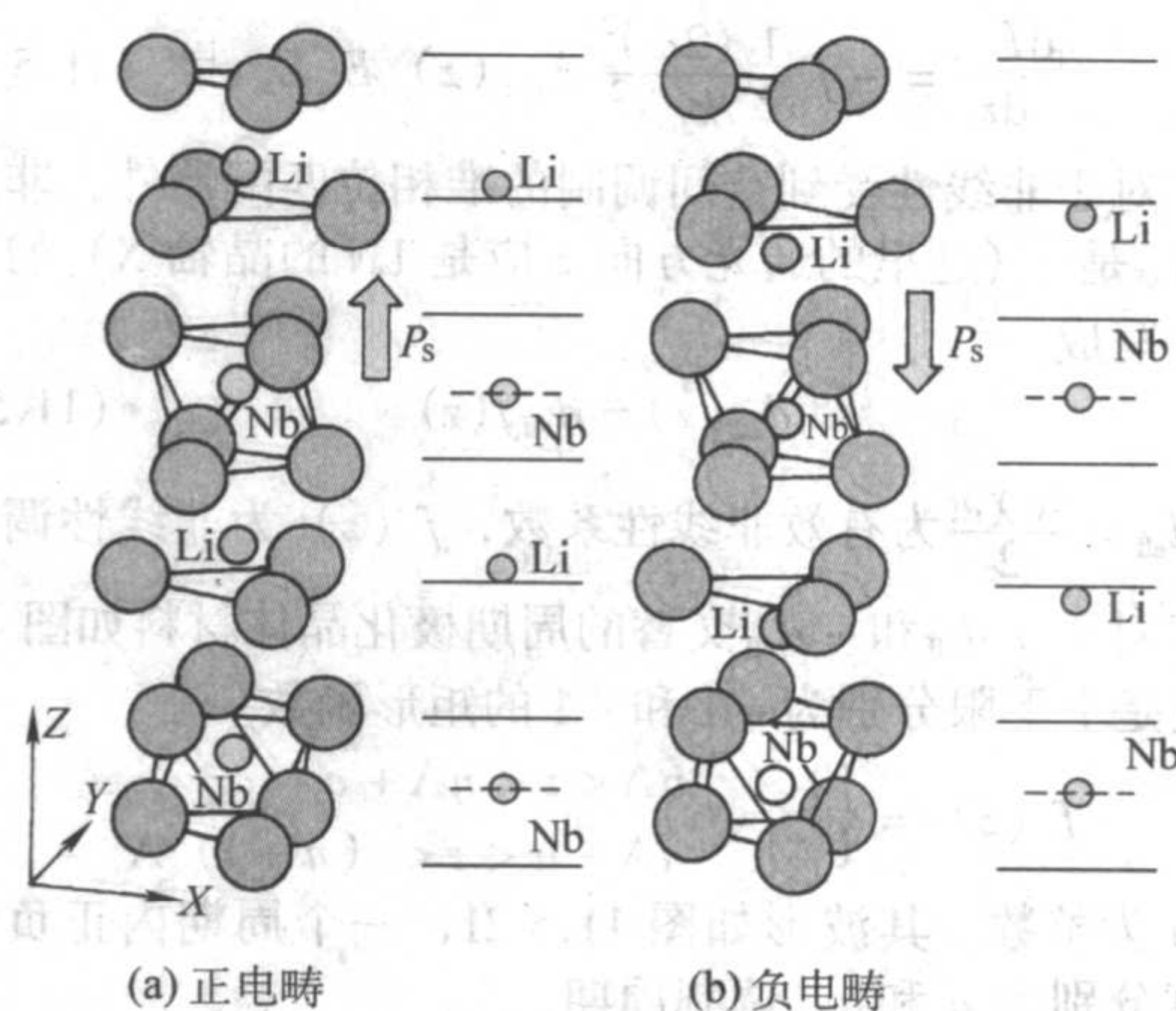
## 7.2 铌酸锂极化过程

提拉法生长的 LN 晶体是多电畴的，通常都在制造过程中已利用外加场极化等方法使之单畴化，即其自发极化方向仅沿晶体的电轴  $C$  ( $Z$ )，而这一自发单畴化方向又可以通过外加反向电场（大于其矫顽场）使其电轴（畴）反转，即其非线性系数从  $+d_{33}$  变为  $-d_{33}$ 。这种电畴的正反向体现在 LN 晶体结构上的变化，即其  $\text{Li}^+$  和  $\text{Nb}^+$  离子相对于氧平面的位移方向的变化，如图 11.5-25 所示。

1993 年，M. Yamada 等人首次利用外加电场极化法成功制得周期极化铌酸锂 (PPLN) 及其波导结构。获得光-光效率 10% 以上的倍频蓝光输出。至今，实践证明电场极化法是制备 PPLN (以及  $\text{PPx}$ ) 最为有效的方法。它可以实现精确的周期结构和完全贯穿的垂直电畴壁。特别是液体电极结构的采用，有效提高了畴反转质量，极化工艺正在逐步走向成熟。

图 11.5-26 所示的是周期极化的  $\text{LiNbO}_3$  晶体，箭头代表铁电畴自发极化的取向，由于相邻二片电畴自发极化矢量相反，因而这两片电畴与奇数阶张量相联系的物理性质，如倍频系数、电光系数及压电系数等的符号亦相反。因此这类晶体的物理性质是空间坐标的周期系数。

微电子工业的光刻技术能使电极周期结构位置误差限制在很小的范围内，因而能够得到其他方法难以实现的互作用长度。在光学抛光的单畴化  $Z$  切  $\text{LiNbO}_3$  平行平板基片上，电场极化可以采用在晶体的一面 ( $+Z$  面或  $-Z$ ) 淀积或溅射周期结构的金属电极，另一面制作均匀的金属电极的结构。但采用金属电极，在施加高压电场时，存在金属扩散、电极污染和电极污染物扩散入晶体内部的问题，而且极化质

图 11.5-25 周期极化铌酸锂正负电畴的微观结构  
(图中水平直线表示氧平面)

量与金属的类型有关。采用液体电极，可以避免以上问题。它利用  $-Z$  面周期的光刻胶光栅结构，由电解液直接与晶体接触。实验证明电解液的类型与极化质量无关。

有人总结，铌酸锂晶体在其矫顽场电压作用下，畴反转的过程可分为六个阶段，如图 11.5-27：①在电极的边缘成核，这是形成新畴的开端；②核的尖端沿晶轴向另一面传播，在此过程中，核的直径也略为增大；③尖端传播至晶体另一面终止，这一过程在极短的时间（小于  $1\mu\text{s}$ ）内完成；④相邻电畴快速接合，相邻两个电畴的畴壁接触，形成一个较大的电畴。同时电畴有横向的增大；⑤畴壁横向扩张；⑥电畴结构的稳定，新形成的电畴矫顽场表现出时间相关性，如果极化电场在 60 ms 以内减至 0 kV/mm，会导致畴的反弹。永久性的畴反转是在施加电场的作用下，实现晶体晶胞内的离子微小的位移完成的，见图 11.5-25 中  $\text{Li}$  离子与氧平面上一下一上的位置关系。如果在极化完成后，保持一定的电压足够长的时间，则能形成稳定的电畴结构。

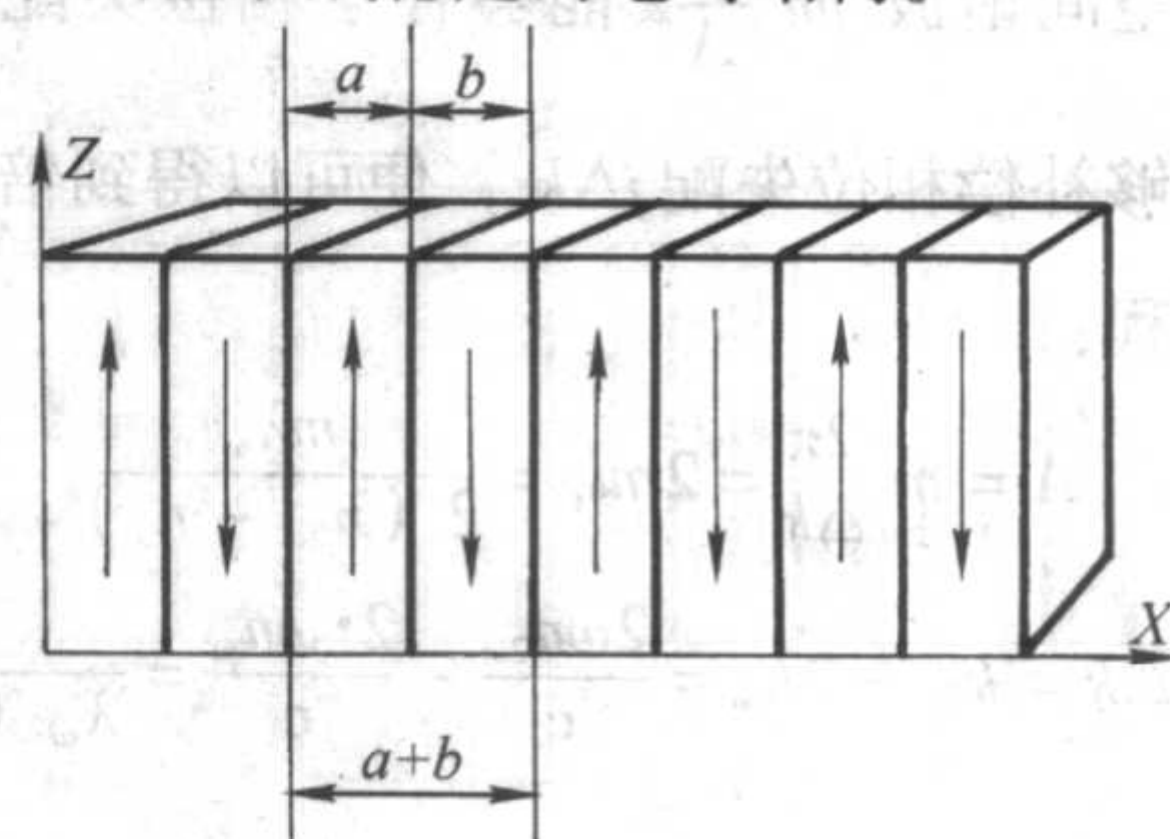


图 11.5-26 周期极化铌酸锂晶体

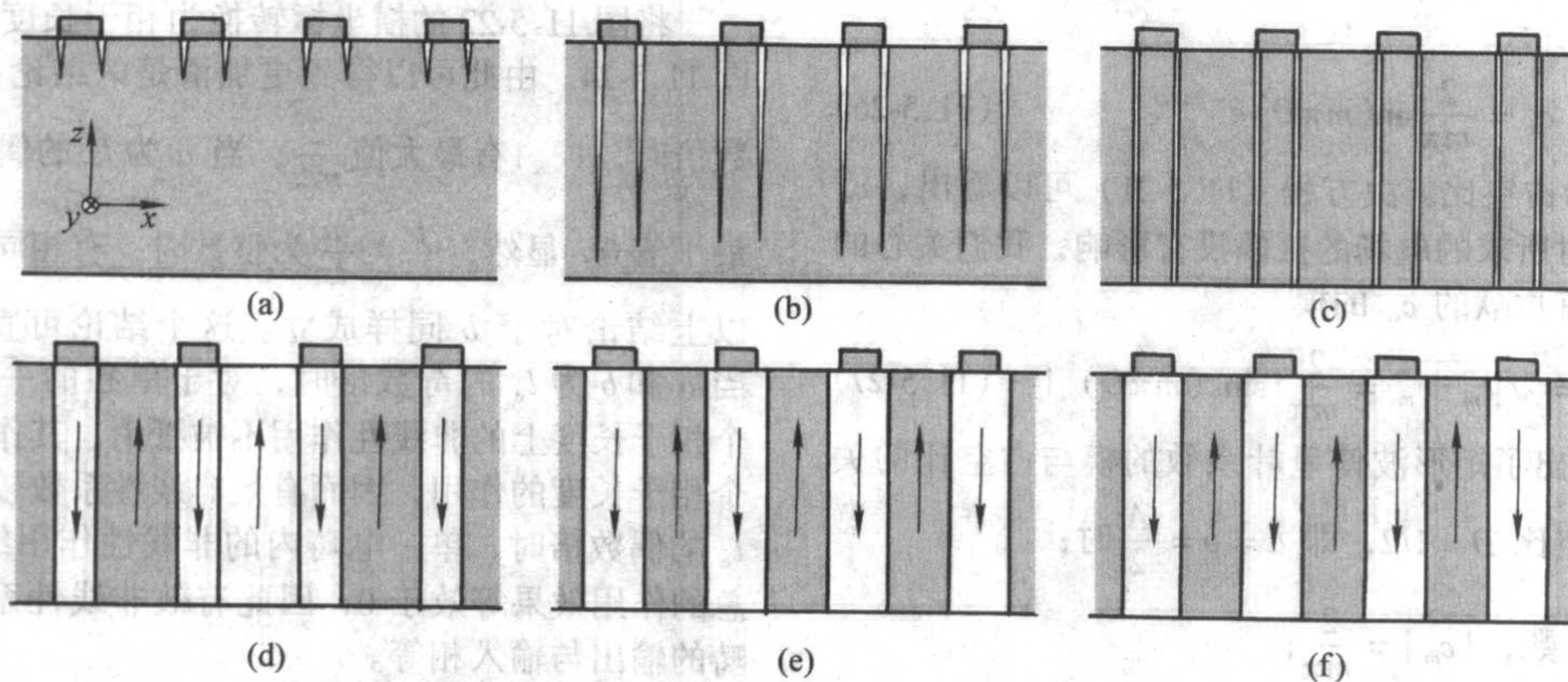


图 11.5-27 铌酸锂晶体畴反转过程示意图



### 7.3 主要应用情况

随着电场极化畴反转工艺的成熟,继 PPLN 之后,相继利用  $\text{LiTaO}_3$ 、KTP、RTP、 $\text{KNbO}_3$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{RbTiOAsO}_3$ 、BBO、LBO、GaAs/AlAs 等多种晶体进行了极化反转的研究。其中 PPLN 和 PPKTP 的综合性能较好,得到广泛的应用。PPLN 的非线性系数最大,材料及极化反转工艺成熟、成本低廉,特别是波导型 PPLN 器件仍将是 QPM 技术应用的主角。针对 PPLN 的极化电压(矫顽场 20.5 kV/mm)高、光伤阈值低的缺点,有可能通过掺杂( $\text{LiNbO}_3:\text{MgO}$ ,  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$  等)和近化学计量比( $\text{Li} \rightarrow 50\%$ )的材料生长技术的研究得到改善。

QPM 器件有体器件和波导型器件。一般的体器件 PPLN 片厚 0.5 mm,PPKTP 因其极化反转电压低,片厚 1~3 mm,互作用光区长度一般在 20 mm 以内。主要用于高功率倍频和光参量振荡、放大场合。波导型器件多是在 PPLN 基片上采用 Ti 扩散或质子交换工艺制作波导,目前互作用长度可达 60 mm,应用于弱光变换场合。

QPM 器件的周期栅结构,除均匀周期结构外,还有准周期结构、变周期结构、啁啾光栅结构等等,相应应用于 3 次谐波产生、波长调谐和色散产生、色散补偿等。

随着 PPLN 和 PPKTP 的商品化,QPM 技术已迅速扩展到多种应用领域,由于许多应用领域的重要性,在国外获得军方支持,因而发展很快。

1) 激光倍频器 利用半导体激光器输出,经掺 Yb 光纤放大器放大泵浦 PPKTP,得到 6W 绿光输出,转换效率 55%。——取代 Nd:YAG 和 Ar 离子激光器的先兆。

2) 光参量振荡和放大 利用脉冲 Nd:YVO<sub>3</sub> 激光器倍频输出,泵浦位于折叠 OPO 腔中的 PPKTP 或 PPLN,通过不同极化周期和 FP 组合连续调谐,实现了 550 nm~2 830 nm 区间的超宽带调谐输出,转换效率接近 25%。在一个 10 GHz 速率的全光纤皮秒脉冲 PPKTP-OPA 实现系统中,得到脉宽和波长都可调节的高质量输出光束。

3) 全光波长变换和全光开关 工作机理是依赖长互作用区 PPLN 波导中的级联二阶非线性效应的差频过程实现的,即泵光倍频波与信号波差频使它们达到相位匹配。这个有着重要优点的研究方向,主要由斯坦福大学和日本 NTT 等研究组引领。1999 年报道了 1.5  $\mu$  波段 4 个波长的转换,成功传输了 150km。基于同样的级联非线性效应又开始了中继站光谱反转的研究。最近日本 NTT 报道了一个利用 50mm 长的 PPLN 波导的波长变换实验,把一个 1.03 Tbit/s ( $103 \times 10$  Gbit/s), 25 GHz 间隔的 DWDM C 带 (1 531~1 551 nm) 信号,差频变换到 L 带,其间的保护间隔只有 8 nm,泵波功率 23dBm,信号功率 -10 dBm/ch。

如果把上述的差频过程视为光与门,则又可具有全光开关的功能。如果把 PPLN 波导做成三段式,即中央区被一段单畴区隔开并加电极,利用其电光效应引入附加相移,就可实现高速电光开关功能。

这些变换机理都是光波相干相互作用过程,不涉及自发发射噪声,也保持着相互作用光波的强度和相位信息,是全透明变换。研究进展表明,这些基于 PPLN 波导的器件在未来的光交换网中具有可用性前景。

4) 色散器件 具有啁啾周期的 PPLN 是群速度色散器件,可用作色散补偿或光脉冲压缩器。文献证明利用啁啾周期的 PPLN 可将光脉冲超快速压缩 150 倍。这样的性能有重要的应用价值。

5) 光谱相位相关 1998 年,首次报道在楔型 PPLN 晶体中双向准相位倍频实现光谱相关。此后再次报道了 PPLN 波导中的低功率光谱相关器,波导长度 6 cm。

6) 产生 THz 波 所谓 THz 波是指 0.1 THz~10 THz (0.03 mm~3 mm 波长) 段的电磁波,处于光波与电磁波的交界域。预计有广泛的应用价值。PPLN 的出现给 THz 波的产生提供了新思路。因为 100 fs 以下的光脉冲的带宽在  $10^{12}$  Hz 量级,2000 年美国密西根大学 Y.S.Lee 等,利用飞秒光脉冲注入 PPLN,观察到 THz 波辐射。2004 年,日本 Tohoku 大学的 K.Snizu 等人利用 PPLN 发展了亚 ns OPG,有效产生了表面辐射 THz 波。

## 8 铌酸钾

铌酸钾 ( $\text{KNbO}_3$ , 简称 KN) 属于钙钛矿  $\text{ABO}_3$  型化合物,室温下属斜方晶系,mm2 空间群。在 1 050℃ 结晶出来时是面心立方相结构,如图 11.5-28 所示。当温度降至 425℃ 时,立方晶胞的某一轴向伸长,变为四方相。这时因为氧离子与铌离子位移的距离不相等,相变后正负电荷中心不再重合,形成偶极矩。只要温度降至相变点,晶胞三轴向上的任一个都有可能伸长(图 11.5-29)。故相变时 KN 晶体内的偶极矩在一定范围内有可能取向一致,但从整块晶体看,取向不尽相同,从而使 KN 晶体变为多畴。

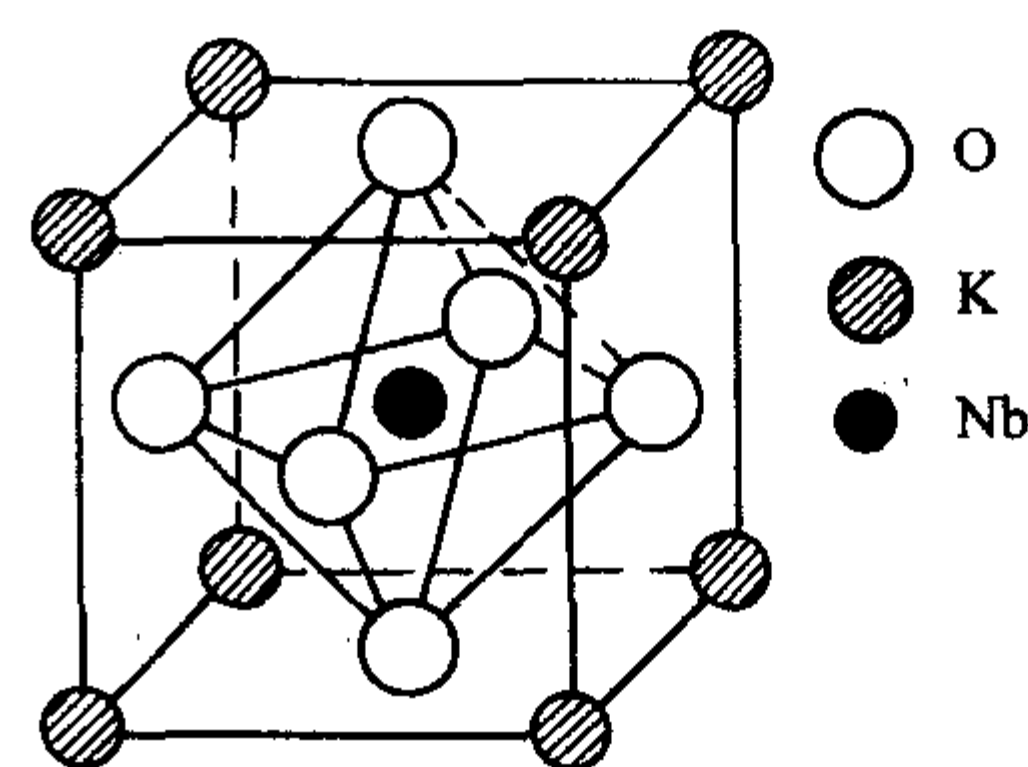


图 11.5-28 面心立方 KN 晶体结构

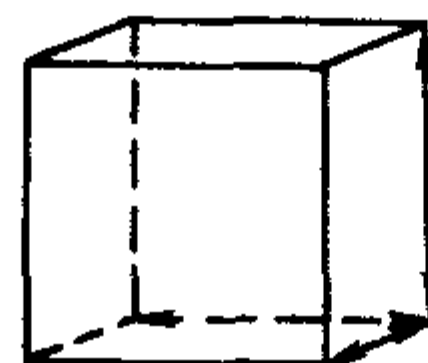


图 11.5-29 四方相变时 KN 晶胞有六个可能伸长的方向

当温度降至 215℃ 时,KN 四方相晶胞的某一面对角线伸长,晶体从四方相变为斜方相。因为四方→斜方相变是在四方相多畴结构的基础上进行的,四方相晶胞的八个面对角线方向中的任一个都有可能伸长(图 11.5-30),原四方相的单畴区域(即在此区域内偶极矩取向一致)往往也变成斜方相的多畴区域。这就使得经过两次相变的 KN 晶体的畴结构变得十分复杂,如图 11.5-31 所示。由于复杂畴结构的畴壁应力,往往使生成态十分完美的 KN 晶体降至室温时严重开裂。这就是高光学质量的单畴铌酸钾晶体十分难于制备的主要原因。

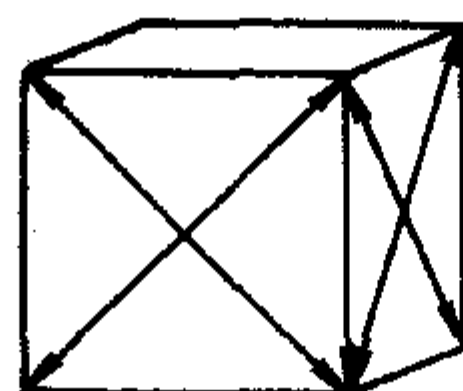


图 11.5-30 斜方相变时 KN 晶胞有八个可能伸长的方向

最先合成出  $\text{KNbO}_3$  化合物的是法国人 Joly。1949 年,美国贝尔实验室的 B.T.Mathias 首次报道 KN 是一种铁电晶体。20 世纪 50 年代至 60 年代,人们用多种方法来生长 KN 晶体,







表 11.5-23 KN 与其他一些非线性光学晶体对毫瓦级 946 nm 激光倍频性能的比较

| 非线性晶体                     | $\rho/ (^{\circ})$ | $L_s/\text{cm}$ | $\text{Rel} \cdot d_{\text{eff}}^2 L a^2 / n^3$ | $\theta_n$ | $\phi_m$ |
|---------------------------|--------------------|-----------------|---|------------|----------|
| KTiOPO <sub>4</sub>       | 2.7                | 0.11            | $1.5 \times 10^{-3}$                            | 53°        | 45°      |
| LiNbO <sub>3</sub>        | 4.6                | 0.066           | $1.7 \times 10^{-4}$                            | 36°        |          |
| β-BaBO                    | 3.4                | 0.089           | $1.5 \times 10^{-4}$                            | 25°        | 30°      |
| KNbO <sub>3</sub> (角度匹配)  | 0.85               | 0.36            | 0.44  | 90°        | 60°      |
| KNbO <sub>3</sub> (非临界匹配) | 0                  | 0.5             | 1   | 90°        | 90°      |

注： $\rho$ —走离角； $L_s$ —孔径长度； $\theta, \phi$ —相位匹配角； $\text{Rel} \cdot d_{\text{eff}}^2 L a^2 / n^3$ —相对转换率。

图 11.5-34 是室温下 KN 晶体对七组激光波长进行倍频的 I 型相位匹配曲线。由第 1~4 条曲线可见，KN 对 857 nm 至 983 nm 范围内的激光波长都可实现相位匹配（其中对 857 nm 和 983 nm 两个波长，还可实现非临界相位匹配）而这正好与半导体 Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As 激光器的输出波长相吻合（调节异质结构 Al 的含量  $x$  以及激光器温度，可使 Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As 激光器的发射波长在 700 nm 至 985 nm 之间变化）。因此，用 KN 晶体对半导体 Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As 激光器输出的激光进行倍频，可

得到从 430~490 nm 的蓝色激光。近年来，由于高密度光盘读写，彩色激光打印以及激光全色显示等巨大市场潜力的领域，急需小型、全固态毫瓦级蓝色激光，因而大大促进了 KN 晶体在倍频转换方面的研究。表 11.5-24 列出了近年来在这方面的主要研究进展。

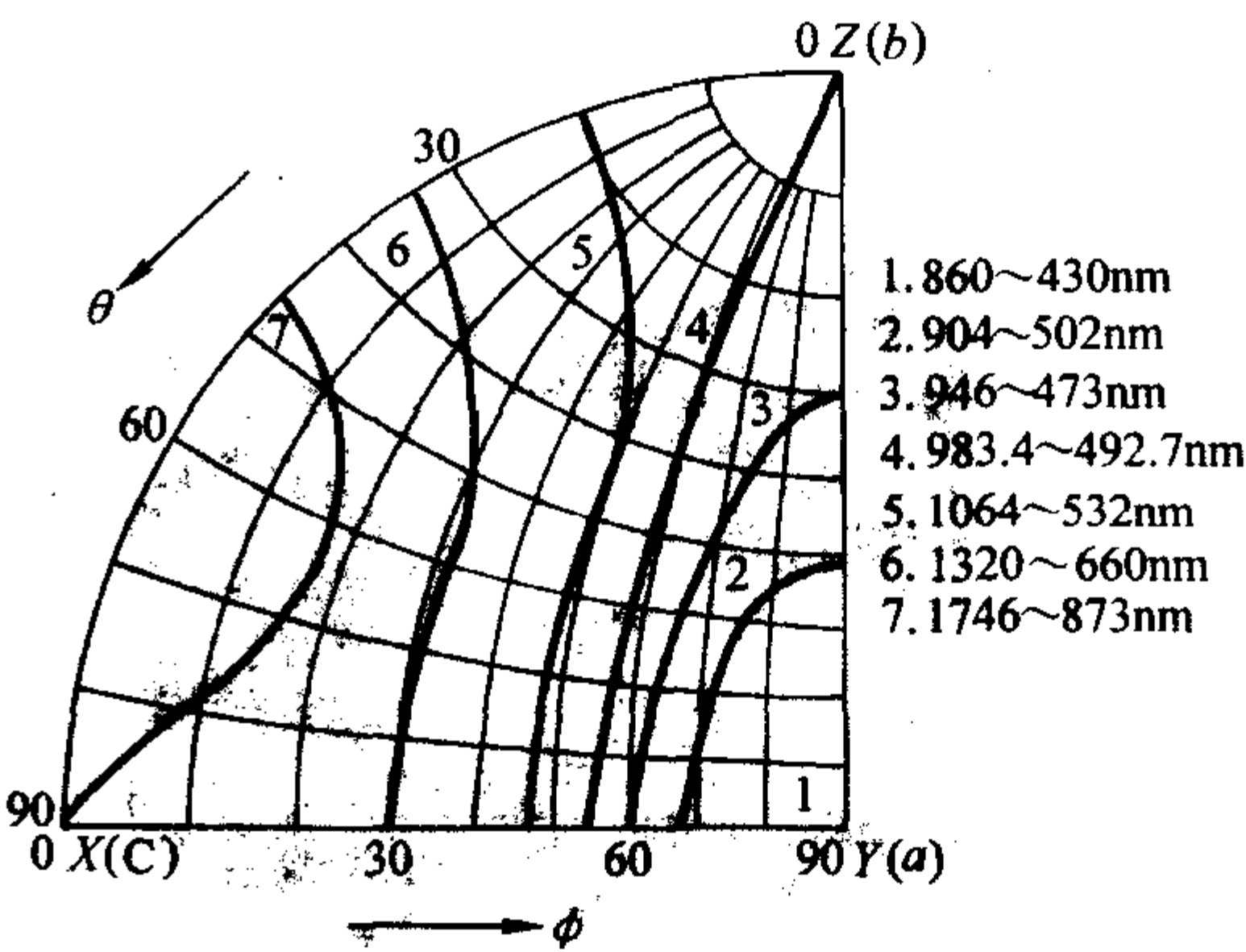


图 11.5-34 室温下 KN 晶体对七组激光波长进行倍频的 I 型相位匹配曲线

表 11.5-24 近年来 KN 晶体在倍频转换方面的研究的主要进展

| 年份   | 频率转换波长/nm          | $P_{2\omega} (P_{\omega}) / \text{mW}$ | 转换效率 $\eta$ | 频率转换机制   | 代表作者                | 所属单位                    |
|------|--------------------|--|-------------|--|---------------------|-------------------------|
| 1989 | 842→421            | 24 (167)                               | 14%         | 共振腔倍频  |                     | 美国海军实验室                 |
| 1989 | 864→432            | 5 (15)                                 | 10%         | 低损耗外腔倍频 (参见图 8)  | J. Dixon            | 美国 Amoco 公司             |
| 1990 | 858→429            | 39 (101)                               | 38.6%       | 单片铌酸钾环形腔 (参见图 9, 10)   | W. Leth B. Kozlovsk | IBM 公司                  |
| 1992 | 862→431            | 400 (167)                              | 6.3%        | 使用半导体宽范围行波放大器作基频输入   | L. Goldberg         | 美国海军实验室                 |
| 1993 | 860→430            | 17 (100)                               | 17%         | 用稳定的外共振腔直接倍频   | J. Ambroseo         | 美国相干公司                  |
| 1994 | 860→430            | 型号为 D <sup>3</sup> 430 的商用蓝光激光器        |             | 寿命 1 500 h, 电耗 40 W, TEM <sub>00</sub> 模式 M <sup>2</sup> < 1.3 |                     | 美国相干公司                  |
| 1996 | 946→437            | 25 (1200)                              | 2%          | 半导体二极管泵浦 Nd:YAG 以 KN 倍频  | D. G. Matthews      | St. Andrews 大学, 英国      |
| 1996 | 946→437            | 50                                     |             | 半导体二极管泵浦 (Nd:YAG + KN) 微片激光器                                   | Y. Shimoji          | New Lambda 公司, 美国       |
| 1997 | 982 + 779→435      | 65 (890)                               | 7.3%        | 用 KN 对 982 nm 和 779 nm 半导体激光和频得 (435 ± 3) nm 可调                | D. Fluck            | 苏黎世高工瑞士                 |
| 1998 | 980→490            | 35 (1 000)                             | 3.5%        | 用 3 块 KN 串联单次通过倍频  | P. Gunter           | 德国 GmbH                 |
| 1999 | 926→463            | 3.8 (1 900)                            | 0.2%        | 准相位匹配 (ppKN) 倍频  | D. Rytz             | 苏黎世高工瑞士                 |
| 2000 | 946→437            | 12 (1 000)                             | 1.2%        | 用取向差 90 的两块 KN 晶体来压缩 SHG 噪声                                    | Z. G zhang          | 中国科学院物理所                |
| 2001 | 860→430<br>980→490 | 2 - 10                                 |             | KN 波导倍频 (商品小型蓝光激光器)  | P. Gunter           | 瑞士 Rainbow Photonics 公司 |

表中所列 20 世纪 90 年代 IBM 公司采用单片铌酸钾环形共振腔结构 (图 11.5-35)，通过光学外差稳频技术，即从 KN 环形腔中取出一部分倍频光反馈到稳频器闭环系统，控制激光二极管的驱动电流，使激光二极管的频率精确地与 KN 共振腔的共振频率相匹配，从而保证该系统输出蓝光的

稳定性。经测定，其蓝光输出的振幅波动小于 0.5%，蓝光光束具有稍带椭圆 (1:1.1) 的高斯强度分布。用数值孔径 0.65 的透镜聚焦后，束斑为 0.4 μm (半高宽) 衍射极限光斑非常适合高密度光学数据存储应用。

但是，KN 光学共振腔要求很高的加工精度，光学外差



稳频系统也会使产品的成本大大提高,所以人们又把工作重点转移到半导体二极管泵浦 Nd:YAG 等激光介质产生 946 nm 激光,再通过 KN 倍频得到 473 nm 的蓝光方面来。

美国 New Lambda 公司是几年前才成立的一个小公司,总共只有四个成员,但已得到大量投资。该公司的创建者 Yutaka Shimoji 一心想生产一种低成本、高质量、能大量生产的小型蓝光激光器。通过两年的研究,制备出三种发蓝光的半导体二极管泵浦的全固态微片激光器(图 11.5-36),激光

腔由两种不同的晶体粘贴在一起构成,即 Nd:YAG + KN (发射 473 nm 蓝光); Nd:YVO<sub>4</sub> + KN (发射 457 nm 蓝光); Cr:LiSAF + KN (发射 430 nm 蓝光)。每两种晶体按激光腔的要求镀好膜贴在一起组成一个微片。基于这种微片结构,既利于大批量生产,又可提高信噪比。这些激光器可以在单纵膜下长期稳定运行,8 小时内输出波动不超过 2%,噪声小于 0.2%,其光束质量如图 11.5-37 所示。

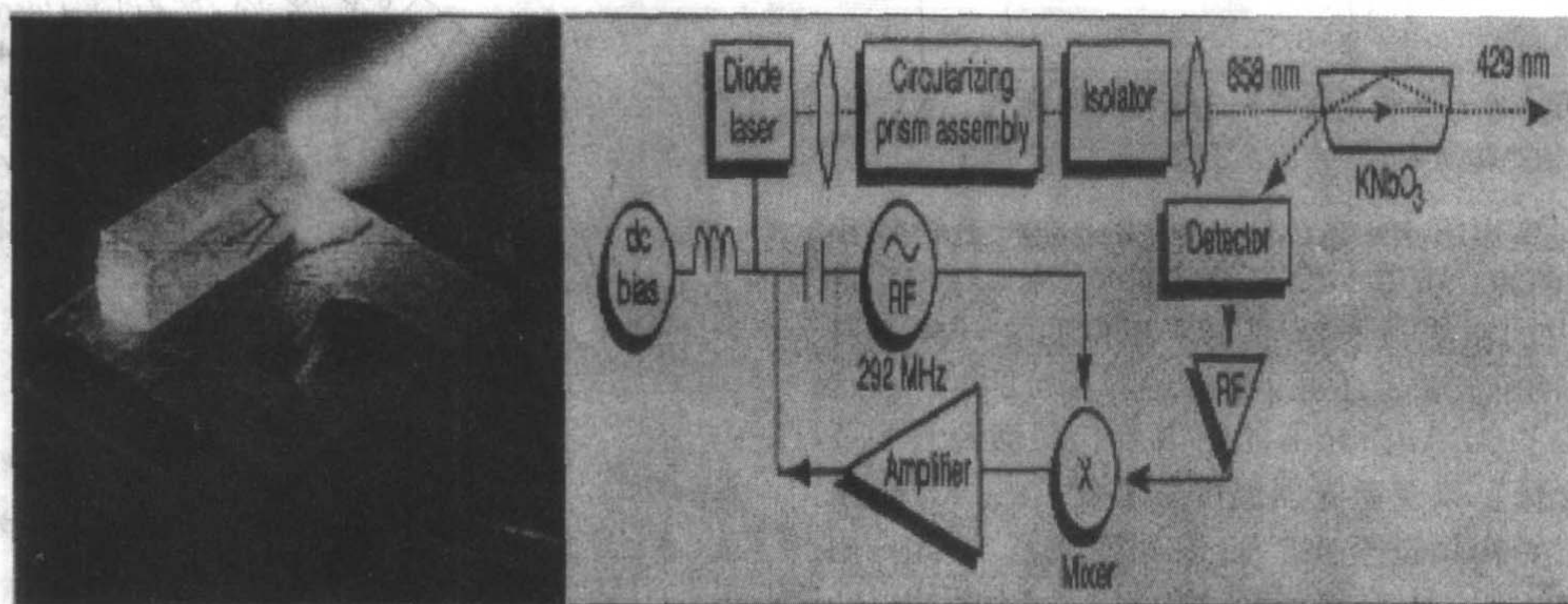


图 11.5-35 KN 倍频温度控制器照片(左)及单片铷酸钾环行共振腔结构

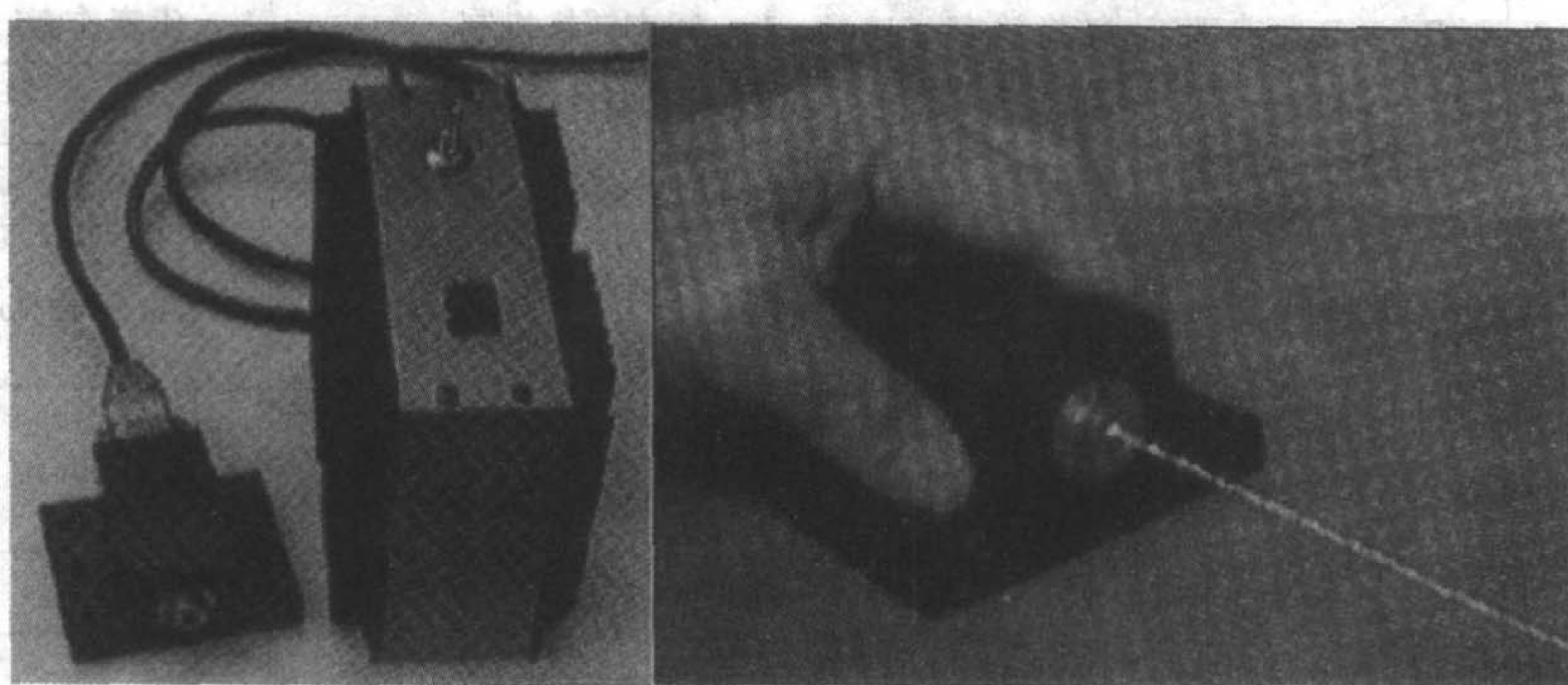


图 11.5-36 New Lambda 公司微片激光器原型,能源(左),发射 473 nm 激光头(右)

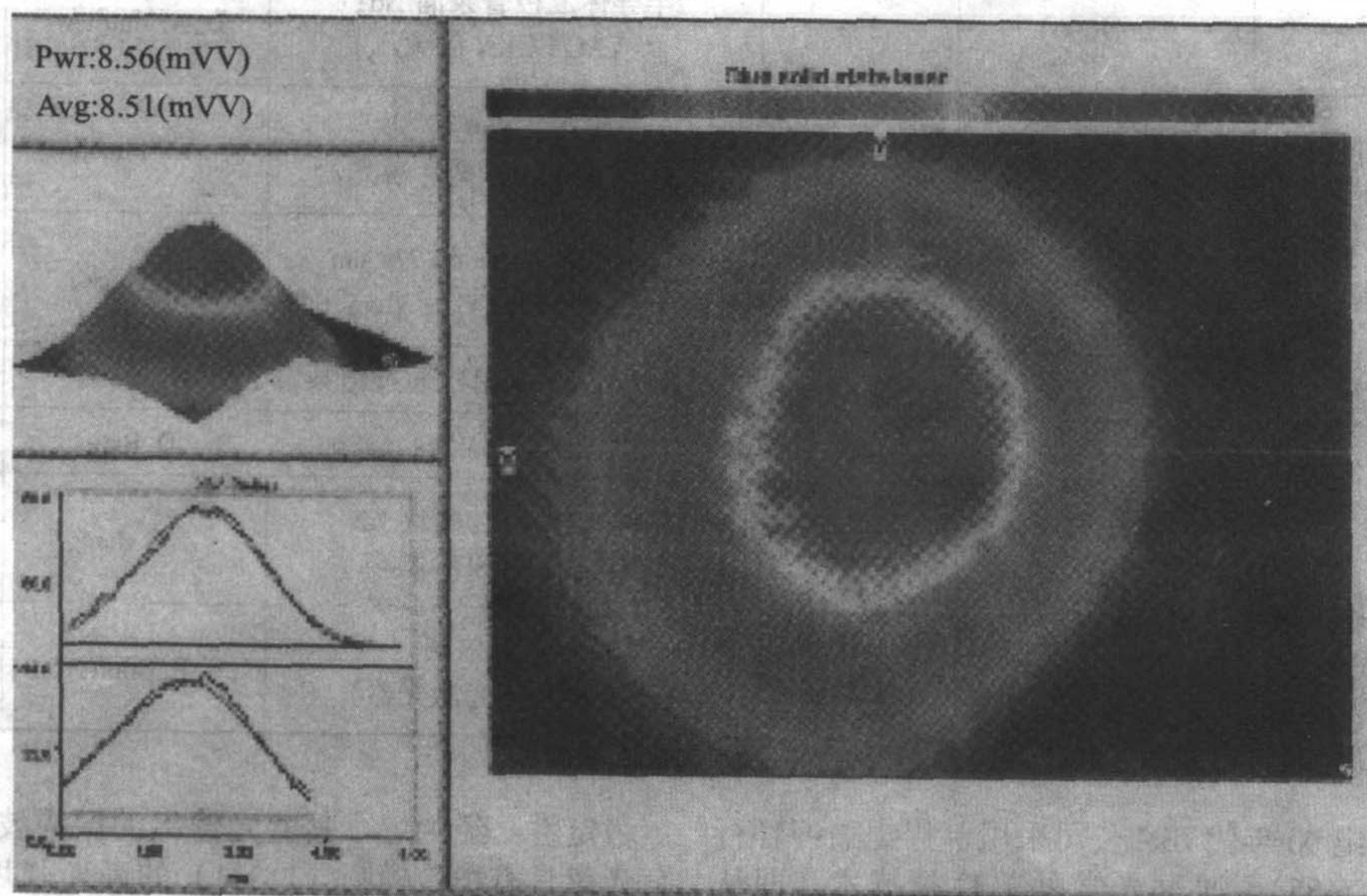


图 11.5-37 473 nm 处微片激光器的光束质量



Yutaka Shimoji 认为, 这种微片蓝光激光器完全可以和气体激光器竞争。如果上述微片可以从某个公司购买, 他将能够使这种激光器以 400~600 美元的价格向市场销售。尽管现在的价格是 2 000~3 000 美元, 但销售大量到一定程度, 价格可大幅下降。

看来, New Lambda 公司将以 KN 为基本倍频元件的小型全固态蓝光激光器的实用化向前推进了一大步, 但 400~600 美元的价格还是很难使这种蓝光激光器进入千家万户。

最近, 将 KN 作成周期极化倍频器 (PPKN) 进行激光倍频的工作已有报道。宽度为 30  $\mu\text{m}$  的畴反转带平行于  $b$  轴方向, 极化时的矫顽场为 500 V/mm。波长为 926 nm, 功率 1.9 W 的基频光沿  $a$  轴入射, 经 PPKN 倍频后得到 3.8 mW 的 463 nm 的蓝光, 转换效率为 0.2%, 并不如一般准相位匹配所期望的那么高。其原因在于, 作者并未选择 KN 具有最大有效非线性系数的方向进行倍频, 因为 KN 晶体中不同方向折射率不同, 其畴反转周期与近红外光波长之间有如图 11.5-38 所示的对应关系, 限于作者的光刻条件只能刻蚀 30  $\mu\text{m}$  左右的条纹, 故选择 KN 的  $d_{31}$  来进行实验。在作者的具体实验条件下, 有效非线性系数只有 3.7 pm/V, 所以未能体现 KN 倍频的优越性。尽管如此, 作者仍观察到输出的倍频光十分稳定, 并未出现人们担心的反转畴退化从而使输出下降的现象。这只是 KN 周期极化倍频器进行倍频的第一例。随

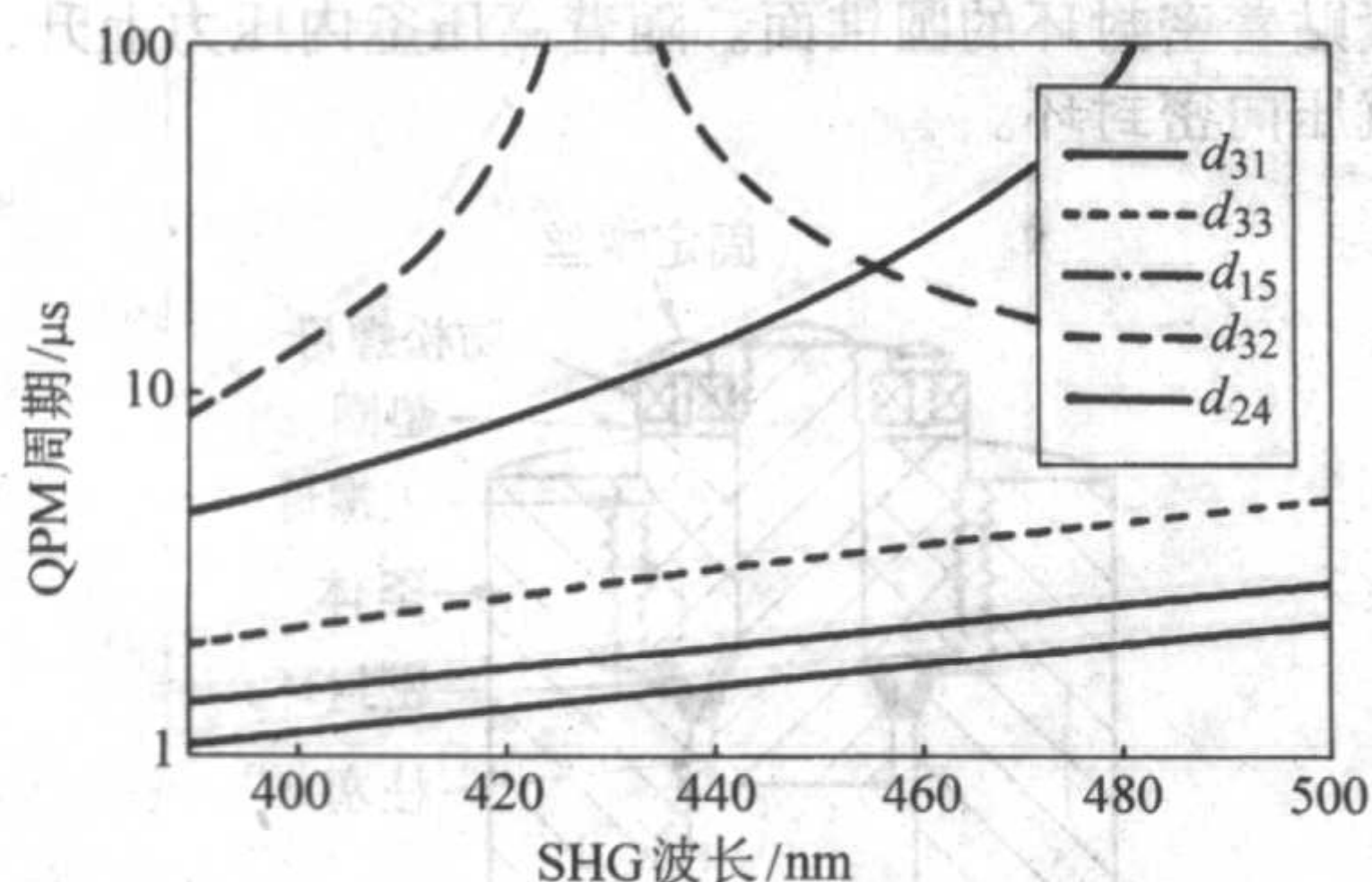


图 11.5-38 选取不同非线性张量元, PPKN 畴反转周期与近红外光波长的关系

着光刻条件的改善和极化工艺的提高, KN 准相位匹配倍频器的激光倍频定能取得更好的成绩。

2001 年, 在美国 Baltimore 召开的 CLEO 会议上, 瑞士 Rainbow Photonics 公司展出了一种小型蓝色激光器 (图 11.5-39), 是根据 P. Gunter 在 KN 晶体上制作波导进行倍频的, 可输出 TEM<sub>00</sub> 模的 430 nm (5~10 mW) 和 490 nm (2~5 mW) 蓝光。光束质量  $M^2 < 1.2$ , 输出功率噪声 < 1%, 在环境温度变化不超过 1℃ 的情况下, 两小时内输出功率波动不超过 5%。由于是波导倍频, 所以很容易与光纤耦合, 而且可通过配置在波导上的电极进行直接的光束调制, 性能不错。问题是价格太贵: 每台三万美元! 估计与 KN 波导制作成本高有关。目前还只能在光刻、全息摄影、光盘母盘刻录、生物检测、光存储等领域应用。

最近, 在半导体激光器方面取得了新的进展。一种称作垂直腔面发射的半导体激光器可以直接发射单纵模近红外激光, 其光束质量和输出带宽质量都有很大提高, 调节半导体组元的含量可输出波长为 980 nm 左右的高质量毫瓦级激光, 正好可以用 KN 晶体进行非临界相位匹配的频率转换, 这很可能是 KN 倍频半导体激光器领域的一个新的亮点。已有文献报道了这方面所做的工作。

KN 晶体除有优异的激光倍频性能外, 还具有优异的电光、光折变、压电等性能。它的非线性光学品质因数、电光品质因数、光折变品质因数以及压电性能在非线性晶体及压电晶体中都名列前茅, KN 不潮解, 耐一般酸碱, 化学性质十分稳定。KN 晶体的生长速度虽不如 LN 那么快, 但比 KTP、KDP、BBO、LBO 要快得多, 比较容易长出较大尺寸的晶体。但是, KN 晶体的折射率随温度的变化较大, 致使相位匹配角随温度的变化较大, 从而影响变频输出的稳定性。KN 晶体的光损伤阈值每平方厘米只有几百兆瓦, 不能在大功率激光系统中应用。KN 的光谱带宽也较窄。此外, 由于 KN 从生成温度到室温要经历两次相变, 致使室温出炉的 KN 严重开裂, 使出成率大大降低, 对多畴 KN 晶体的单畴化, 单畴 KN 晶体的冷加工, 特别是  $b$  面和近  $b$  面的光学级抛光, 都有不少的困难。上述这些不足之处, 是目前阻碍 KN 晶体在激光频率转换领域获得大量应用的主要原因。



图 11.5-39 基于 KN 波导倍频的全固态蓝光激光器

## 9 非线性光学晶体的制备

目前全固态激光器常用的非线性光学晶体, 例如: KTP、LBO、BBO、CLBO、KN 等都是用顶部籽晶熔盐法来制备的, 只有 LN、BBO 等少数几种是用提拉法生长 (BBO 可

用两种方法生长, 详见本章第 1 节)。因为 LN、BBO 晶体的熔点较低 (1 253℃、1 095℃), 提拉炉的结构也比较简单, 可以用高温电热丝 (使用温度 1 200℃)、硅碳棒 (使用温度 1 300℃) 或硅钼棒 (使用温度 1 600℃) 作发热体在大气环境中加热。坩埚材料可选用铂金 (熔点 1 769℃), 铂金在空



气中加热不像钛金那样容易氧化,使用寿命比钛金长得多。

除此之外, KTP、LBO、BBO、CLBO、KN 等不但熔点低,而且还要在低于熔点的情况下,才能长出所需非线性光学特性的晶体来。

KTP 晶体没有熔点,在 1150℃ 时就开始分解,所以只能在远低于 1150℃ 的熔融体系中来生长。

图 11.5-40 为  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  二元系相图。 $\text{LiB}_3\text{O}_5$  相当于  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  体系中 1:3 的相。由相图可见,若按  $\text{Li}_2\text{O}:3\text{B}_2\text{O}_3=1:3$  的化学剂量比配料,熔融后降温结晶,首先结晶出来的并不是  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  相,所以应该加大  $\text{B}_2\text{O}_3$  的比例,即用  $\text{B}_2\text{O}_3$  作助熔剂(又称自助熔剂),将体系的熔点降至 834℃ 以下,才能长出单晶的 LBO 晶体。

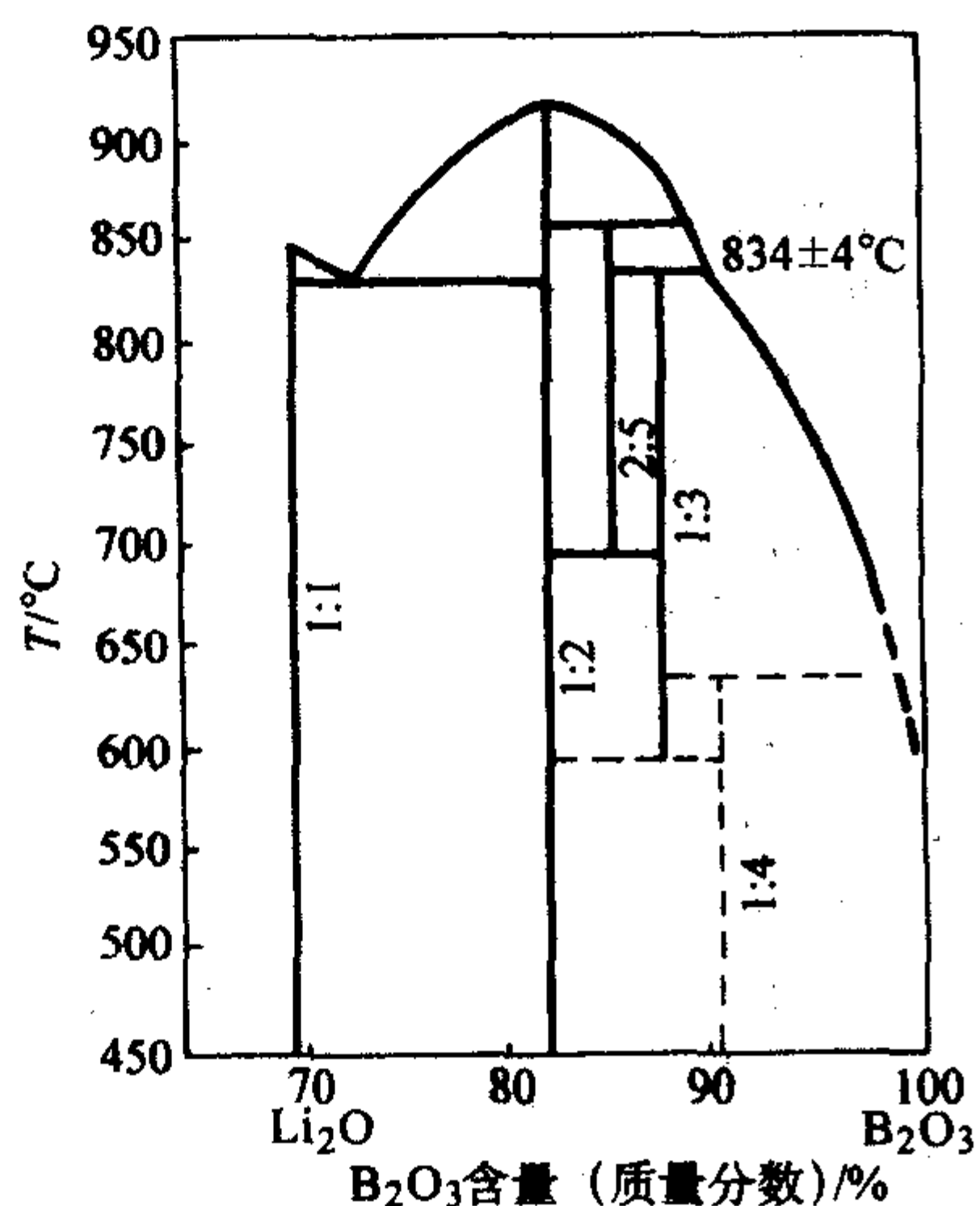


图 11.5-40  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  二元系相图

BBO ( $\text{BaB}_2\text{O}_4$ ) 的熔点为 1095℃,从熔体结晶出来时是  $\alpha$  相(又称高温相),具有对称中心,点群为  $D3d-3m$  没有倍频效应。在 920℃,  $\alpha$ -BBO 转变为  $\beta$ -BBO(又称低温相),点群为  $C_{3v}-3m$ 。不具有对称中心,具有非线性效应。所以,要制备具有非线性效应的  $\beta$ -BBO,也不能从化学剂量比的熔体中去生长,而要在熔体中加添适当的助熔剂(一般是  $\text{Na}_2\text{O}$  或  $\text{NaF}$ ),将体系熔点降至 920℃ 以下。

CLBO ( $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ ) 可以从化学剂量的熔体中长出来,也具有非线性效应。但该晶体的生长速度过快,晶体中会出现包裹体、管状缺陷,若在化学剂量的熔体中适当加入一些  $\text{B}_2\text{O}_3$  作自助熔剂,减缓其生长速度,可以长出高光学质量的 CLBO 晶体来。

对于 KN ( $\text{KNbO}_3$ ) 也需使  $\text{K}_2\text{O}$  过量,才能长出高质量的晶体。这是因为  $\text{K}_2\text{O} + \text{Nb}_2\text{O}_5$  在 1050℃ 熔融后,  $\text{K}_2\text{O}$  挥发的速度比  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  高得多。若  $\text{K}_2\text{O}$  不过量,晶体长了一段时间后,就会结晶出云母状的另外一个相。

由此可见,制备全固态激光器常用的非线性光学晶体,一般都要在低于这些晶体的熔点以下进行晶体生长。

美国杜邦公司生长 KTP 时,用的是水热法。水热法可在较低的温度下生长晶体,使用的设备是高压釜。图 11.5-41 示出一台高压釜及其配套的保温层、热电偶等基本构置。高压釜体必须能经受生长晶体所需的温度和压力。如果釜内的生长溶液(业内称为矿化剂)会与釜体起反应,则高压釜内还需衬上耐腐蚀的内衬(如银、黄金、铂金内衬等)。美国一开始生长 KTP 时,晶体生长条件为 3000 大气压、700℃。一般钢铁根本耐受不了这样苛刻的条件,就是用美国特别研制的高强度、低蠕变的钢材制作,高压釜的内径也只到 5/8 in (约 16 mm) 左右。后来经改进,压力温度降到 1

700 大气压、500℃,使热法生长 KTP 晶体变的容易一些。

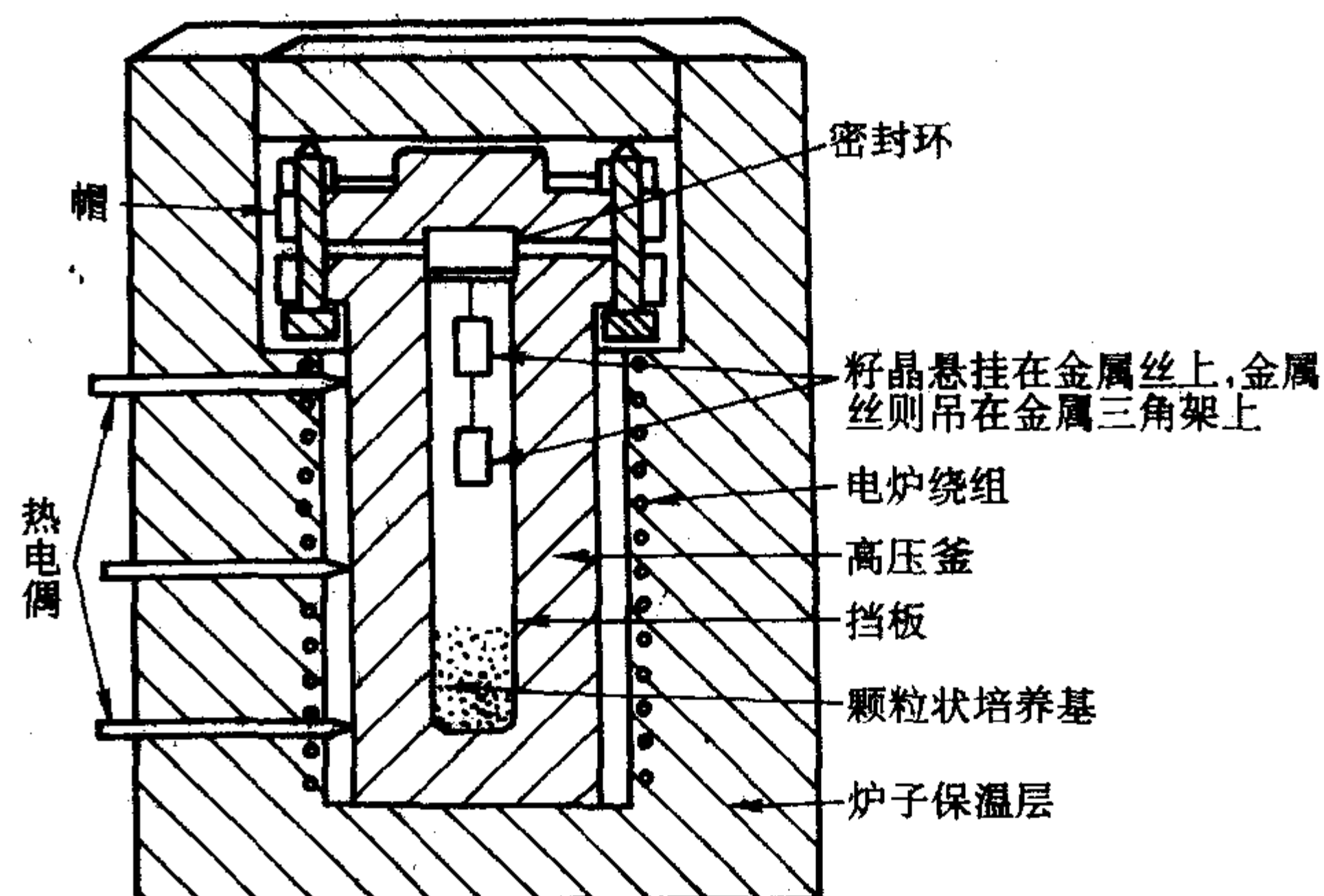


图 11.5-41 水热法生长晶体用的炉子和高压釜的典型配置

除了釜体需能承受晶体生长时的温度、压力以外,高压釜的另一个关键技术是密封。一种常用的密封结构如图 11.5-42 所示,又称为改进布里季曼型密封,有自封的优点。将密封环的圆锥面对好高压釜釜体上的圆锥面安放,拧紧主螺母。用紧固螺母中心调整螺钉将密封柱塞提起,使它的圆锥面紧贴着密封环的圆锥面。随着高压釜内压力上升,密封柱塞就压向密封环。

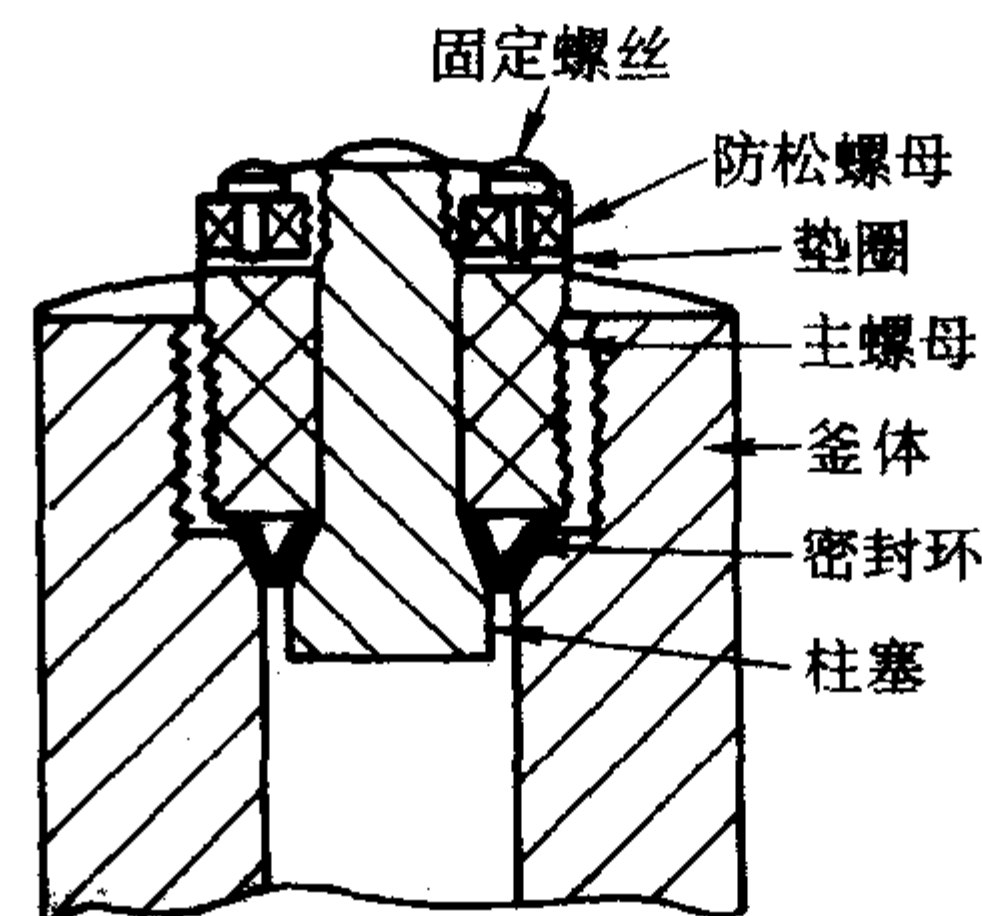


图 11.5-42 改进的布里季曼型密封

美国专利公开的水热法生长 KTP 晶体的工艺如下。在一个外径为 15.9 mm, 长 152.4 mm 的封底黄金管内。顺序装入用金丝网包裹的 7 g 用作培养基的 KTP 碎晶块; 11.4 g 的  $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和 6.8 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  组成的矿化剂混合物; 6 g 含有 1.434 g KTP 的玻璃水溶液以及 7 mL 的水。在金管的上部安置用金丝固定的两颗 KTP 籽晶,然后将金管的上口密封,放入高压釜内。将底部置有 KTP 培养基的部位升温至 650℃,顶部籽晶区域加热到 550℃,这时金管内的压力为 3000 大气压。保温三天,之后在 10 min 内让温度降至室温,打开高压釜。两颗 KTP 籽晶平均增长了 4.7 mm,长宽了 1.1 mm,有 3 mm 厚,2 g 重。(001) 面发育很好,表面十分光滑。用水热法生长 KTP 的晶体形貌如图 11.5-43 所示。用水热法来生长 KTP 虽然能把生长温度降下来,但由于生长条件苛刻、高压釜尺寸受到限制。

顶部籽晶法 (Top-Seeded Solution Method, 简称 TSSM) 又称泡生法、Kyropoulos 法。是熔盐生长的一种,很适合用来生长 KTP、LBO、KN 等非线性光学晶体。

顶部籽晶法生长非线性光学晶体的设备如图 11.5-44 所示。加热元件用硅碳棒或高温电热丝,盛有熔体的铂金坩埚放置在氧化铝托盘上,用氧化铝杆支撑在炉膛底部(若坩埚旋转,氧化铝杆从炉底伸出,置入旋转电动机接口),待坩埚里的原料充分化合,均匀熔融后,将熔体液面温度降至略



高于熔点 10 度, 这时将绑有籽晶的氧化铝籽晶杆从炉子顶部插入 (悬在高于液面约 20 cm 处)。缓慢降温, 待熔体已达到过饱和, 且液面尚未出现自发结晶时, 降下籽晶与液面接触。一段时间后, 通过观察孔判定籽晶与熔体接触部分未被熔掉、也未长大, 然后按设定的程序缓慢降温, 并使籽晶周期反向旋转, 让晶体慢慢长大。用 TSSM 长出的 KTP 单晶如图 11.5-45 所示, 晶体呈金字塔形, 尺寸可达 60 mm (长) × 50 mm (宽) × 45 (高)。

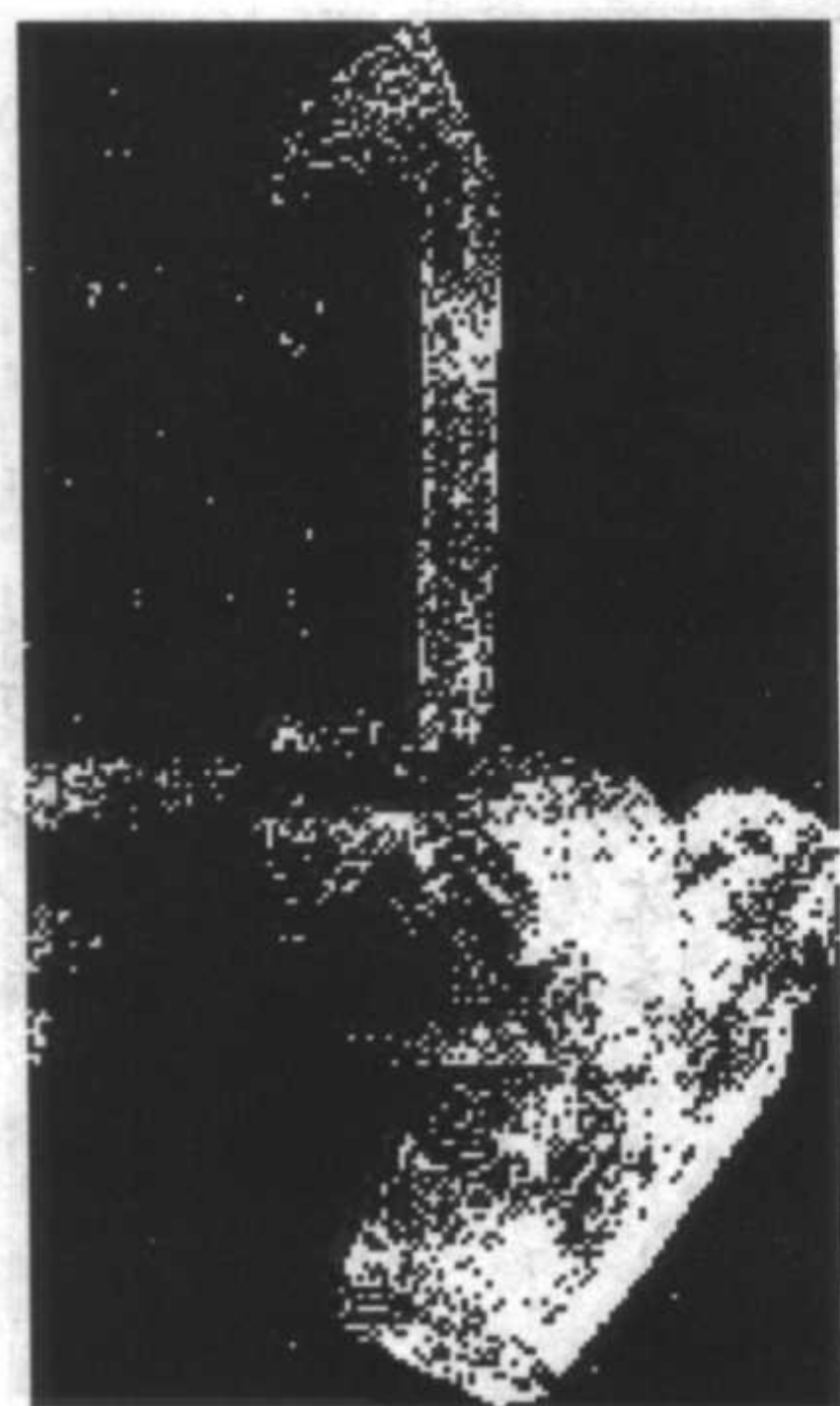


图 11.5-43 水热法长出的 KTP 晶体

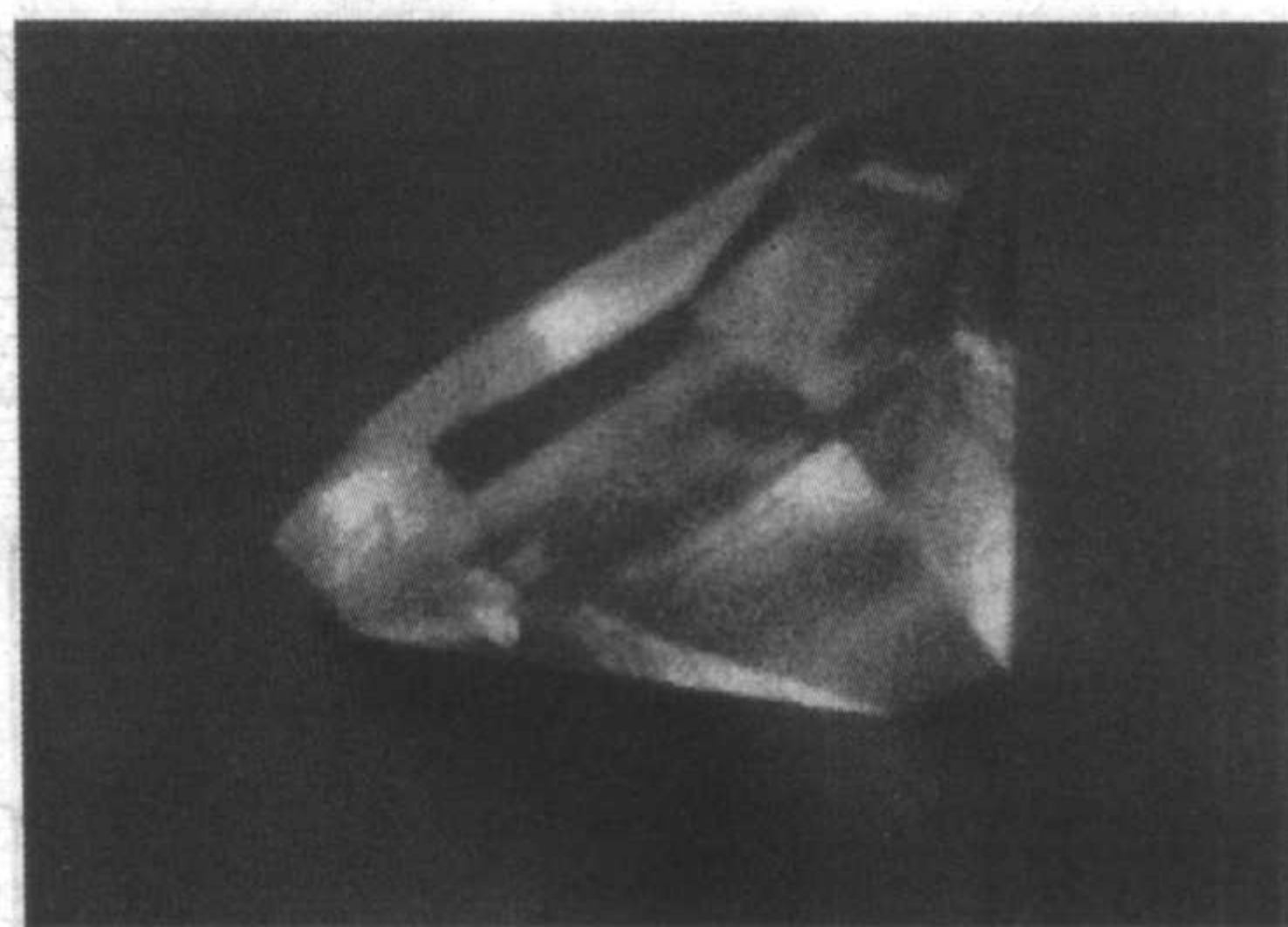


图 11.5-45 用顶部籽晶法生长出的 KTP 单晶

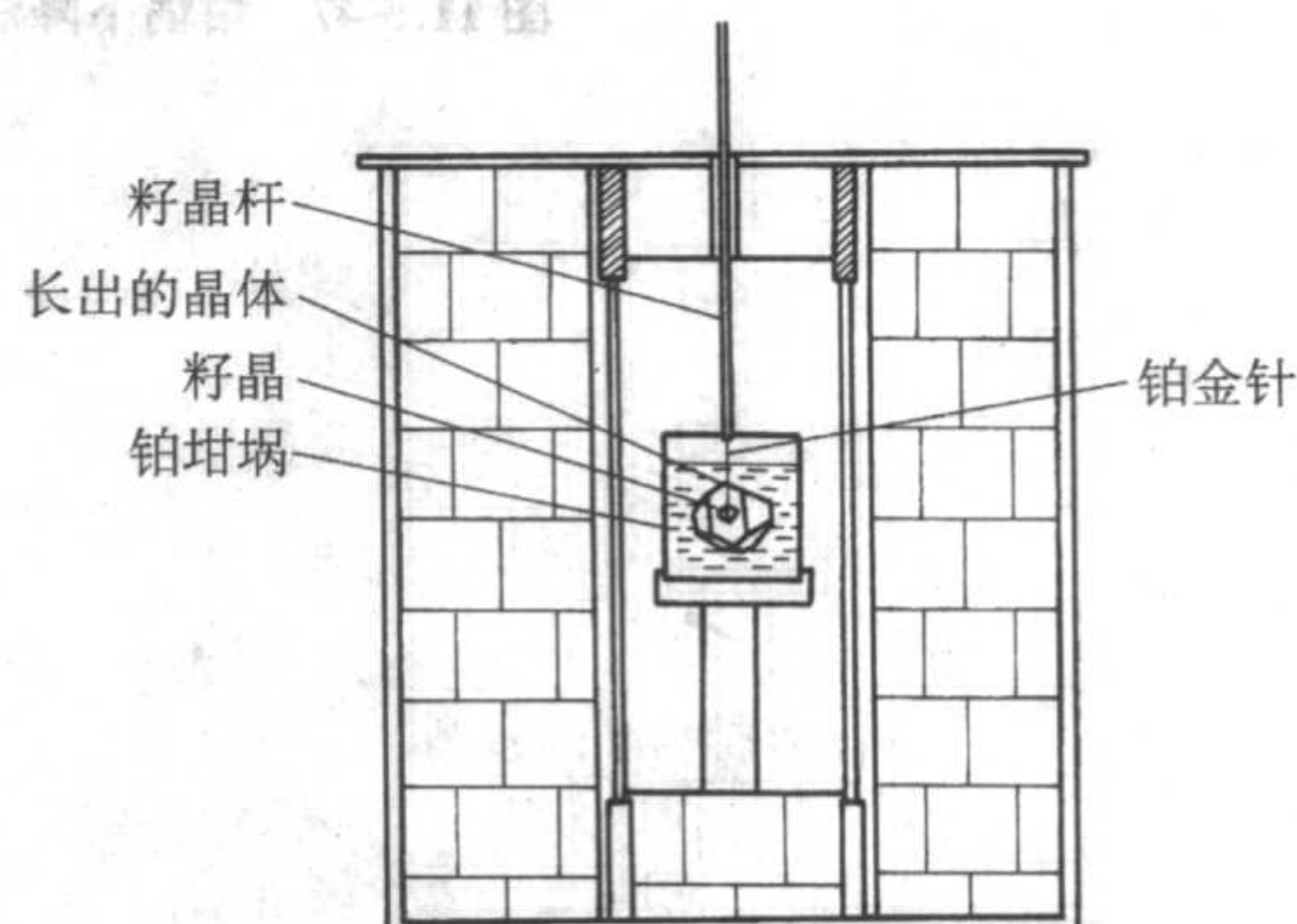


图 11.5-46 籽晶浸没法生长 KTP 晶体的设备示意图

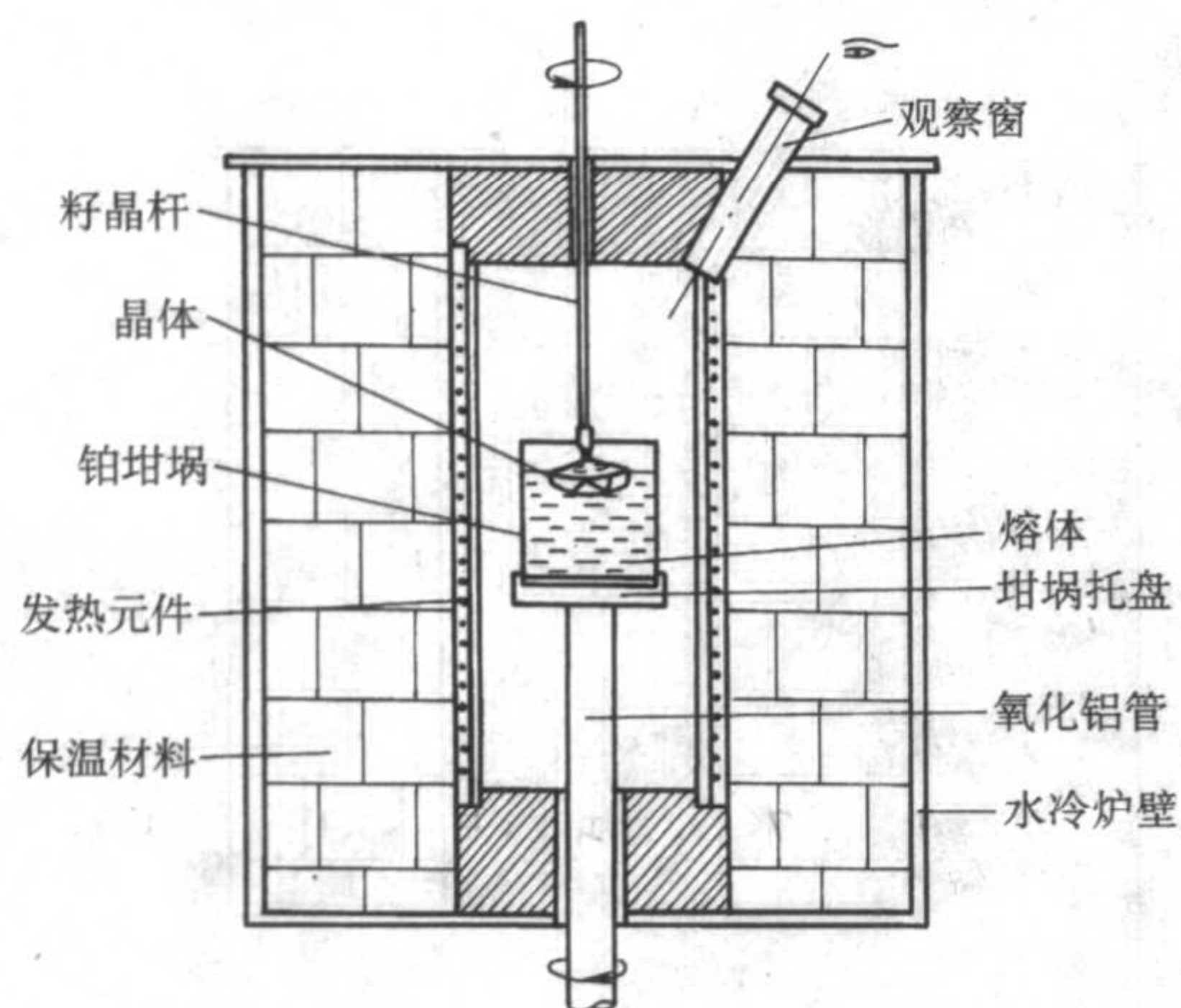


图 11.5-44 顶部籽晶熔剂法生长晶体的设备示意图

山东大学也用熔盐法在常压下生长 KTP 单晶。与顶部籽晶法不同之处, 在于他们不是让籽晶仅与熔体液面接触, 而是将籽晶浸入熔体中, 让籽晶四周都进行生长, 所以生成态晶体中包含籽晶。该方法长出的 KTP 晶体尺寸比较大, 如图 11.5-46、图 11.5-18 所示。

用顶部籽晶法生长 LBO、BBO、KN 等晶体的情形与生长 KTP 相差不多, 这里从略。

对于  $\text{AgGaSe}_2$ 、 $\text{CdGeAs}_2$ 、 $\text{ZnGeP}_2$  等红外非线性光学晶体。由于其中含有易挥发的有毒元素, 而且不是氧化物, 不能在敞开的容器中在熔融温度下进行生长。所以, 一般将配制好的原料密闭在石英管或铂金坩埚中, 用坩埚下降法 (又称布里季曼法) 进行生长。典型的坩埚下降法晶体生长设备如图 11.5-47 所示。图右边为炉内温度分布曲线。将原料 (初始原料或用其他化学方法合成的多晶块料) 封装在底部为锥形 (最好是在底部安装单晶籽晶) 的石英或铂金坩埚里, 置入下降炉内。炉膛内温度分布如图右边曲线所示, 坩埚底部 (或籽晶) 放置于隔板 (由耐火材料构成) 处, 由于隔板以上的温度高于熔点, 坩埚内原料熔融。旋转坩埚以搅拌熔体。缓慢降低坩埚位置, 经过隔板处的熔体会缓慢地在籽晶上外延结晶。当坩埚全部降至隔板下方, 熔体也就全部结晶。

这种方法的关键是坩埚的密封和籽晶的外延生长。坩埚不能漏气, 否则原料就会被氧化。由于某些元素的蒸汽压比较大, 所以既要考虑挥发带来的化学配比偏离化学剂量的影响, 又要防止过大的蒸汽压使坩埚破裂。籽晶附近的温度控制十分关键, 温度高了, 籽晶会被熔掉, 低了, 影响结晶质量, 需要反复摸索多次, 才能找到比较合适的生长条件。



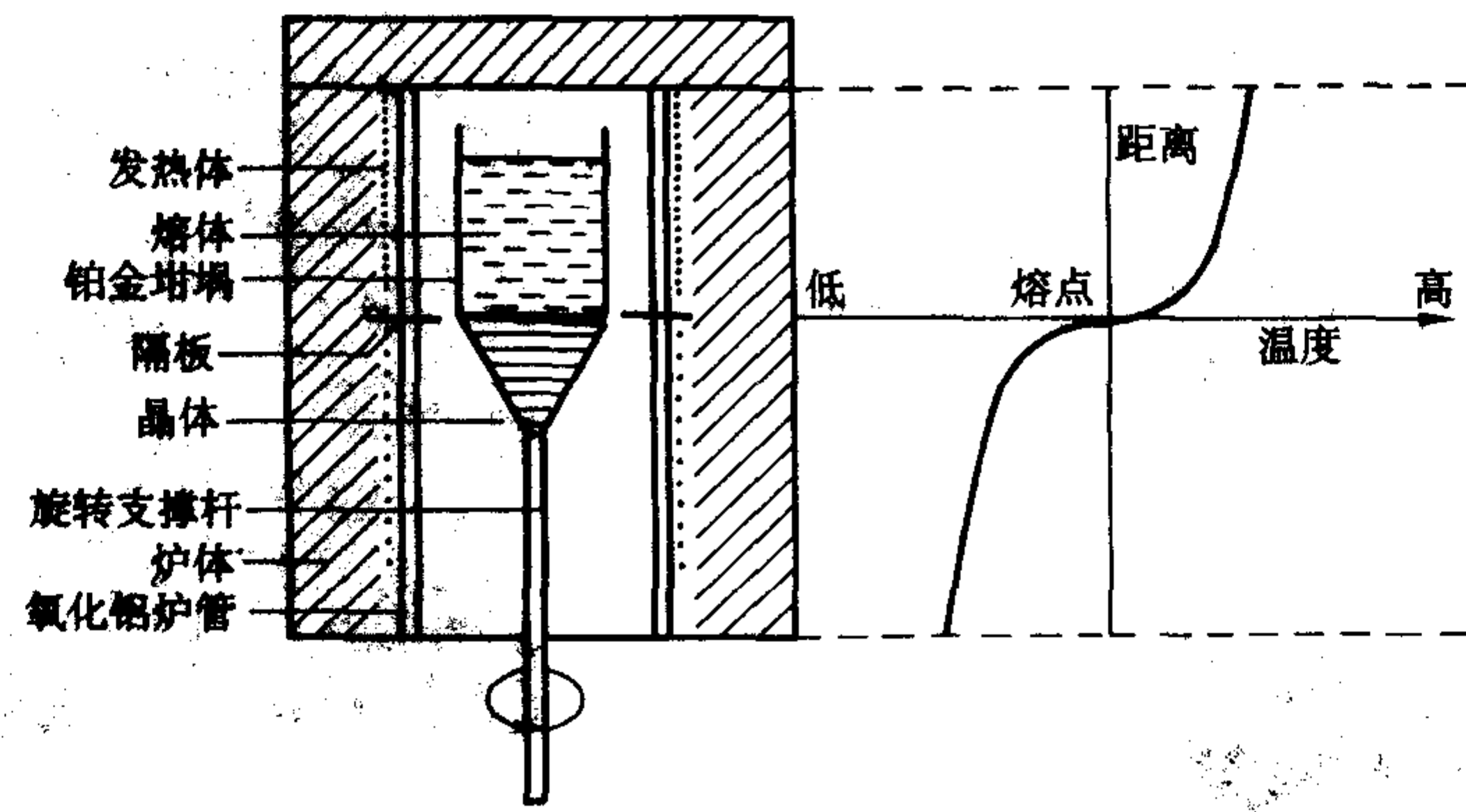


图 11.5-47 坩埚下降法晶体生长设备及炉内对应温度分布示意图

编写：吴以成（中国科学院理化技术研究所）  
王 晓 阳（中国科学院理化技术研究所）  
张 国 春（中国科学院理化技术研究所）  
沈 德 忠（中国科学院人工晶体研究所）  
李 世 忱（天津大学）



## 参 考 文 献

- 1 W. 克希耐尔著. 固体激光工程. 孙文, 江泽文, 程国祥译. 北京: 科学出版社, 2002
- 2 吕百达著. 固体激光器件. 北京: 北京邮电大学出版社, 2002
- 3 吴光照. 全固态紫翠宝石激光器的实验方案. 发光与光电子学进展, 1997, 7: 21
- 4 杨培志, 邓佩珍, 殷之文. 掺 Y 激光晶体的研究进展. 人工晶体学报, 2000, 29 (1): 196
- 5 Guang Jun Zhao, Tao Li, Jun Xu. Growth of epitaxial substrate  $Gd_3Ga_5O_{12}$  (GGG) single crystal through pure GGG phase polycrystalline material, *Journal of Crystal Growth* 2002, 237 - 239: 720 - 724
- 6 Wang C L, Chen S Tsai. Integrated magneto-optic Bragg cell modulator in yttrium iron garnet gadolinium gallium garnet taper waveguide and applications J, *Journal of lightwave technology*, 1997, 15 (9): 1708 - 1751
- 7 Walter Koechner. Solid - state laser engineering, Sun wen, Jiang Zewen, Cheng Guoxiang trans. Press of science, in Chinese, 2002.
- 8 Feng Pan, Dezhong Shen, et al. Cracking mechanism in CLBO crystal at room temperature. *J. Crystal Growth*, 241 (2002) 129 - 134
- 9 N. G. Kononova, E. A. Tkaachenko, et al. Nanoporous Crystalline Material  $CsLiB_6O_{10}$ . *Inorganic Materials*, vol. 12, (2002) 1264 - 1269
- 10 孙同庆, 鲁向阳等. CLBO 晶体生长与紫外倍频性能研究. 人工晶体学报, vol. 33, No. 2 (2002) 133 - 136
- 11 Shama LB, Sasaki T. Fourth - harmonic generation of picosecond glass laser pulses with Cesium Lithium Borate crystals. *Appl. Phys. Letters*. vol. 69, No. 25, (1996) 3812 - 3814
- 12 Yap YK, Inagaki M, Nakajima S, Mori Y, Sasaki T. High - power fourth - and - fifth harmonic generation of a Nd: YAG laser by means of  $CsLiB_6O_{10}$ . *Optic Letters*, vol. 21, No. 17, (1996) 1348 - 1350
- 13 Yap YK, Inagaki M, Haramura S, Taguchi A, Mori Y, Sasaki T.  $CsLiB_6O_{10}$  crystal for frequency doubling the Nd: YAG laser. *Opt. Commu.*, vol. 145, No. 1 ~ 6, (1998) 101 - 104
- 14 R. V. Homsy. Large - dimension Czochralski crystal growth [J]. *Laser materials development*. 1998, 6 - 11, 12
- 15 Zhang Qingli. Research progress of the laser crystal GGG species [J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2002, 19 (6): 481 - 484 (in Chinese)
- 16 B. Keszei, Control of Nd and Cr concentration in Nd, Cr: GGG single crystal grown by Czochralski method [J]. *Journal of Crystal Growth*. 2001, 226: 95 - 100.
- 17 S. Chenais, F. Druon et al. Diode - pumped Yb: GGG laser: comparison with Yb: YAG. *J. Optical Materials*, 2003, 22: 99 - 106
- 18 Jin Feng, Zhou Dingfu. High power solid - state heat capacity laser development [J]. *Laser Technology*. 2004, 28 (5): 534 - 538
- 19 干福熹, 邓佩珍. 激光材料. 上海: 上海科学技术出版社, 1996
- 20 杨祥林等. 光放大器及其应用. 北京: 电子工业出版社, 2000
- 21 B. Henderson, R. H. Bartram. *Crystal - Field Engineering of Solid - State Laser Materials*. Cambridge University Press, 2000
- 22 Lerner E J. Ultrafast lasers deliver powerful, precise pulses. *Laser Focus World*, 1998, 12: 77 ~ 84
- 23 Kasper A, Witte K J. 10fs pulse generation from a unidirectional Kerr lens mode locked Ti: sapphire ring laser. *Optics Lett.*, 1996, 21 (5): 360 ~ 362
- 24 Sullivan A, Bonlie J, Price D F, et al. 1. 1 J, 120 fs laser system based on Nd: glass - pumped Ti: sapphire. *Optics Lett.*, 1996, 21 (8): 603 ~ 605
- 25 Yamakawa T, Aoyama M, Matsuoka S, et al. 100 TW sub - 20fs Ti: sapphire laser system operating at 10Hz repetition rate. *Optics Lett.*, 1998, 23 (18): 1468 ~ 1470
- 26 Chandra P. K hatack. Frederick Schmid Growth of the world's largest sapphire crystals. *Journal of Crystal Growth* 225 (2001) 572 ~ 579
- 27 徐军, 司继良, 李红军, 周国清, 杭寅, 邓佩珍, 梁晓燕, 冷雨欣, 陆海鹤, 林礼煌, 李儒新, 徐至展. 大尺寸钛宝石晶体 CPA 超短超强激光输出突破 100 太瓦. 人工晶体学报, 33, 5 (2004) 876
- 28 Roland Diehl. *High - Power Diode Lasers*. 1st Edition. Berlin: Springer, 2000
- 29 David F. Welch. A brief history of high - power semiconductor lasers. *IEEE J. Selected Topics in Quantum Electron*, 2000, 6 (6): 1470 - 1477
- 30 A. Al - Muhanna, L. J. Mawst, D. Botez, D. Z. Garbuzov, R. U. Martinelli, and J. C. Connolly. High - power (> 10 W) continuous - wave operation from 100 -  $\mu$ m - aperture 0. 97 -  $\mu$ m - emitting Al - free diode lasers. *Appl. Phys. Lett*, 1998, 73: 1182 - 1184
- 31 Jin Li, A. Hohl - AbiChedid, A. K. Rice, Yi Qian. High - power single - mode AlGaInAs/InP 14xx - nm laser for uncooled application. *Electron. Lett*, 2003, 39 (3): 289 - 293
- 32 D. Keiper. Metal organic vapour - phase epitaxy (MOVPE) growth of InP and InGaAs using tertiarybutylarsine (TBA) and tertiarybutylphosphine (TBP) in N<sub>2</sub> ambient. *J. Cryst. Growth*, 1999, 204 (3): 256 - 262
- 33 G. B. Stringfellow. *Organometallic Vapor - Phase Epitaxy: Theory and Practice*. 2nd Edition. California: Academic Press, 1999
- 34 Ma Xiaoyu, Cao Qing, Wang Shutang. High - performance 155 -  $\mu$ m InGaAsP/InP strained layer quantum well laser diodes fabricated by MOCVD overgrowth method. *Proceedings of SPIE*, 1998, 3547: 8 - 11
- 35 D. Botez. Design considerations and analytical approximations for high continuous - wave power, broad - waveguide diode lasers. *Appl. Phys. Lett*, 1999, 74 (21), 3102 - 3104
- 36 Tetsuya Yagi, Harumi Nishiguchi. High - power high - efficiency 660 - nm laser diodes for DVD - R/RW. *IEEE J. Selected Topics Quantum Electron*, 2003, 9 (5): 1260 - 1264
- 37 江剑平. 半导体激光器. 第一版. 北京: 电子工业出版社



- 社, 2000
- 38 王启明, 魏光辉, 高以智. 光电子技术 - 信息化时代的支撑技术. 北京: 清华大学出版社, 暨南大学出版社, 2002
  - 39 牟斌. 探讨半导体激光技术在铁路检测领域中的一些可能应用. 中国铁道科学, 2000, 21 (3): 114 - 121
  - 40 江涛, 叶青. 新一代激光器的空间应用. 激光与光电子学进展, 1999, 10: 28 - 30
  - 41 耿素杰, 王琳. 半导体激光器及其在军事领域的应用. 光电子激光, 2003, 33 (4): 311 - 322
  - 42 陈金哲. 光学引信. 制导与引信, 1997, 4: 45 - 51
  - 43 赵远. 二极管泵浦固体激光雷达技术及其应用. 红外与激光工程, 2001, 30 (1): 47 - 50
  - 44 倪树新, 李一飞. 军用激光雷达的发展趋势. 红外与激光工程, 2003, 32 (2): 111 - 114
  - 45 韩晓俊, 李正佳. 半导体激光器在医学上的应用. 光学技术, 1998, 2: 7 - 10
  - 46 顾英. 国内外医用激光以及的现状与发展. 光学技术, 1997, 2: 53 - 60
  - 47 吕百达, 邵怀宗. 高功率二极管泵浦固体激光技术和应用前景的分析. 红外与激光工程, 1997, 26 (6): 29 - 33
  - 48 N. Hodgson, M. Li, A. Held, A. Krueger. Diode - pumped TEM<sub>00</sub> mode solid state lasers and their micromachining applications. in Photon Processing in Microelectronics and Photonics II, A. Piqué, K. Sugioka, eds., Proc. SPIE 4977, 281 - 294 (2003)
  - 49 F. Chang, P. Fu, Y. Wu et al. Growth of Large  $\text{CaB}_2\text{O}_5$  Crystals. Journal of Crystal Growth, 277 (2005) 298
  - 50 S. Wu; Y. Wu; P. Fu; C. Chen. All solid - state 193nm source with 5mJ pulse energy. Conference on Lasers and Electro - Optics (CLEO), p1221 - 1223, Baltimore, MD, United States, Jun 1 - 6 (2003)
  - 51 T. SAJI, M. YOSHIMURA, N. HISAMINATO et al. 355 - nm UV Light Generation in High - Quality  $\text{CaB}_2\text{O}_5$  Fabricated by Post - Growth Heat Treatment. Japanese Journal of Applied Physics Vol. 44, 2005, L422
  - 52 Y. Wu, F. Chang, P. Fu, C. Chen, et al. High - average power THG at 355 nm with  $\text{CaB}_2\text{O}_5$  Crystal. Chin. Phys. Lett., 22 (2005) 1426
  - 53 Kiriya H, Inoue N, Yamakawa K. High energy second - harmonic generation of Nd: glass laser radiation with large aperture  $\text{CaLiB}_5\text{O}_{10}$  crystals. Opt. Express, vol. 10, No. 19, (2002) 1028 - 1032
  - 54 Kiriya H, Matsuoka S, Nakano F, Yamakawa K. Quadrature frequency conversion scheme using  $\text{CaLiB}_5\text{O}_{10}$  crystals for the efficient second - harmonic generation of high power Nd: YAG laser. Opt. Review, vol. 7, No. 4, (2000) 281 - 283
  - 55 Sakama J, Doki K, Finch A, Chsako Y, Yokota T. All - solid, high - power, deep - UV laser system based on cascaded sum - frequency mixing in  $\text{CaLiB}_5\text{O}_{10}$  crystals. Appl. Opt., vol. 30, (2000) 5505 - 5511
  - 56 Kojima T, Konno S, Fujikawa S, Yasui K. High - power fourth - harmonic generation of Nd: YAG laser, Electrical Engineer in Japan, vol. 137, No. 2, (2001) 18 - 25
  - 57 Brown DTW, Withford MJ. High - average - power (15W) 255nm source based on second - harmonic generation of a copper laser master oscillator power amplifier system in Cesium Lithium Borate. Optic Letters, vol. 26, No. 23, (2001) 1885 - 1887
  - 58 Bhar GC, Kumbhakar P, Chatterjee U, Rudra AM, Nagahori A. Widely tunable deep ultraviolet generation in CLBO. Opt. Comm., vol. 176, No. 1 - 3, (2000) 139 - 205
  - 59 Mirov SB, Fedorov VV, Boczar B, Frost R, Pryor B. All - solid - state laser system tunable in deep ultraviolet based on sum - frequency generation in CLBO. Opt. Comm., vol. 198, No. 4 - 6, (2001) 403 - 406
  - 60 Chatterjee U, Kumbhakar P, Chaudhary AK, Bhar GC. Tunable mid - infrared generation in Cesium Lithium Borate crystal. Opt. Comm., vol. 188, No. 5 - 6, (2001) 373 - 375
  - 61 Zhang JY, Kong YF, Xu ZY, Shen DZ. Optic parametric properties of ultraviolet - pumped Cesium Lithium Borate crystals. Appl. Opt. vol. 41, No. 3, (2002) 475 - 482
  - 62 钱士雄, 王恭明著. 非线性光学原理与进展. 上海: 复旦大学出版社, 2002
  - 63 A. Grisard, E. Lallier, K. Polgar, et al. Low electric field periodic poling of thick stoichiometric lithium niobate. Electronics Letters, Vol. 36, No. 12, pp. 1043 - 1044 (2000)
  - 64 S. V. Popov, S. V. Chernikov, J. R. Taylor. 6 - W average power green light generation using high power ytterbium fiber amplifier and periodically poled KTP. Optics Communication, Vol. 174, pp. 231 - 234 (2000)
  - 65 M. Peltz, U. Bader, A. Borsutzky, H. Karlsson et al. Optical parametric oscillators for high pulse energy and high average power operation based on large aperture periodically poled KTP and RTA. Applied Physics B, Vol. 73, pp. 663 - 670 (2001)
  - 66 P. C. Reeves - Hall, P. A. Champert, S. V. Popov et al. Visible duration - bandwidth tunable source based on adiabatic Raman compression and frequency upconversion. Optics Communication, Vol. 198, pp. 283 - 288 (2001)
  - 67 M. H. Chou, I. Brener, G. Lenz, R. Secotti, E. E. Chaban, J. Shmulovich. Efficient wide - band and tunable midspan spectral inverter using cascaded nonlinearities in  $\text{LiNbO}_3$  waveguides. IEEE Photonics Technology Letters, Vol. 12, No. 1, pp. 82 - 84 (2000)
  - 68 I. Brener, M. H. Chou, E. Chaban. Polarization - insensitive wavelength converter based on cascaded nonlinearity in  $\text{LiNbO}_3$  waveguides. Electronics Letters, Vol. 36, No. 1, pp. 66 - 67 (2000)
  - 69 Z. Zheng, A. M. Weiner, K. R. Parameswaran, M. H. Chou, M. M. Fejer. Low - power spectral phase correlator using periodically poled  $\text{LiNbO}_3$  waveguides. IEEE Photonics Technology Letters, Vol. 13, No. 4, pp. 376 - 378 (2001)
  - 70 Y. S. Lee, T. Meade, V. Perlin, T. B. Norris. Generation of narrow - band terahertz radiation via optical rectification of femtosecond pulses in periodically poled lithium niobate. Applied Physics Letters, Vol. 76, No. 18, pp. 2505 - 2507 (2000)
  - 71 Y. S. Lee, T. Meade, M. Decamp, T. B. Norris. Temperature dependence of narrow - band terahertz generation from periodically poled lithium niobate. Applied Physics Letters, Vol. 77, pp. 1244 - 1246 (2000)
  - 72 Y. S. Lee, T. Meade, T. B. Norris. Tunable narrow - band terahertz generation from periodically poled lithium niobate. Applied Physics Letters, Vol. 78, pp. 3583 - 3585 (2001)



中国材料工程大典  
CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON

第12卷 信息功能材料工程(中)

第  
12  
篇

稀土磁性材料与自旋电子材料

主 编 刘治国

主 审 刘治国 袁 勇

编 写 周寿增 张世远 万 永

金 新 沈德芳 张 荣

高学绪 修向前

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会  
中国材料研究学会  
中国材料工程大典编委会







# 第1章 稀土永磁材料

## 1 概论

磁性材料是当代不可缺少的重要功能材料，而永磁材料在磁性材料中占有十分重要的地位。它的基本特征是一旦经技术磁化到饱和并去掉外磁场后，仍能保持很强的磁性。其原因在于这种材料具有高的矫顽力。现代永磁材料的矫顽力通常要大于4 kA/m。因此可以说永磁材料是一种具有高矫顽力的铁磁性或亚铁磁性材料。永磁材料又称之为硬磁材料或称之为恒磁材料。

稀土永磁材料是以稀土金属与过渡族金属所形成的金属间化合物为基的永磁材料，自20世纪60年代以来，便成为研发永磁材料的新领域，已成功地使永磁材料的磁性能取得了三次突破性进展。以钕铁硼(Nd-Fe-B)为代表的稀土永磁材料是永磁性能最高、应用最广、发展最快的新型永磁材料，已经成为当代最为重要的商用永磁材料之一。

### 1.1 永磁材料的磁参量

一般说来，与永磁材料有关的磁参量可以分为两大类。一类是内禀磁参量，这类磁参量为结构不敏感参量。它们主要取决于材料的化学成分和晶体结构。另一类是技术磁参量，这类磁参量为结构敏感参量。其数值不仅与内禀磁参量的大小密切相关，还与材料的组织结构、掺杂物等诸多因素有重要联系。

#### 1.1.1 永磁材料的内禀磁参量

高的饱和磁化强度、高的居里温度和强的磁各向异性(形状各向异性、应力各向异性、磁晶各向异性)是获得实用高性能永磁材料必须满足的三个基本条件。对于矫顽力源于磁晶各向异性的永磁材料(例如稀土永磁材料)，则可以用饱和磁化强度、居里温度和各向异性场这三个内禀磁参量值对上述的基本条件加以描述。

##### (1) 饱和磁化强度

一个宏观磁体由许多具有固有原子磁矩的原子组成。它的内部分成许多原子磁矩自发磁化方向不同的小区域，每个小区域都已达到自发磁化到饱和的程度，形成一个联合磁矩，这个小区域称为磁畴。磁畴间具有一定厚度的过渡区称为畴壁。磁体宏观上通常对外不显示磁性，只有在外磁场作用下才显示出磁性。单位体积的宏观磁体在某一方向的磁矩称为磁化强度<sup>①</sup>，用 $M$ 表示，单位为A/m。

$$M = \frac{\sum_{i=1}^n \mu_{\text{原子}}}{V} \quad (12.1-1)$$

式中， $\mu_{\text{原子}}$ 为原子磁矩； $V$ 为磁体的体积； $n$ 为体积 $V$ 中的磁原子数。

物质在外磁场作用下，除外磁场之外，还要产生一个附加磁场。物质内部的外磁场与附加磁场的总和称为磁感应强度 $B$ ，真空中的磁感应强度 $B$ (T)与外磁场成正比

$$B = \mu_0 H \quad (12.1-2)$$

式中， $\mu_0$ 为真空磁导率； $H$ 为外磁场强度，A/m； $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$  H/m。

在物质内部磁感应强度为

$$B = \mu_0 (H + M) = \mu_0 H + \mu_0 M \quad (12.1-3)$$

$$J = \mu_0 M$$

式中， $J$ 为磁极化强度。

磁极化强度又称为内禀磁感应强度，单位为T(Wb/m<sup>2</sup>)。

在热退磁状态下，铁磁性物质在外磁场作用下磁化强度 $M$ ( $J$ ,  $B$ )随外磁场的增加而增加的关系曲线称为起始磁化曲线，简称为磁化曲线(见图12.1-1)，分别称之为 $M \sim H$ ,  $J \sim H$ ,  $B \sim H$ 磁化曲线。当 $H$ 增加到某一数值 $H_s$ 时，铁磁性物质中的各个磁畴的磁化矢量都已转到和外磁场完全平行的方向。这时的磁化强度 $M$ 呈现最大值，达到饱和，即 $M = M_s$ ，称为饱和磁化强度。与之相应的 $J_s$ 称为饱和磁极化强度， $B_s$ 称为饱和磁感应强度。使磁化强度达到饱和所需要的磁化场 $H_s$ 称为饱和磁化场。

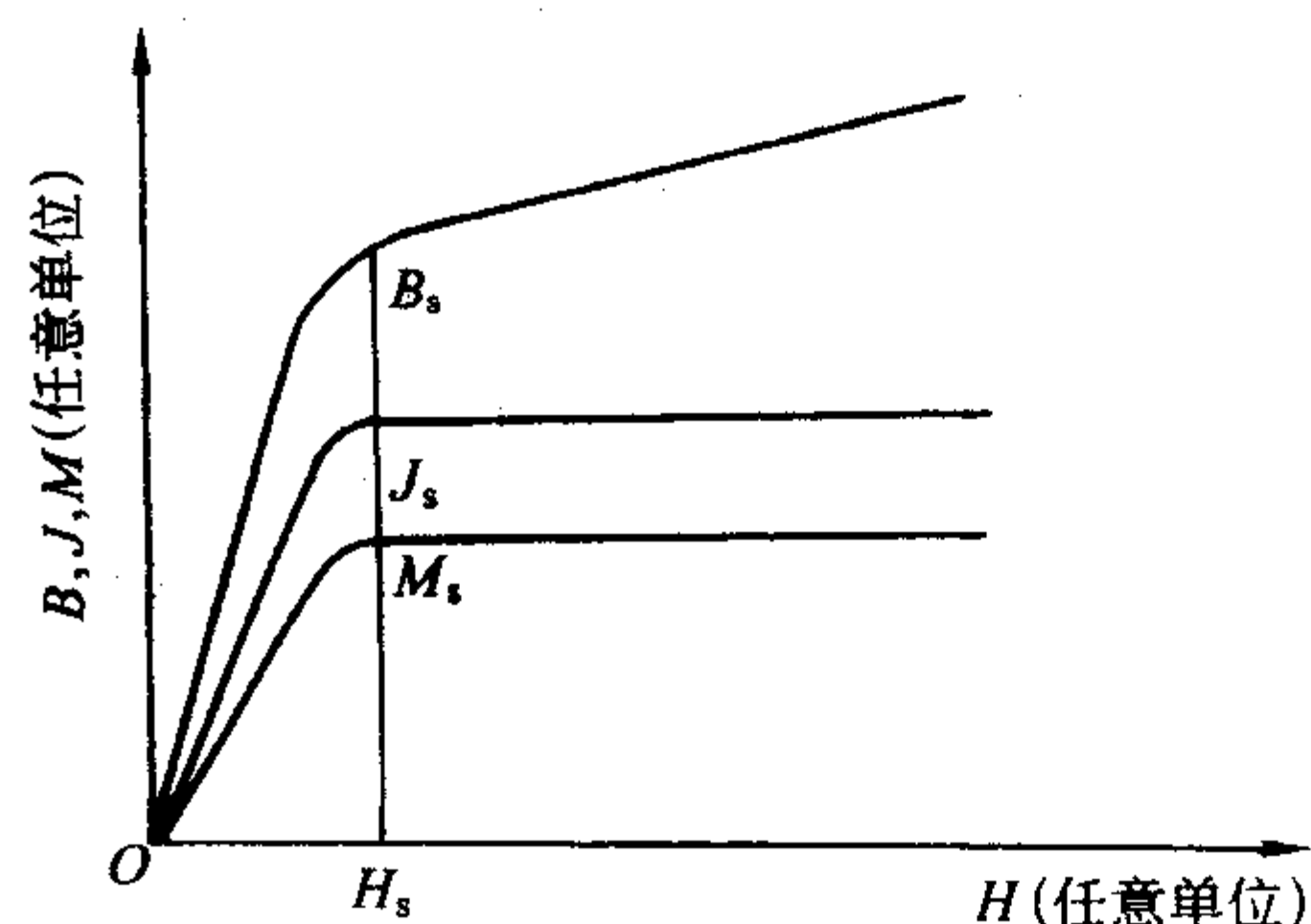


图 12.1-1 铁磁性物质的磁化曲线

当合金中存在两个铁磁性相时，若令合金的饱和磁化强度为 $M_s$ 、体积为 $V$ ；两个铁磁性相的饱和磁化强度和体积分别为 $M_{sI}$ 、 $V_1$ 和 $M_{sII}$ 、 $V_2$ ，则有

$$M_s = \frac{M_{sI} V_1 + M_{sII} V_2}{V} \quad (12.1-4)$$

如果第二相为非磁性相(即 $M_{sII} = 0$ )，则有

$$M_s = M_{sI} \left(1 - \frac{V_2}{V}\right) \quad (12.1-5)$$

可见，减少非磁性相的体积有利于提高合金的饱和磁化强度。

##### (2) 居里温度

铁磁性或亚铁磁性与顺磁性之间的临界转变温度称为居里温度，用 $T_c$ 表示，单位为K或℃。当低于 $T_c$ 时，物质是铁磁性或亚铁磁性的；当高于 $T_c$ 时，则是顺磁性的。图12.1-2示出了铁的磁化强度随温度的变化曲线。这个曲线的形状对于铁磁性物质是十分典型的。可以看到，随着温度的升高，磁化强度逐渐降低，当超过786℃时，铁就变成顺磁性物质。居里温度又称为居里点。

从物理意义上说，在铁磁性物质中，相邻原子中未填满电子壳层原子磁矩的同向平行排列来源于电子间的交换作用。温度升高会导致原子无规则热运动加剧，从而破坏了原子磁矩的长程排列。当温度高于居里温度时，这种长程排列就完全破坏，物质便呈现顺磁性。

居里温度高的永磁材料可以在较高的温度下工作并可望具有良好的温度稳定性，因此是永磁材料一个重要的内禀磁参量。

① 有时用物质的单位质量的磁矩表示磁化强度，称为物质磁化强度， $\sigma = M/d$ ( $d$ 为物质密度)，单位为Am<sup>2</sup>/kg。



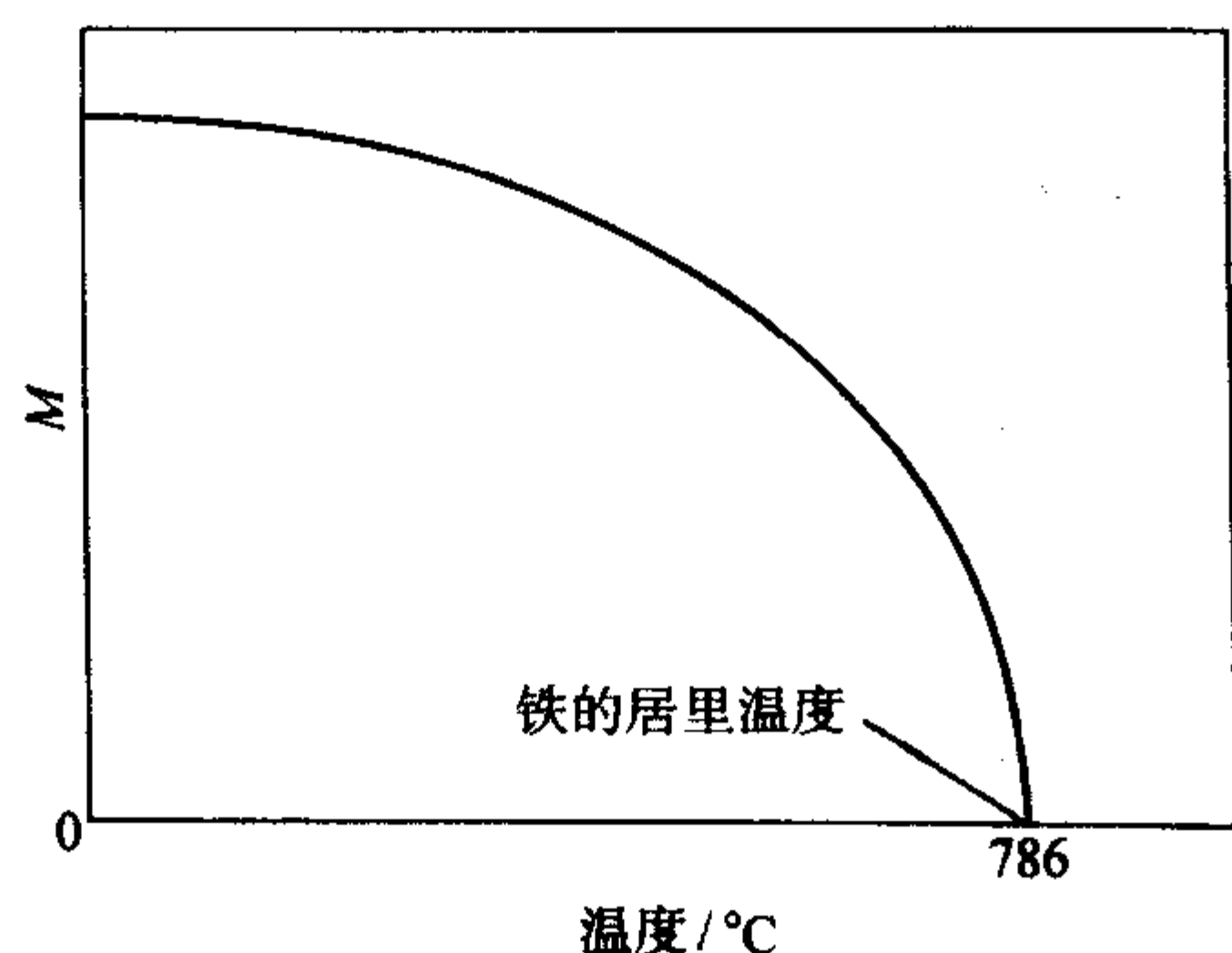


图 12.1-2 铁的磁化强度随温度的变化曲线

### (3) 各向异性场

铁磁性或亚铁磁性物质由于晶体的各向异性造成的磁各向异性称为磁晶各向异性。其表现是沿不同晶轴磁化的难易程度不同。容易磁化的晶轴方向称为易磁化方向，难于磁化的晶轴方向称为难磁化方向。磁晶各向异性是原子磁矩沿易磁化方向排列的原因。当沿单晶体难磁化方向磁化时，只有磁场足够大才能使磁矩从易磁化轴转动到难磁化轴，从而达到饱和。沿难磁化轴使其磁化到饱和所需要的磁场称为各向异性场，用  $H_A$  表示。它相应于沿易磁化轴与沿难磁化轴磁化的两条磁化曲线交点所对应的磁场，如图 12.1-3 所示。各向异性场是表征晶体磁晶各向异性大小的磁参量。

可以证明，对于只有一个易磁化轴的单轴晶体（如六方晶体）可有

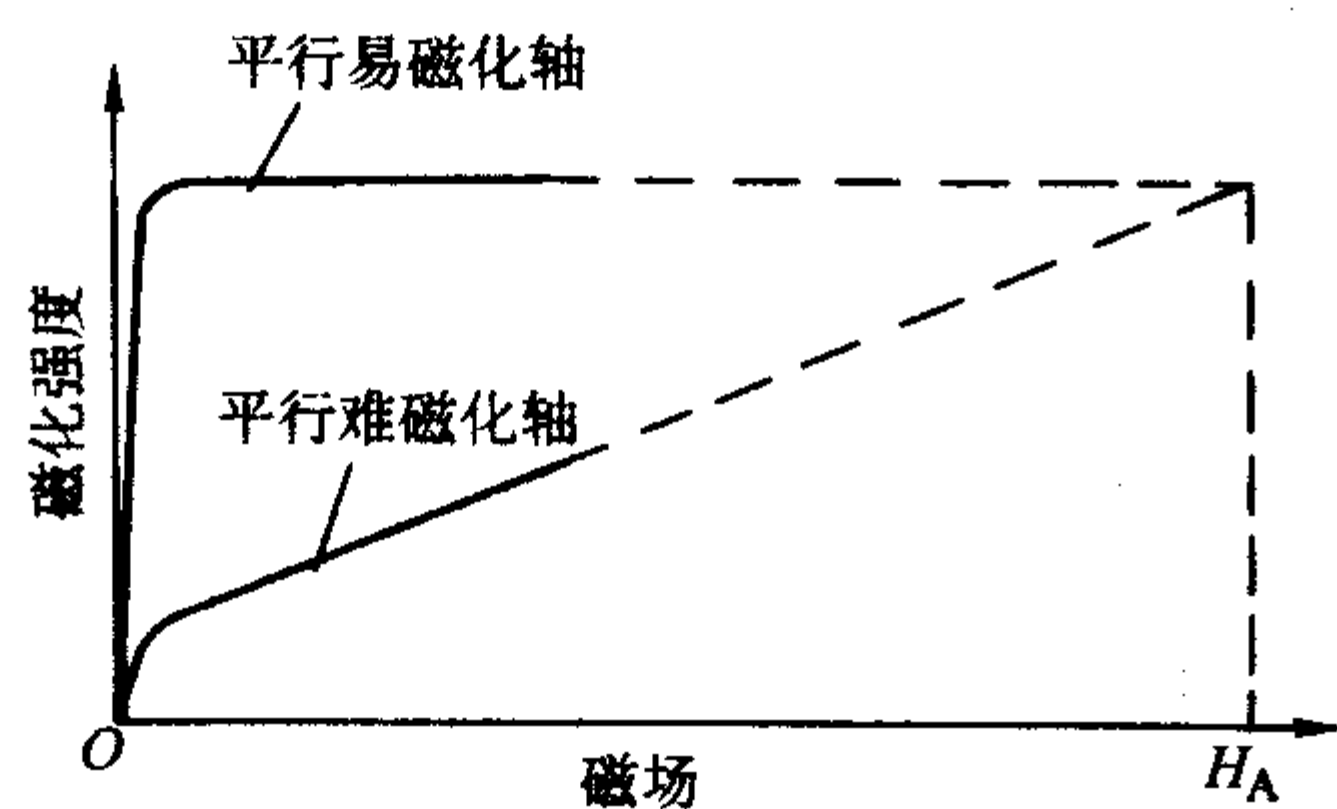
$$H_A = \frac{2K_1}{J_s} \quad (12.1-6)$$

对于立方晶体有

$$\left. \begin{aligned} H_A &= \frac{2K_1}{J_s} \quad (K_1 > 0) \\ \text{或 } H_A &= \frac{3}{4} \frac{|K_1|}{J_s} \quad (K_1 < 0) \end{aligned} \right\} \quad (12.1-7)$$

式中， $K_1$  为磁晶各向异性常数； $J_s$  为饱和磁极化强度。

磁晶各向异性常数也是表征晶体磁晶各向异性大小的磁参量，单位为  $\text{J/m}^3$ 。

图 12.1-3 单晶体的各向异性场  $H_A$ 

### 1.1.2 永磁材料的技术磁参量

磁滞现象是铁磁性或亚铁磁性物质的一个重要特征。将铁磁体正向技术磁化到饱和后，使外磁场降低到零，并反向磁化到饱和，再使外磁场降低到零，随后正向磁化到饱和，便会得到  $M$ 、 $J$ 、 $B$  与  $H$  所形成的闭合关系曲线，这种闭合曲线称为磁滞回线，如图 12.1-4 所示。磁滞回线第二象限的曲线称为退磁曲线。图 12.1-5 示出了永磁材料的  $J \sim H$  退磁曲线和  $B \sim H$  退磁曲线。根据退磁曲线可以对永磁材料的各技术磁参量加以定义。

#### (1) 剩磁

当永磁体技术磁化到饱和并去掉外磁场后，在其磁化方向所保留的磁化强度  $M$ 、磁极化强度  $J$  和磁感应强度  $B$  分别

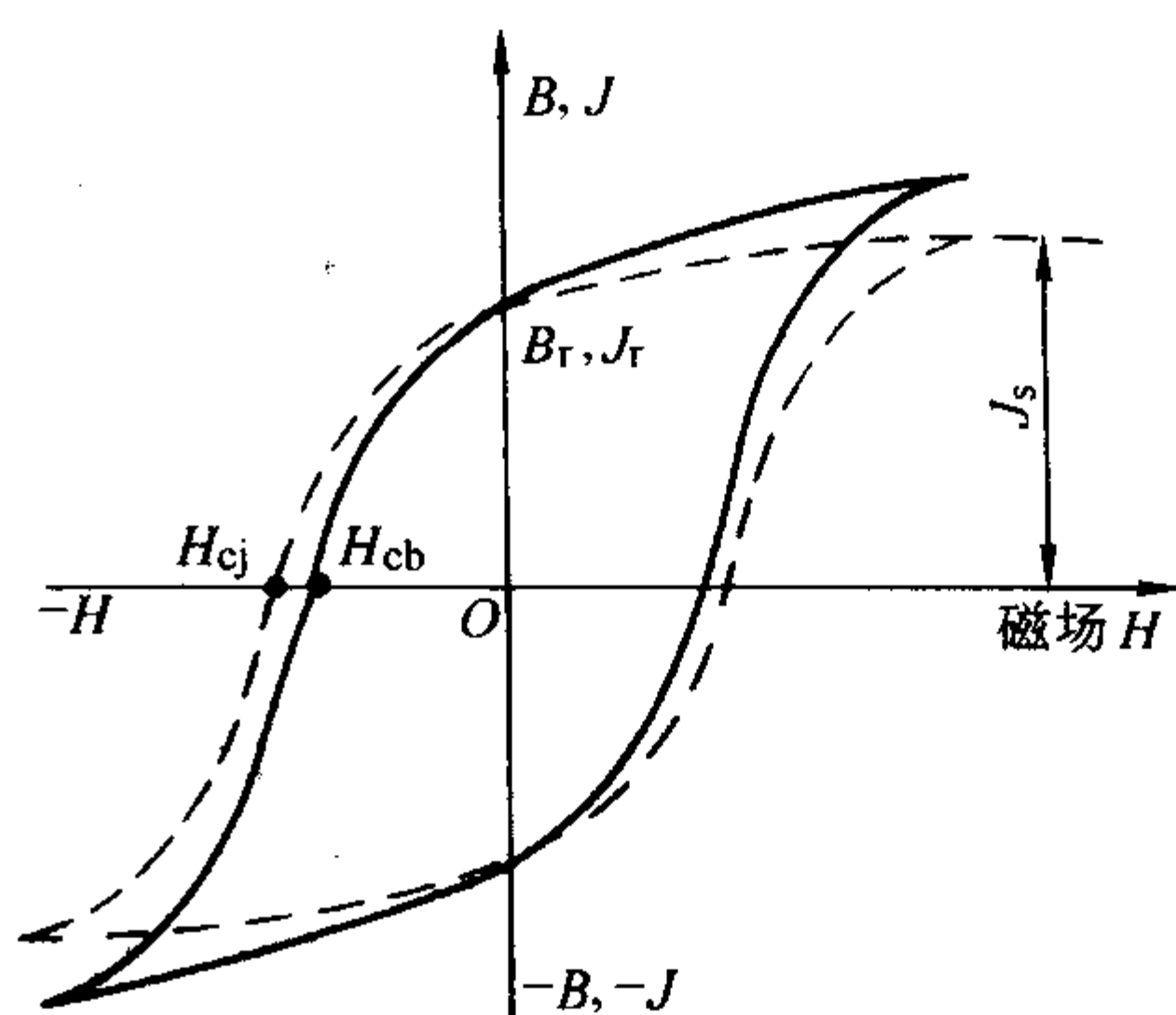


图 12.1-4 磁滞回线

$J \sim H$  回线（虚线）， $B \sim H$  回线（实线）

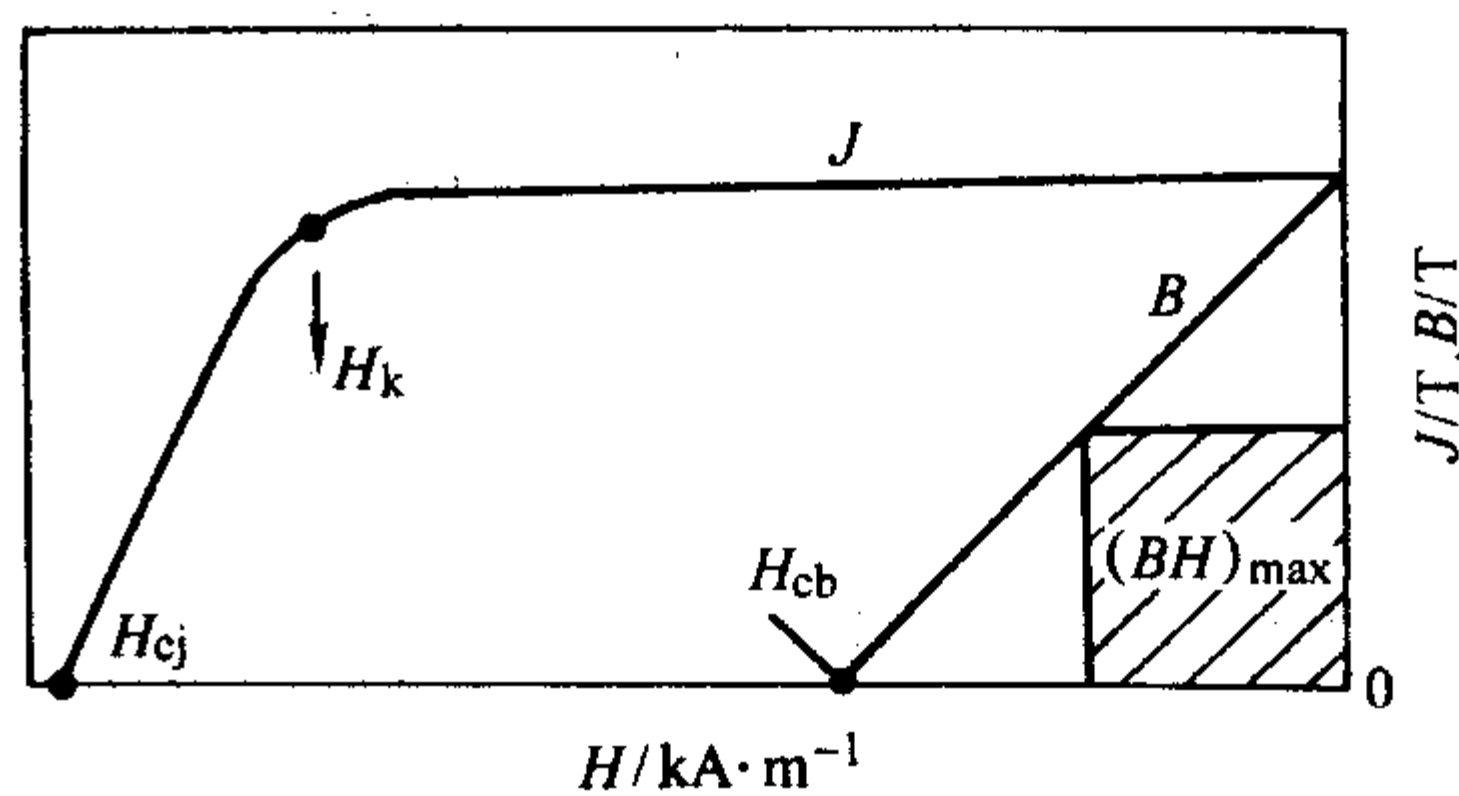


图 12.1-5 永磁材料的退磁曲线

称为剩余磁化强度  $M_r$ 、剩余磁极化强度  $J_r$  和剩余磁感应强度  $B_r$ 。它们相应于各自的磁滞回线与纵坐标轴的交点。此时由于外磁场  $H$  等于零，由式 (12.1-3) 可知， $B_r = \mu_0 M_r = J_r$ 。当沿单晶体易磁化方向磁化时，则有  $M_r = M_s$ ，故  $B_r = \mu_0 M_r = \mu_0 M_s = J_s$ 。这表明  $B_r$  的极限值为  $\mu_0 M_s = J_s$ 。

可以证明，对于单轴各向异性、无织构的多晶体， $M_r = M_s/2$ ；对于体心立方、无织构的多晶体 Fe， $M_r = 0.832 M_s$ ；对于面心立方、无织构的多晶体 Ni， $M_r = 0.866 M_s$ 。

剩磁  $B_r$  是永磁材料的一个结构敏感磁参量。为了获得高  $B_r$ ，首先应当选择具有高饱和磁化强度  $M_s$  的材料，另外则是要获得晶体织构和磁织构。

对于采用粉末冶金方法制备的永磁体，若令  $A$  表示正向畴的体积分数； $f$  表示粉末粒子的取向度； $d/d_0$  表示相对密度； $\beta$  表示非铁磁性相的体积分数； $M_s$  表示铁磁性相的饱和磁化强度，则有

$$B_r = Af(1-\beta) \frac{d}{d_0} \mu_0 M_s \quad (12.1-8)$$

#### (2) 矫顽力

永磁体的矫顽力有磁感矫顽力和内禀矫顽力之分。如图 12.1-5 所示，从剩磁这一点出发，对永磁体施加反向磁场，使磁感应强度  $B$  值降低到零时所需要的反向磁场称为磁感矫顽力，用  $H_{\alpha}$  表示。使磁极化强度  $J$ （或磁化强度  $M$ ）降低到零时所需要的反向磁场称为磁极化强度矫顽力，又称为内禀矫顽力，用  $H_{cj}$ （或  $H_{CM}$ ）表示。由式 (12.2-3) 可知， $H_{cj} \geq H_{\alpha}$ 。

永磁材料最基本的特征就是具有高的矫顽力，因此矫顽力是永磁材料的重要磁参量。它的大小与永磁材料在反磁化过程中的难易程度有关。对于由磁晶各向异性控制其矫顽力的永磁材料，内禀矫顽力的理论值应当等于各向异性场  $H_A$ 。对于具有单轴各向异性的稀土永磁材料，其实际的  $H_{cj}$ （或  $H_{CM}$ ）与理论值  $H_A$  尚有较大差距。它们的矫顽力可用形核场理论或钉扎场理论来解释。

所谓形核场理论，就是说对于某些具有单相的多畴永磁



材料, 如果畴壁位移的阻力很小, 易于磁化到饱和, 当其磁晶各向异性常数很大时, 在反磁化过程中形成一个临界尺寸的反磁化畴核心就十分困难。而一旦形成这种反磁化畴核心, 就会迅速长大, 实现反磁化。形成一个临界尺寸的反磁化畴核心所需要的反磁化场称为形核场  $H_N$ , 这一反磁化场就是永磁材料的矫顽力。它的磁化及反磁化具有如下特点: 其一是起始磁化曲线十分陡峭; 其二是随着磁化场的增加, 反磁化时所获得的矫顽力提高, 只有在磁化场增加到矫顽力最大值后, 矫顽力则不再增加, 如图 12.1-6 所示。在稀土永磁材料中,  $\text{SmCo}_5$  永磁体的矫顽力便是由形核场所控制的。

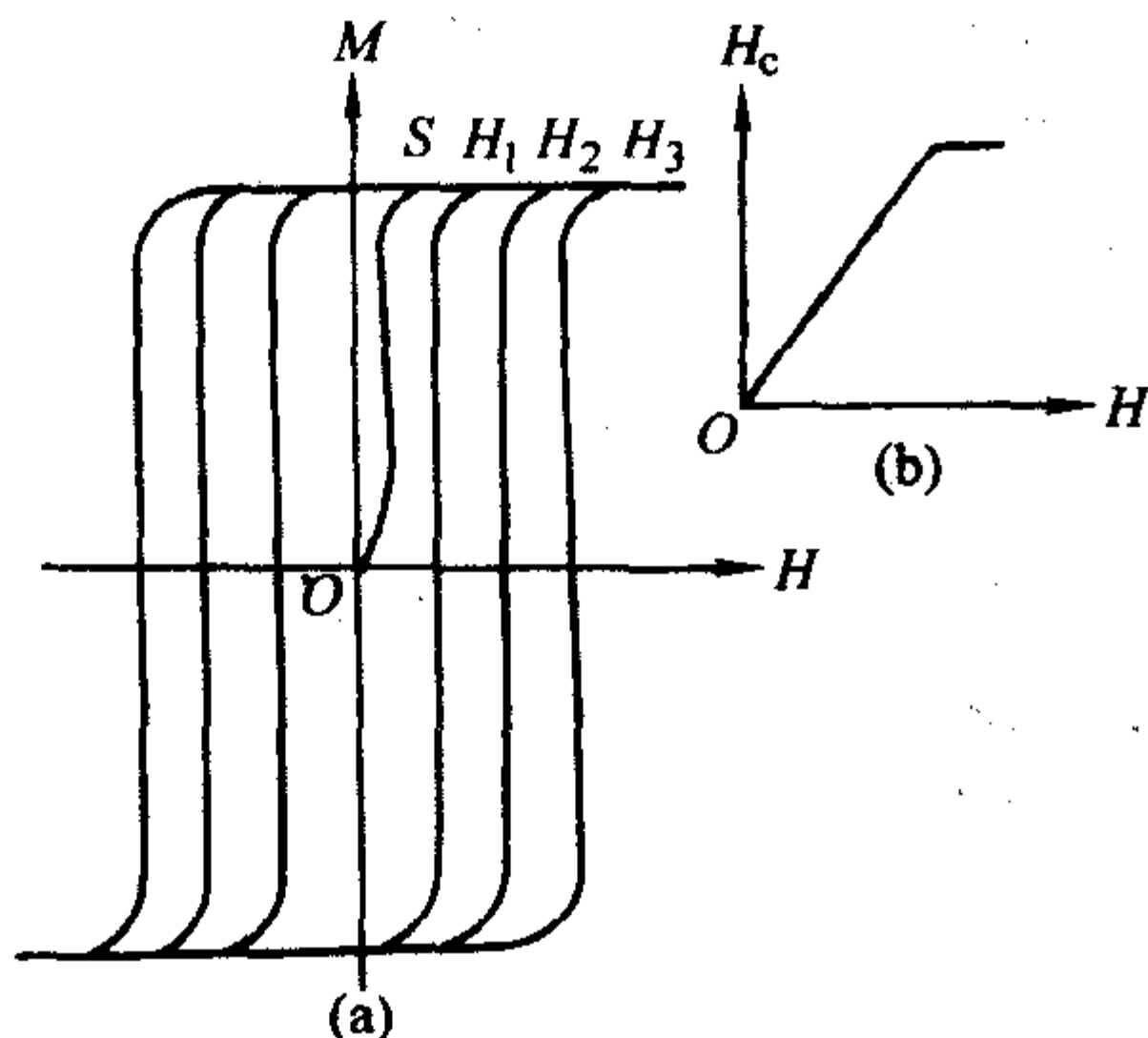


图 12.1-6 矫顽力由形核场决定的磁化曲线、磁滞回线 (a) 及矫顽力与磁化场的关系 (b)

对于某些复相多畴的永磁材料, 其化学成分、结构、畴壁能密度都是不均匀的。在热退磁状态下, 畴壁通常处于畴壁能的最低处。在外磁场作用下, 使畴壁脱离畴壁能最低的位置十分困难, 也就是说畴壁已被畴壁能低的位置或中心所钉扎。如图 12.1-7 所示, 压热退磁状态下, 最初, 随磁化场的增加, 磁化强度增加十分缓慢, 只有当外磁场达到某一临界值  $H_p$  时, 磁化强度才迅速增加并达到饱和 (图 12.1-7 的 OS)。这一临界磁场  $H_p$  称为钉扎场, 也就是材料的矫顽力。在反磁化时, 磁化强度随磁化场的不同而有所不同, 但通常都随反向磁场的增加变化不大, 只有反向磁场达到矫顽力附近时才急剧下降。2:17 型  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_2$  之类永磁体的矫顽力是由钉扎场所决定的。

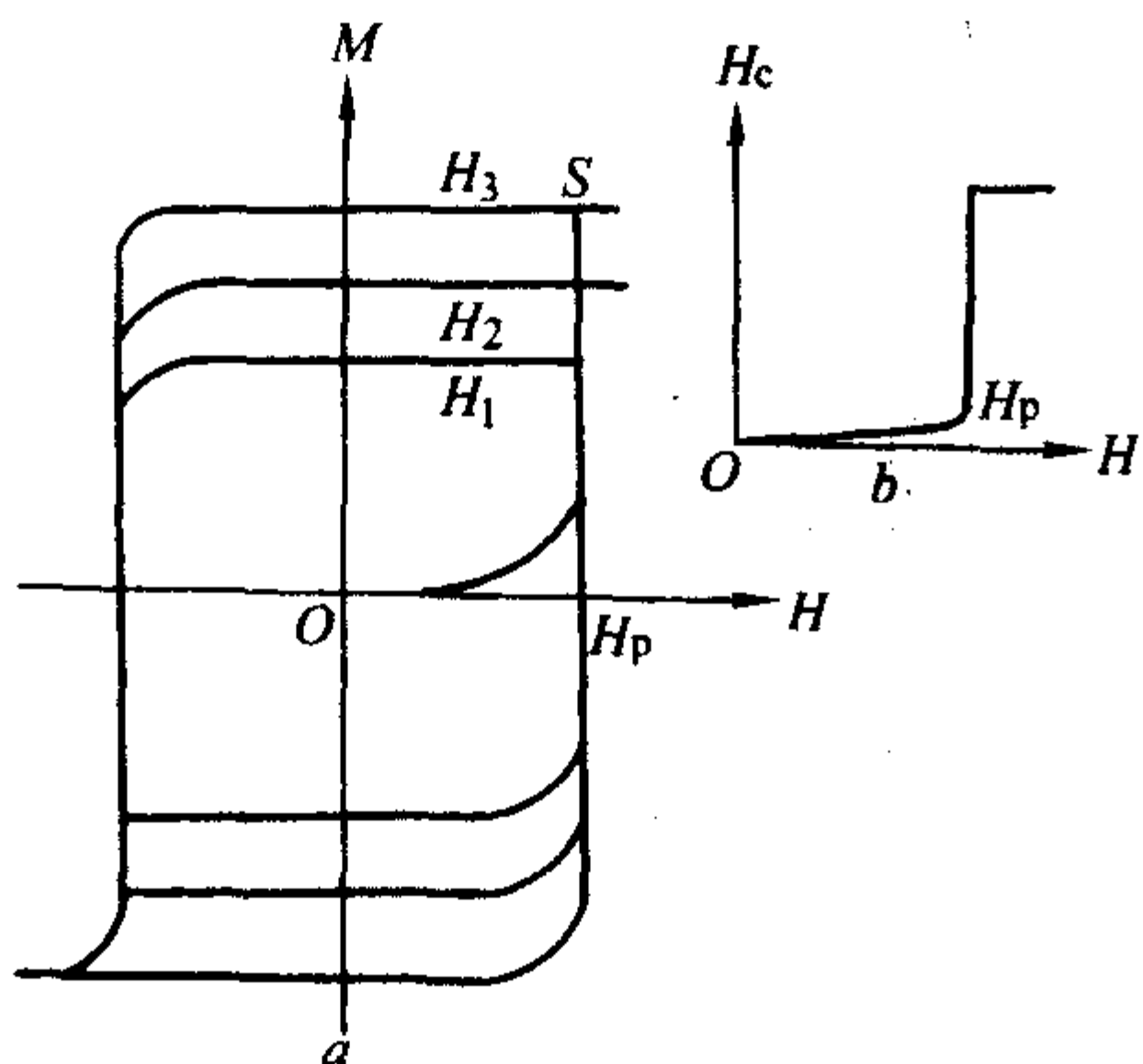


图 12.1-7 矫顽力由钉扎场决定的磁化曲线, 磁滞回线 (a) 及矫顽力与磁化场的关系 (b)

### (3) 磁能积

永磁材料作为磁场源或磁力源 (动作源), 主要是利用它在空气隙中产生的磁场。因此一般是将其磁化到饱和, 在去掉外磁场后于开路状态下来使用, 如图 12.1-8 所示。一个开路永磁体的两端出现 N 极和 S 极两个磁极, 并在其周围产生磁场。磁极所产生的磁场总是由 N 极到 S 极。在永磁体内部, 磁场的方向与磁化强度  $M$  的方向相反, 起着退磁的

作用, 故称为退磁场, 用  $H_d$  表示。退磁场  $H_d$  的大小与永磁体的  $M$  的正比, 可写为

$$H_d = -NM \quad (12.1-9)$$

式中,  $N$  为退磁因子。

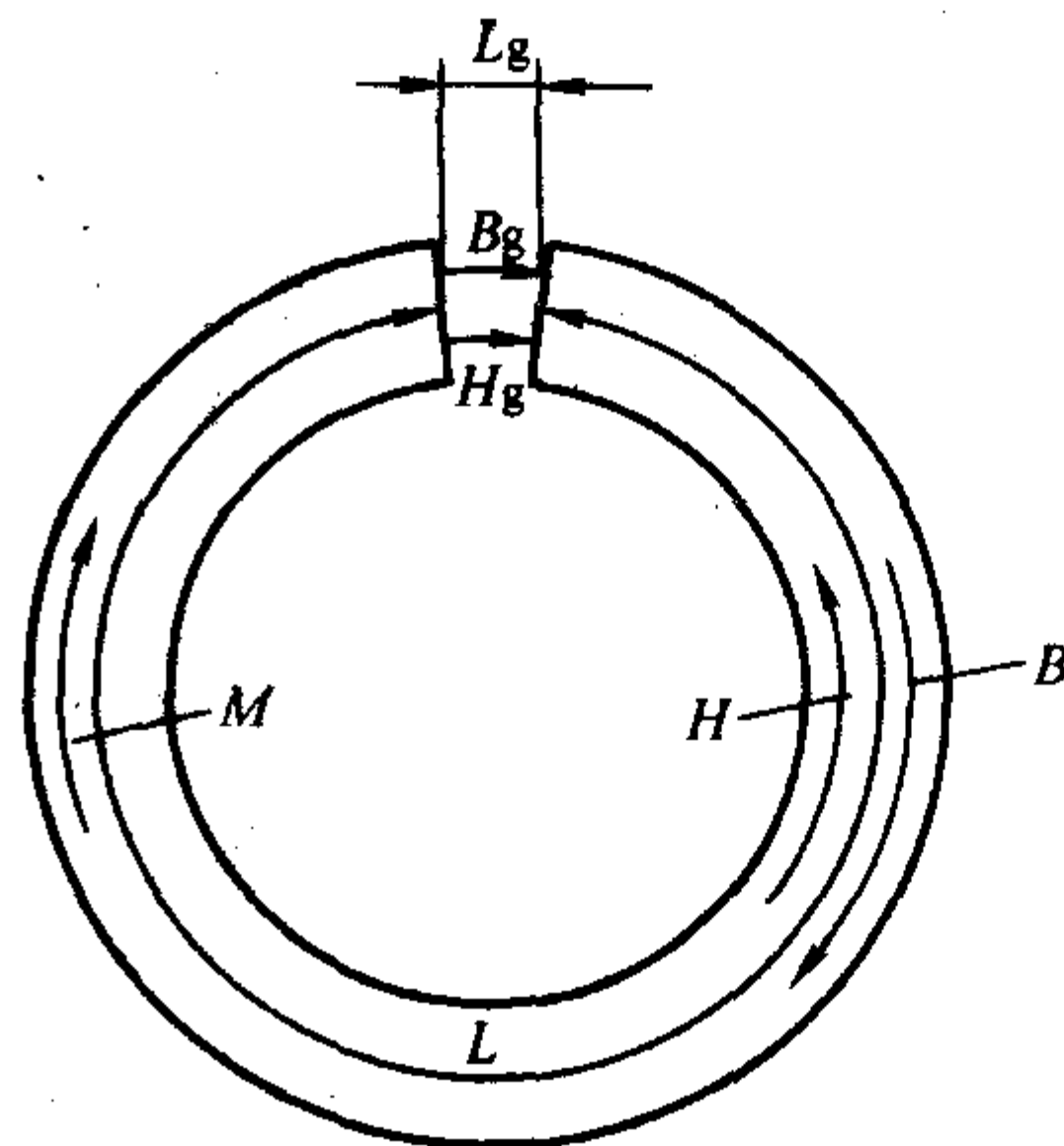


图 12.1-8 具有空气隙的环形永磁体

退磁因子的大小与永磁体的形状和尺寸有关。对于简单形状永磁体的退磁因子, 可参阅有关的书籍。由于退磁场的存在, 使得在工作状态下永磁体的磁感应强度处在低于剩磁  $B_r$  的退磁曲线的某一点上。这一点称为永磁体的工作点, 例如图 12.1-9 所示的 D 点。D 点所对应的  $B$  和  $H$  用  $B_d$  和  $H_d$  表示。连接工作点与坐标原点  $O$  的直线称为负载线。负载线的斜率称为磁导系数, 用  $P_c$  表示, 可以导出

$$P_c = \frac{B_d}{\mu_0 H_d} = 1 - \frac{1}{N} \quad (12.1-10)$$

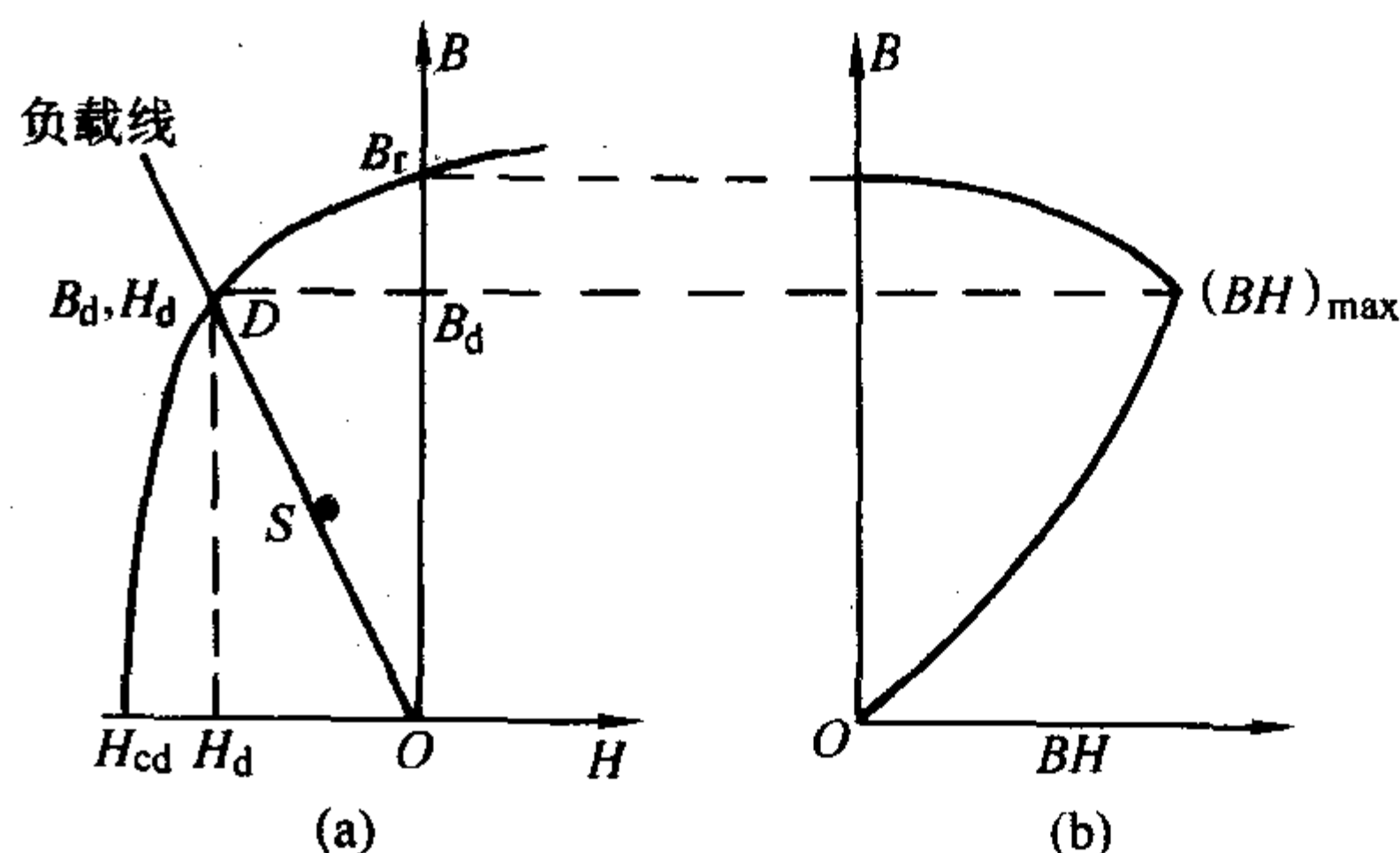


图 12.1-9 永磁体的工作点及最大磁能积

看来磁导系数  $P_c$  和退磁因子  $N$  乃为类似的系数, 它们之间可由式 (12.1-10) 的换算关系联系起来。一般说来, 在使用  $B \sim H$  退磁曲线进行磁路计算时, 使用磁导系数  $P_c$  更为方便。

如果令图 12.1-8 所示的具有空气隙的环形永磁体和空气隙的体积分别为  $V$  和  $V_g$ ; 永磁体内部的磁感应强度为  $B$ ; 磁场强度为  $H$ , 那么, 可以证明永磁体在空气隙中产生的磁场强度为

$$H_g = \left( \frac{BH}{\mu_0} \times \frac{V}{V_g} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (12.1-11)$$

在式 (12.1-11) 中,  $B$  和  $H$  相当于永磁体  $B \sim H$  退磁曲线上某一点的  $B_d$  和  $H_d$ 。可见,  $H_g$  除了与  $V$ ,  $V_g$  有关之外, 主要决定于永磁体中  $B$  和  $H$  的乘积。这一乘积代表了永磁体的能量, 称为磁能积, 用  $(BH)$  来表示。这一数值视  $B \sim H$  退磁曲线上的点, 亦即视永磁体的磁导系数而异, 如图 12.1-9b 的曲线所示。在这一曲线上有一个极大值, 称为最大磁能积, 用  $(BH)_{\max}$  表示, 单位为  $\text{J/m}^3$ 。在进行设计时, 应使永磁体在最大磁能积点工作, 以使得在空气隙中产



生最大的磁场强度。另外,永磁体所具有的 $(BH)_{\max}$ 越高,那么在空气隙中产生的磁场强度就越大,因此 $(BH)_{\max}$ 成为了评价永磁材料十分重要的一个技术磁参量。

由于 $B_r$ 的极限值为 $\mu_0 M_s$ ,而矫顽力 $H_{cb}$ 的极限值为 $B_r$ ,因此,永磁体的理论最大磁能积可表述为

$$(BH)_{\max} = \left( \frac{\mu_0 M_s}{2} \right)^2 = \frac{J_s^2}{4} \quad (12.1-12)$$

实际上永磁体的 $B_r$ ,  $H_{cb}$ 要受多种工艺因素的影响,通常总是小于 $\mu_0 M_s$ ,因此其 $(BH)_{\max}$ 很难达到理论值。对于采用粉末冶金法制备的永磁体,其最大磁能积可由式(12.1-8)和式(12.1-12)求得

$$(BH)_{\max} = \frac{1}{4} A^2 f^2 (1-\beta)^2 \left( \frac{d}{d_0} \right)^2 J_s^2 \quad (12.1-13)$$

#### (4) $J \sim H$ 退磁曲线的方形度和弯曲点

由式(12.1-3)可知,永磁体的 $J \sim H$ 退磁曲线与 $B \sim H$ 退磁曲线之间有密切的联系。 $J \sim H$ 退磁曲线的形状决定着 $B \sim H$ 退磁曲线的走向,从而对 $(BH)_{\max}$ 和 $H_{cb}$ 产生影响。 $J \sim H$ 退磁曲线的特征可以用方形度 $Q$ 来描述,表示为

$$Q = \frac{4 (BH)_{\max}}{J_r^2} \quad (12.1-14)$$

式中, $Q \leq 1$ ,  $Q$ 值越大,表示随反向磁场 $H$ 的增加 $J$ 的变化越小。

另外,在 $J \sim H$ 退磁曲线上,通常将 $J = 0.9 J_r$ 时所对应的反向磁场称为弯曲点磁场,这一磁场用 $H_k$ 表示(见图12.1-5)。 $H_k$ 越大,表示 $J \sim H$ 退磁曲线的方形度越好,因此在技术上往往采用 $H_k$ (或 $H_k/H_{cj}$ )这一参量来表征内禀退磁曲线的方形度。

#### (5) 回复磁导率

在外磁场下工作时,永磁体的工作状态将会发生改变。如图12.1-10所示,当永磁体受到一个附加的周期性反向磁场 $H_a$ 的作用时,原来处于 $D$ 点工作的永磁体将会改变到1点工作。当 $H_a$ 反回到零时,工作点不再反回到 $D$ 点,而是变为在2点。在这个磁场周期性变化时,工作点将在1点和2点之间改变,从而形成了一个小回线。对于永磁体,这种小回线一般都很窄,故可以用直线来近似。这条直线的斜率称为回复磁导率,用 $\mu_{rec}$ 表示,即

$$\mu_{rec} = \frac{B_a}{H_a} \quad (12.1-15)$$

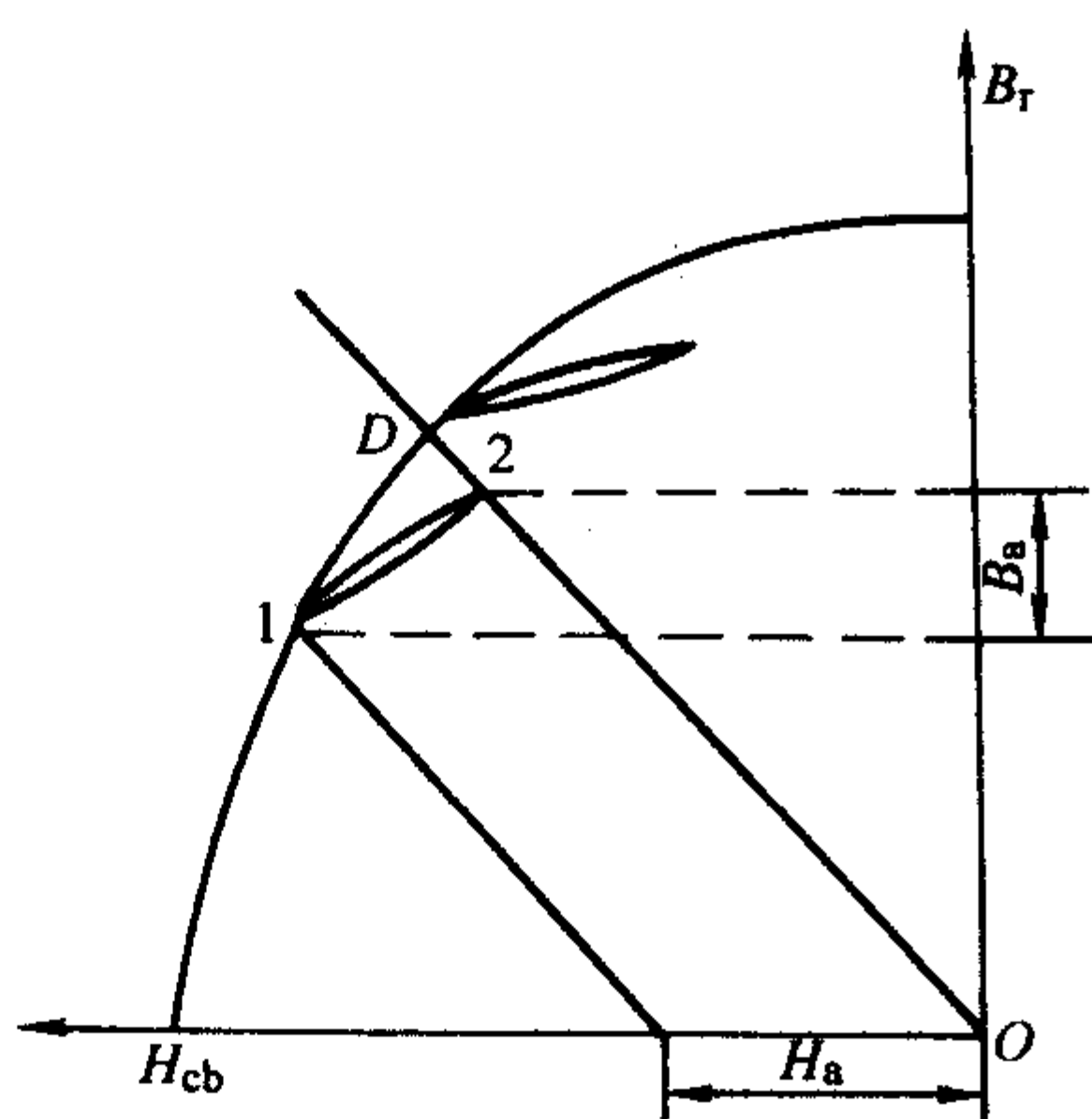


图 12.1-10 永磁体的小回线与回复磁导率

$\mu_{rec}$ 的大小与永磁体 $B \sim H$ 退磁曲线的形状有关。当 $H_a$ 近似地等于 $B_r$ 时, $\mu_{rec}$ 的数值趋近于1。 $\mu_{rec}$ 值越小,表示永磁体抗外磁场干扰的能力越强。对于 $\mu_{rec}$ 值接近于1的永磁体,其小回线几乎会与 $B \sim H$ 退磁曲线相重合,因此,特别适用于在外磁场周期变化的动态下工作。

#### (6) 描述永磁体温度稳定性的磁参量

经饱和磁化的永磁体,其磁性能会随着外部环境条件的作用而发生变化,从而影响到它在空气隙中提供磁场的稳定性。一般说来,永磁体的稳定性是以其磁参量的变化量(或相对变化量)来描述的。引起磁参量变化的环境条件有温度、时间、外磁场、机械振动和冲击、射线照射及化学作用等诸多因素。环境条件造成磁参量变化起因于两个方面:一方面是磁畴结构的变化引起的,称为磁时效。这种变化是可恢复的变化,当永磁体再一次经磁化时,磁性能又可以恢复。另一方面是显微组织变化引起的,称为组织时效。组织时效是不可恢复的变化。当永磁体再一次经磁化时,这部分磁性能则不能恢复。

在永磁材料中,温度稳定性是一种最为令人关注的稳定性。如果由温度引起的磁参量的变化以开路磁感(磁感应强度)的变化来表示,并令 $T_0$ 、 $B(T_0)$ 分别表示起始温度和起始温度下的开路磁感,将温度一次或数次加热到某一规定温度 $T_1$ 时,开路磁感值降低到 $B(T_1)$ ,那么当环境温度又恢复到起始温度 $T_0$ 时,开路磁感通常不再恢复到 $B(T_0)$ ,而是只恢复到 $B'(T_0)$ ,如图12.1-11所示。根据此图可以定义

$$h_T = \frac{B(T_1) - B(T_0)}{B(T_0)} \times 100\% \quad (12.1-16)$$

$h_T$ 称为 $B$ 的总损失。

$$h_{irr} = \frac{B'(T_0) - B(T_0)}{B(T_0)} \times 100\% \quad (12.1-17)$$

$h_{irr}$ 称为 $B$ 的不可逆损失。

$$h_{rev} = \frac{B(T_1) - B'(T_0)}{B'(T_0)} \times 100\% \quad (12.1-18)$$

$h_{rev}$ 称为 $B$ 的可逆损失

$$\bar{\alpha} = \frac{B(T_1) - B'(T_0)}{B'(T_0)(T_1 - T_0)} \times 100\% \quad (12.1-19)$$

式中, $\bar{\alpha}$ 称为在 $T_0 \sim T_1$ 温度范围内的开路磁感平均可逆温度系数,有时简称为开路磁感的温度系数,单位为%/K或%/°C。当 $T_1 - T_0$ 很小时,式(12.1-19)可写为

$$\alpha = \frac{dB}{B'(T_0) dT} \times 100\% \quad (12.1-19a)$$

$\alpha$ 称为某一温度时的可逆温度系数。

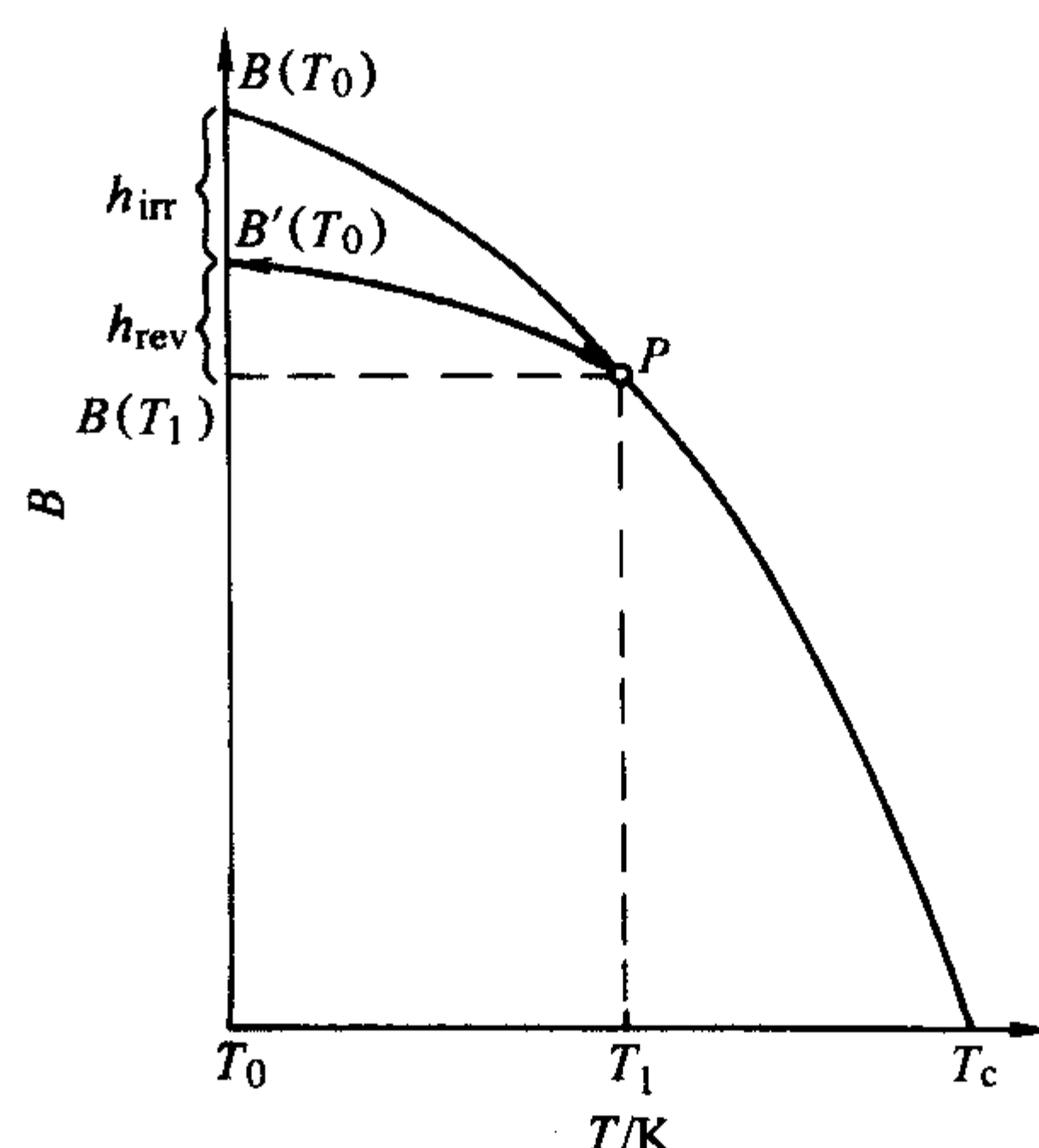


图 12.1-11 开路磁感 $B$ 随温度的变化

上面列举的各个参数除了与永磁体的成分及其处理工艺等因素有关之外,还取决于永磁体的形状与尺寸(如长径比 $L/D$ )。为了避免形状及尺寸对永磁材料温度系数的影响,目前在有关的技术文献中通常采用剩余磁感应强度 $B_r$ 的平均温度 $\alpha_{Br}$ 和内禀矫顽力 $H_{cj}$ 的平均温度系数 $\alpha_{Hcj}$ 这两个参



量,并将它们分别简称为  $B_r$  的温度系数和  $H_{cj}$  的温度系数。若以  $T_0$ 、 $T_1$  分别表示起始温度和加热到的某一规定温度; $B_r(T_0)$ 、 $B_r(T_1)$  分别表示  $T_0$  及  $T_1$  温度下的  $B_r$ ;  $H_{cj}(T_0)$ 、 $H_{cj}(T_1)$  分别表示  $T_0$  及  $T_1$  温度下的  $H_{cj}$ , 则有

$$\alpha_{Br} = \frac{B_r(T_1) - B_r(T_0)}{B_r(T_0)(T_1 - T_0)} \times 100\% \quad (12.1-20)$$

$$\alpha_{H_{cj}} = \frac{H_{cj}(T_1) - H_{cj}(T_0)}{H_{cj}(T_0)(T_1 - T_0)} \times 100\% \quad (12.1-21)$$

式中,  $\alpha_{Br}$  和  $\alpha_{H_{cj}}$  的单位可采用 %/K, 也可采用 %/°C。

在某些应用中要求永磁材料在较高的工作温度下  $B \sim H$  退磁曲线必须保持直线。一般说来,对于室温下  $B \sim H$  退磁曲线为直线的永磁体就存在一个最高的使用温度,这一最高使用温度与室温下的  $H_{cj}$  及  $H_{cj}$  的温度系数有关。若  $T_M$  表示永磁体的最高使用温度,将最高使用温度定义为永磁体的  $B \sim H$  退磁曲线可以保持为直线的极限温度,并令  $T_0$  表示室温,  $H_{cj}(T_M)$  表示在最高使用温度下可满足使用要求的最小内禀矫顽力,  $H_{cj}(T_0)$  表示室温下的内禀矫顽力,那么,由式 (12.1-21) 可得

$$T_M - T_0 = \frac{H_{cj}(T_M) - H_{cj}(T_0)}{H_{cj}(T_0) \alpha_{H_{cj}}}$$

因此

$$T_M = T_0 - \frac{H_{cj}(T_0) - H_{cj}(T_M)}{H_{cj}(T_0) \alpha_{H_{cj}}} \quad (12.1-22)$$

式中,  $T_M$  的单位为 °C 或 K。

为了提高永磁体的稳定性,通常可将永磁体在使用之前,在某一温度下加热一段时间,这种处理称为老化处理。老化处理时所选择的处理温度和处理时间需根据永磁体的种类、用途以及使用条件而定。经过老化处理后,永磁体的不稳定畴结构或组织将会得以消除。另外,对于稀土永磁体而言,通过合金元素的取代可以得到具有低磁感温度系数或低剩磁温度系数的永磁体,有的稀土永磁体还可通过调整成分等手段,来降低  $H_{cj}$  的温度系数,达到提高使用温度的目的。

## 1.2 稀土永磁材料的发展概况

近一个世纪以来,无论是在磁性能方面,还是在产量方面,永磁材料都取得了令人瞩目的发展。

前面已经指出,最大磁能积是永磁材料十分重要的一个磁参量,因此人们往往用这一磁参量的提高来反映永磁材料在磁性能方面的进展。图 12.1-12 示出了 20 世纪永磁材料的演进历程。可以看出,自稀土永磁材料问世以来,永磁材料的磁性能产生了三次重大飞跃。以  $\text{SmCo}_5$  为代表的第一代稀土永磁材料的出现使  $(BH)_{\max}$  以传统永磁材料的  $100 \text{ kJ/m}^3$  左右提高到约  $160 \text{ kJ/m}^3$ ; 第二代稀土永磁材料  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  的  $(BH)_{\max}$

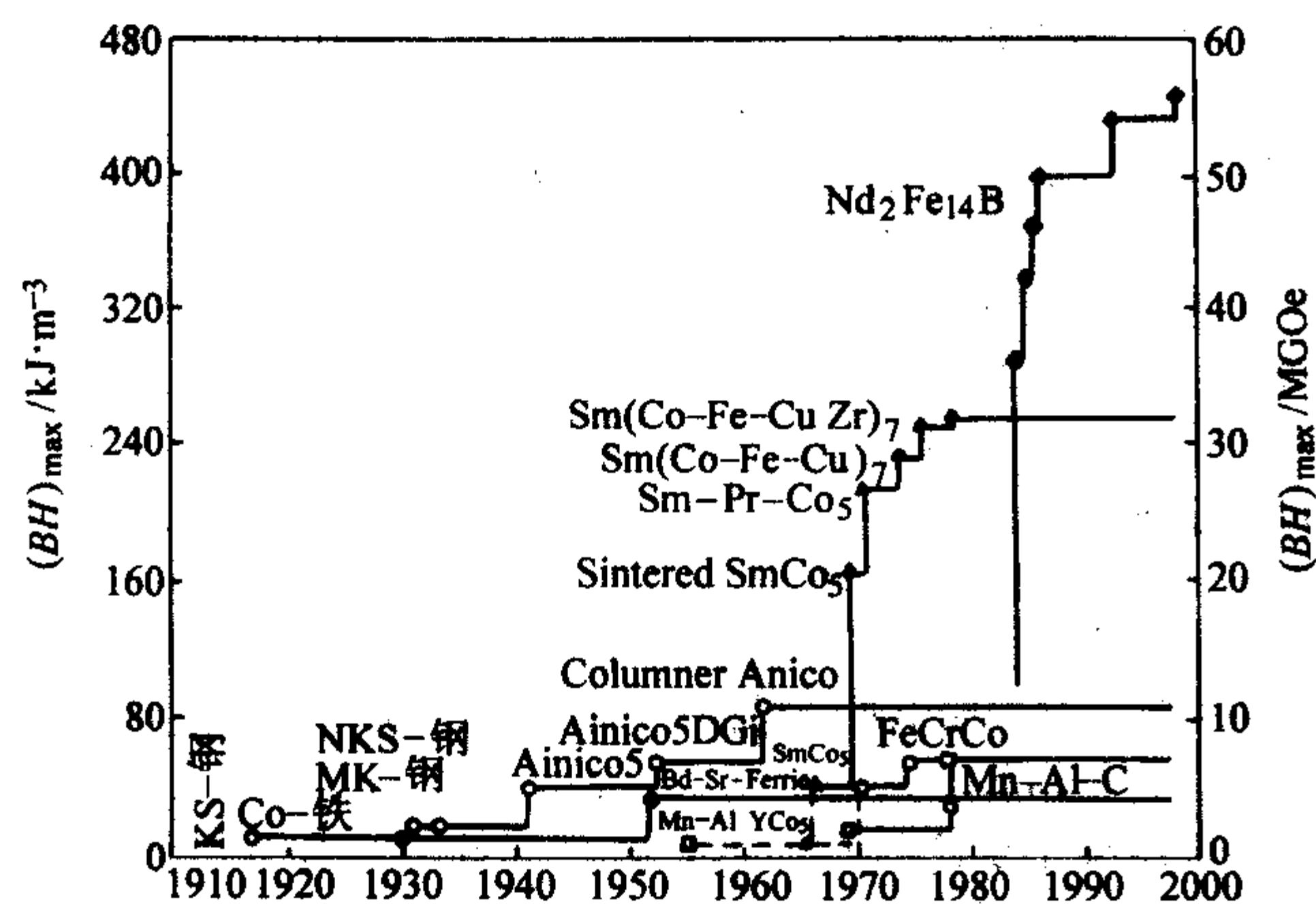


图 12.1-12 20 世纪永磁材料的演进历程

进一步提高到约  $240 \text{ kJ/m}^3$ ; 而第三代稀土永磁材料  $\text{Nd-Fe-B}$  又达到  $420 \text{ kJ/m}^3$  的水平。

对稀土金属间化合物内禀磁性能的研究工作始于 20 世纪 50 年代末、60 年代初,先后发现  $\text{GdCo}_5$ 、 $\text{YCo}_5$  化合物具有很高的磁晶各向异性。这表明  $\text{RCO}_5$  ( $R$  表示稀土元素) 化合物有望成为具有优异性能的永磁材料。1967 年, Stfrmat 首先用粉末冶金法压制成了  $\text{SmCo}_5$  永磁体, 其  $(BH)_{\max} = 40.6 \text{ kJ/m}^3$ 。接着 Bushow 等采用等静压工艺提高永磁体的密度, 使  $\text{SmCo}_5$  永磁体的  $(BH)_{\max}$  提高到  $147.3 \text{ kJ/m}^3$ 。1969 年, Das 采用烧结技术制备出了  $B_r = 0.8 \sim 0.9 \text{ T}$ ,  $H_{cj} = 1990 \text{ kA/m}$ ,  $(BH)_{\max} = 127.4 \sim 159.2 \text{ kJ/m}^3$  的  $\text{SmCo}_5$  永磁体。随后 Benz 等将液相烧结法用于制备  $\text{SmCo}_5$  永磁体并获得了大体相当的最大磁能积  $(BH)_{\max}$ 。在此基础上, 在改进  $\text{SmCo}_5$  永磁体磁性能的同时, 研发出了一系列具有不同磁性能的  $\text{RCO}_5$  型永磁体。到 20 世纪 70 年代初期, 其制造工艺逐步走向完善和成熟, 并很快实现了商品化。在实验室制备的  $\text{SmCo}_5$  永磁体, 其  $(BH)_{\max}$  可达  $227.6 \text{ kJ/m}^3$ , 此时  $B_r = 1.07 \text{ T}$ ,  $H_{cj} = 1273.6 \text{ kA/m}$ 。

2:17 型  $\text{Sm-Co}$  永磁体的研究可以追溯到 1968 年 Nesbitt 等关于沉淀硬化  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu})_5$  永磁体的工作。随着这一工作的进一步扩展, Nesbitt 和俵好夫等发现, 在  $R/(\text{Co}, \text{Cu}) = 1:5 \sim 2:17$  的整个成分范围内都存在有沉淀硬化现象, 而且用  $\text{Fe}$  部分取代  $\text{Co}$  可以补偿由于用  $\text{Cu}$  取代  $\text{Co}$  而导致的  $B_r$  值的降低, 因此有望获得磁性能优异的永磁材料。1977 年, 小岛 (Ojima) 等用粉末冶金法制备出了  $B_r = 1.12 \text{ T}$ ,  $H_{cj} = 557.2 \text{ kA/m}$ ,  $(BH)_{\max} = 238.8 \text{ kJ/m}^3$  的烧结  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_{7.2}$  永磁体。1980 年前后 2:17 型  $\text{Sm-Co}$  永磁体进入商品化市场。实验室制备的烧结  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.65}\text{Cu}_{0.05}\text{Fe}_{0.28}\text{Zr}_{0.02})_{7.7}$  获得了最高的  $(BH)_{\max}$ , 其磁性能为:  $B_r = 1.2 \text{ T}$ ,  $H_{cj} = 1034.8 \text{ kA/m}$ ,  $(BH)_{\max} = 262.6 \text{ kJ/m}^3$ 。

研发并制备出不含  $\text{Co}$  的高性能实用永磁材料一直是磁学及磁性材料工作者力图实现的目标, 为此人们进行了不懈的努力并且终于获得了重要成果。有关  $\text{Nd-Fe-B}$  永磁材料最早期的工作可以认为是 1979 年 Chaban 对  $\text{Nd-Fe-B}$  系部分相图的测定。1983 年, 佐川真人和 Croat 分别采用烧结法和快淬法制备出了以  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相为主相的稀土铁系永磁材料, 从而宣告了第三代稀土永磁材料的诞生。其中用烧结法制备的永磁体的磁性能为  $B_r = 1.25 \text{ T}$ ,  $H_{cj} = 875.6 \text{ kA/m}$ ,  $(BH)_{\max} = 286.6 \text{ kJ/m}^3$ , 不久便实现了工业化生产。目前烧结  $\text{Nd-Fe-B}$  永磁体商用产品的  $(BH)_{\max}$  已达  $420 \text{ kJ/m}^3$ 。实验室制备的具有最高磁能积的永磁体其磁性能为:  $B_r = 1.533 \text{ T}$ ,  $H_{cj} = 784 \text{ kA/m}$ ,  $(BH)_{\max} = 460 \text{ kJ/m}^3$ 。用快淬法制备的各向同性  $\text{Nd-Fe-B}$  磁粉主要用于制作黏结永磁体, 其  $(BH)_{\max} = 80 \text{ kJ/m}^3$ 。近年来采用 HDDR (氢化-歧化-脱氢-再化合) 新工艺已可制备各向异性  $\text{Nd-Fe-B}$  磁粉, 用这种磁粉可以制作  $(BH)_{\max} = 184 \sim 200 \text{ kJ/m}^3$  的黏结永磁体。

在稀土铁系永磁材料中, 除  $\text{Nd-Fe-B}$  永磁材料外, 还出现了一些新型永磁材料, 包括间隙型稀土铁化合物永磁材料和双相纳米晶复合永磁材料。间隙型稀土铁化合物永磁材料主要有 2:17 型  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  永磁材料和 1:12 型  $\text{Nd}(\text{Fe}, \text{M})_{12}\text{N}_x$  永磁材料。2:17 型  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  永磁材料的研发工作始于 Hong Sun 和 Coey 等对  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  化合物晶体结构和内禀磁参量的测定, 从而发现了  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  化合物具有优异的内禀磁性能。1:12 型  $\text{Nd}(\text{Fe}, \text{M})_{12}\text{N}_x$  永磁材料的研究首先见于杨应昌等关于 1:12 型  $\text{R}(\text{Fe}, \text{M})_{12}$  化合物的报道, 以后又首次制备出了  $B_r = 1.02 \text{ T}$ ,  $H_{cj} = 472.6 \text{ kA/m}$ ,  $(BH)_{\max} = 168.75 \text{ kJ/m}^3$



的成分为  $\text{NdFe}_{10.5}\text{M}_{0.15}\text{N}_x$  间隙化合物永磁材料。有关双相纳米晶复合永磁材料的最初工作是由 Chehoorn 等进行的。在将成分为  $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$  (原子分数) 快淬非晶薄带经晶化处理后发现, 其组织由纳米级的软磁性相 ( $\text{Fe}_3\text{B}$ ,  $\alpha\text{-Fe}$ ) 和硬磁性相组成, 磁性能可达  $\mu_0 M_s = 1.6 \text{ T}$ ,  $\mu_0 M_r = 1.2 \text{ T}$ ,  $\mu_0 H_{cj} = 0.3 \text{ T}$ 。这表明, 由纳米级晶粒混合组成的软磁性相和硬磁性相各向同性合金, 可具有很强的剩磁增强效应, 即  $M_r > 0.5 M_s$ , 并且还具有较高的矫顽力。在此基础上, 目前以稀土化合物为硬磁性相的材料中主要开发了 R-Fe-B 和 Sm-Fe-N 两个系列的双相纳米晶复合永磁材料。

当代商用永磁材料有铝镍钴永磁材料、铁氧体永磁材料、稀土永磁材料和其他永磁材料四大类。其中, 其他永磁材料所占比重很小, 产值不足永磁材料总产值的 1%。表 12.1-1 给出了 20 世纪 90 年代世界三大永磁材料总的增长趋势。多年来, 永磁材料产业一直保持了十分良好的发展势头。20 世纪 90 年代其发展有进一步加速的趋势, 平均年增长率从过去的 10% 增加到 12%。铝镍钴在稀土永磁材料出现之前是磁性能最高的永磁材料, 并且这种材料具有良好的稳定性, 但含战略金属钴和镍较高。在 20 世纪 60 年代, 其年产量曾高达 23 000 t, 以后产量开始下降, 进入 90 年代产量一直维持在 7 000 ~ 8 000 t 的水平。铁氧体永磁材料虽然磁性能较低, 但由于原材料资源丰富, 价格低廉, 因此仍在许多工业部门广泛应用, 平均年增长率接近 10%。在稀土永磁材料中, Sm-Co 永磁材料具有较高的磁性能和良好的温度稳定性, 但因其含较高的 Co 和 Sm, 且价格昂贵, 从而使其应用受到限制, 自 20 世纪 90 年代中期以来, 产量仅维持在 600 t 左右的水平。而 Nd-Fe-B 系永磁材料 (包括烧结和黏结) 的磁性能高, 不含 Co 和 Ni, 稀土 Nd 的储量丰富, 价格相对较低, 在其问世之后一直保持高速增长的态势, 平均年增长率高达 20% ~ 30%。图 12.1-13 示出了世界主要产地烧结 Nd-Fe-B 永磁体近年来产量变化趋势。我国已成为稀土永磁材料的生产大国, 在产量高速增长的同时, 产品档次和质量也在不断改进和提高。我国稀土资源得天独厚, 人力成本相对较低廉, 产品价格优势明显, 在 21 世纪成为全世界稀土永磁材料最主要的生产基地和供应基地当是历史的必然。

表 12.1-1 20 世纪 90 年代世界永磁材料的增长 (产量) 趋势

| 材料 \ 年份      | 1990    | 1995    | 2000    |
|--------------|---------|---------|---------|
| Alnico 永磁材料  | 7 300   | 7 150   | 7 300   |
| 铁氧体永磁材料      | 290 000 | 350 000 | 460 000 |
| Sm-Co 永磁材料   | 900     | 700     | 1 200   |
| Nd-Fe-B 永磁材料 | 2 170   | 7 040   | 18 640  |
| 总计           | 300 370 | 364 890 | 487 140 |

### 1.3 稀土永磁材料的种类及特点

稀土永磁材料通常称之为稀土金属间化合物永磁材料。一般说来, 稀土永磁材料可以按其化学成分的不同加以分类, 也可以按制备这类永磁体的工艺加以分类。

#### 1.3.1 按主要化学成分分类

稀土永磁材料的主要化学成分为稀土金属以及 3d 过渡族金属钴、铁, 因此按其化学成分可以分为稀土钴系永磁材料和稀土铁系永磁材料两个系列。稀土钴系永磁材料包括 1:5 型稀土钴永磁材料和 2:17 型稀土钴永磁材料。稀土铁系永磁材料主要是指 Nd-Fe-B 永磁材料, 除此之外, 还包括了一些新型的稀土铁系永磁材料。

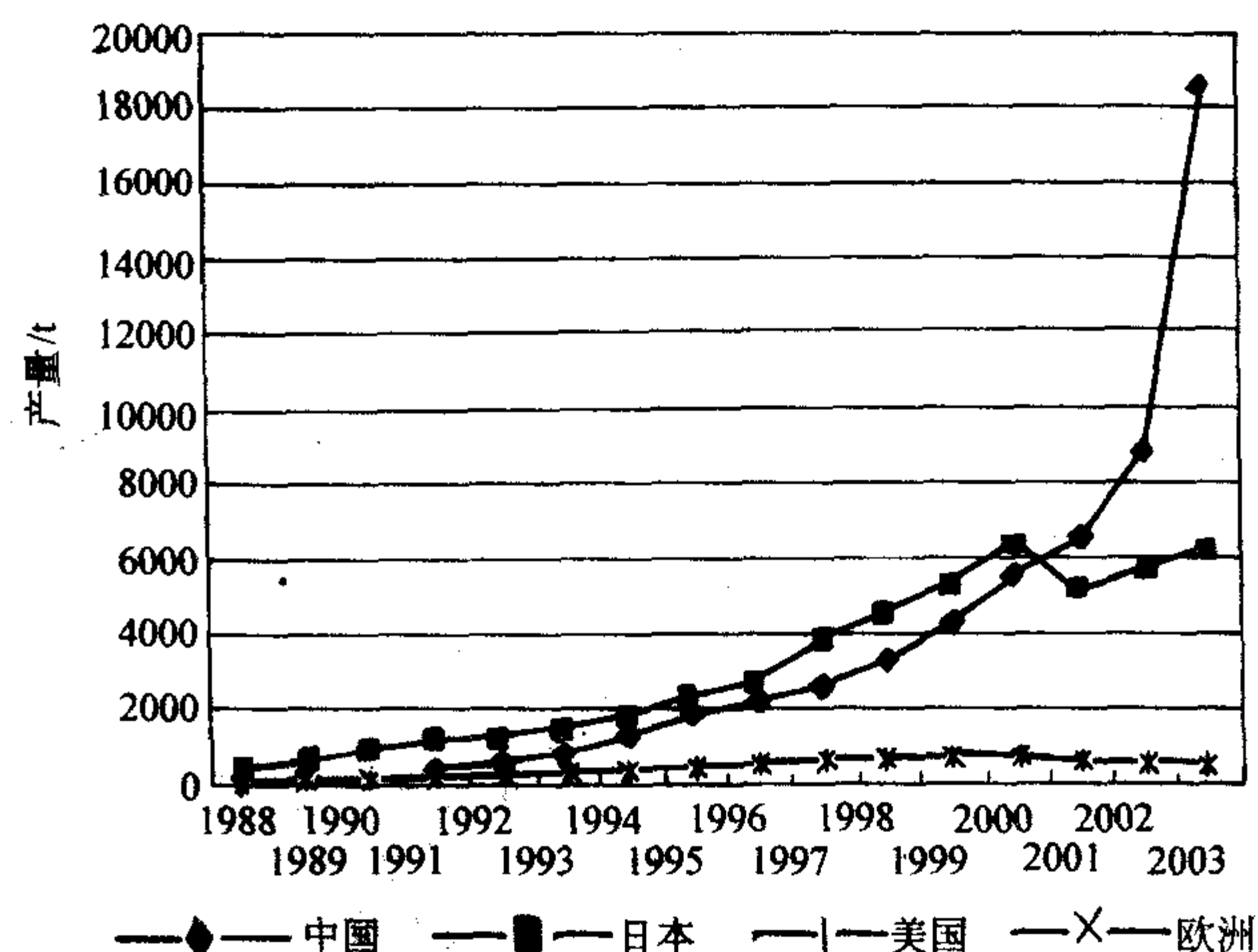


图 12.1-13 世界主要产地烧结 Nd-Fe-B 永磁体的产量变化趋势 (1988~2003)

#### (1) 1:5 型稀土钴永磁材料

1:5 型稀土钴永磁材料是由稀土金属 (R) 原子与过渡族金属 (TM) 原子按 1:5 的比例组成的永磁材料。其典型的商用 1:5 型稀土钴永磁材料为  $\text{SmCo}_5$  永磁体。在稀土永磁材料中, 其磁性能较低、价格较贵, 但是具有较好的温度稳定性。

#### (2) 2:17 型稀土钴永磁材料

2:17 型稀土钴永磁材料是由稀土金属 (R) 原子与过渡族金属 (TM) 原子按 2:17 的比例组成的永磁材料。其商用永磁体的典型成分可以  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_z$  ( $z = 7.0 \sim 8.3$ ) 表示之。一般说来,  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_z$  型永磁体的磁性能和温度稳定性都优于  $\text{SmCo}_5$  型永磁体, 而且这种永磁体含 Sm 量较少, 原材料成本比  $\text{SmCo}_5$  低。但永磁体的制造工艺相对比较复杂。

#### (3) Nd-Fe-B 系永磁材料

Nd-Fe-B 系永磁材料是以  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  化合物为基的永磁材料。这种永磁体的成分可用  $\text{R}_x\text{Fe}_{100-x-y-z}\text{M}_y\text{B}_z$  (原子分数) 来表示, 其中  $x = 13 \sim 16$ ,  $y = 0.1 \sim 2.0$ ,  $z = 6.0 \sim 7.0$ 。R 主要为 Nd 和 Pr, 或少量的 Dy、Tb; M 可为 Al、Nb、Co、Cu、Ga 等。通过调整不同的  $x$ 、 $y$  值, 可以制备出不同磁性能的永磁体。Nd-Fe-B 系永磁材料具有极高的磁性能, 而且价格比上述的 Sm-Co 永磁体便宜, 但其温度稳定性较差, 化学稳定性也欠佳。通常需要采用表面镀层的方法来克服这种永磁材料易锈蚀的缺点。

#### (4) 新型稀土铁系永磁材料

新型稀土铁系永磁材料主要有两类: 一类是间隙型稀土铁化合物永磁材料, 如  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ,  $\text{Nd}(\text{Fe}, \text{M})_{12}\text{N}_x$  等。其特点是稀土含量较低, 可用传统的铸锭破碎法制备出各向异性磁粉, 用于制作磁性能较高的黏结永磁体。另一类为双相纳米晶复合永磁材料, 如  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ ,  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x/\alpha\text{-Fe}$  等。这类永磁材料稀土含量很低, 制备出的各向同性磁粉具有较高的  $B_r$ , 较低的  $H_{cj}$ , 利用这种磁粉制备的黏结永磁体较易于充磁。

#### 1.3.2 按制备工艺分类

稀土永磁材料按其制备成永磁体的工艺可以分为烧结稀土永磁材料、黏结稀土永磁材料和热加工稀土永磁材料三大类。

##### (1) 烧结稀土永磁材料

烧结稀土永磁材料通常是将冶炼好的合金或用还原/扩散法制备出的粉末经研磨制成单晶细粉, 再于磁场中取向、成形, 然后进行烧结和热处理而制成的各向异性永磁材料。



用烧结法可以制备 1:5 型稀土钴永磁体, 2:17 型稀土钴永磁体和 Nd-Fe-B 系永磁体。目前大部分商用稀土永磁体是采用烧结法制造的。

### (2) 黏结稀土永磁材料

黏结稀土永磁材料可以将用各种方法制备的磁粉与适量的黏结剂混合后通过压制成形、注射成形、挤压成形或轧制成形四种方法来制备。黏结稀土永磁材料按其制备方法及磁粉特性的不同分为各向同性和各向异性两种。几乎所有的稀土永磁材料都可以通过黏结方法来制成黏结永磁体。目前商用的黏结稀土永磁材料主要是各向同性的 Nd-Fe-B 永磁体。各向同性 Nd-Fe-B 磁粉大多采用熔体快淬法来制取, 也可采用 HDDR 法来制取。而为了制备各向异性 Nd-Fe-B 磁粉则通常采用经改进的 HDDR 工艺。也可将熔体快淬的薄带经热变形制成各向异性永磁体, 然后再制成各向异性磁粉。

### (3) 热加工稀土永磁材料

热加工方法主要用于制备稀土铁系永磁材料, 热加工有热压和热变形两种方法。热压法是在较低的温度 (600 ~ 800℃) 下对各向同性的 Nd-Fe-B 磁粉, 各向异性 Nd-Fe-B 磁粉或双相纳米晶磁粉等进行热压, 热压只起致密化作用而不产生塑性变形, 从而制备出各向同性或各向异性的稀土永磁材料。热变形法则是在较高的温度 (1 000℃左右) 对 Nd-Fe-B (Pr-Fe-B) 铸锭或经晶化的熔体快淬薄带进行热变形加工, 从而制备出各向异性的稀土永磁材料。由于技术和成本方面的原因, 热加工法尚未在稀土永磁产业得到广泛应用。

## 1.4 稀土永磁材料的功能特性及其与高新技术的关系

前面已经指出, 永磁体最基本的作用就是在某一特定的空间产生一个恒定的磁场。电磁铁虽然也可以起到这种作用, 在空间产生一个恒定的磁场, 但需外界电源不断地为其提供电能, 而永磁体为维持这一磁场却无需任何外部能源。其原因在于在磁化时, 外磁场需要对永磁体做磁化功。在闭路状态下, 磁化功会以磁能 ( $BH$ ) 的形式贮存在永磁体内部; 在开路状态下, 其中一部分磁化功贮存在永磁体内部, 而另一部分则贮存在两个磁极附近的空气隙中。从这个意义上说, 永磁体就相当于一个贮能器。有了这样一个贮能器的存在, 便可利用其能量转换功能和磁的各种物理效应制备出多种形式的永磁功能器件。主要有:

利用磁场与运动导线的相互作用将机械能或声能转变为电能或电信号来制造发电机、话筒、传感器等。

利用磁场与载流导线的相互作用将电能或电信息转变为机械能、声能或非电信息来制造各种永磁电机、扬声器、耳机等。

利用磁极间的相互作用可实现磁传动、磁悬浮、磁起重、磁分离等。

利用磁场与带电粒子的相互作用制成各种微波器件, 如行波管、返波管、环行器等。

利用磁场对物质作用所产生的各种物理效应制造核磁共振成像仪、磁水器、磁除蜡器、磁疗器件等。

由前面给出的式 (12.1-11) 可知, 永磁体在空气隙产生的磁场强度虽然与磁路结构有关, 但起决定性作用的是永磁材料的磁能积。为了有效地使用永磁体贮存的磁能, 在磁路设计时应当使其工作点位于最大磁能积处。当空气隙体积  $V_g$  和磁场强度  $H_g$  一定时,  $(BH)_{\max}$  越高, 所需永磁体的体积越小。目前商用稀土永磁体的最大磁能积已高达 420 kJ/m<sup>3</sup> 的水平, 堪称高能贮存器。在空气隙产生相同的磁场所需的体积约为铁氧体永磁体的 1/10, 铝镍钴永磁体的 1/5。稀土永磁材料所具有的高磁能积和高矫顽力等特性已给永磁材料的应用技术带来了革命性的变化。

集成化、小型化、智能化是当代科学技术和信息产业的发展方向。稀土永磁材料正是顺应了这一潮流的需求而获得了迅猛的发展。具有较高  $(BH)_{\max}$  和良好温度稳定性的 Sm-Co 永磁体在一些特殊领域, 如微波器件, 航空、航天的动力机械及高精密度仪器、仪表等高新技术领域的应用方面表现出明显的优势, 而具有高性能的 Nd-Fe-B 永磁体已经成为促进当代科学技术进步及新型产业发展的重要物质基础之一。Nd-Fe-B 永磁体在计算机及其外围设备中的应用占据了相当大的比重。硬盘驱动器音圈电机 (VCM) 是高性能烧结 Nd-Fe-B 永磁体的主要应用领域之一, 而硬盘驱动器的主轴电机和制动器, 软盘驱动器的主轴电机和步进电动机则需使用粘结 Nd-Fe-B 永磁体。烧结 Nd-Fe-B 永磁体的另一重要应用是制造核磁共振成像仪 (MRI)。用烧结 Nd-Fe-B 永磁材料制造的 MRI 体积小、重量轻, 是核磁共振成像仪的发展方向。此外, 随着现代通信业的发展, 在通信器件方面, 如在手机中的应用也在不断增长。Nd-Fe-B 永磁体在电机方面的应用前景十分广阔, 特别是在混合型汽车和电动汽车驱动电机上的应用颇受关注。国外的一些烧结 Nd-Fe-B 永磁体生产厂家, 如住友特殊金属公司已为此专门研发出了系列产品。

随着我国 Nd-Fe-B 永磁材料制造技术的进步, 产品质量和性能已有明显改进, 已在高新技术产业占据了一席之地。在通信、DVD、CD 及电机方面的应用所占比重大幅度增加, 最近已开始步入 MRI、VCM 等应用领域。

一些高新技术产业的发展还在不断开拓 Nd-Fe-B 永磁体及其应用领域。正在发展的磁悬浮列车和自动化高速公路将会大量地使用这种永磁材料, 为其提供了新的应用前景。

## 1.5 稀土永磁合金的晶体结构和内禀磁性能

稀土元素是指在元素周期表中第三副族 (ⅢB) 的镧 (La) 系金属元素, 即原子序数从 57 到 71 的 15 个元素的总称。原子序数在钆 (Gd) 之前的 7 个元素称为轻稀土元素, 用 LR 表示; 钆及其后的 8 个元素称为重稀土元素, 用 HR 表示。由于铈 (Ce)、钇 (Y) 的原子价、晶体结构及其化学性质与稀土元素相似, 所以通常也被归入稀土元素之列。

在稀土钴、稀土铁等合金系中形成了一系列金属间化合物。其中某些金属间化合物对永磁材料来说具有重要价值。这里将主要讨论  $RCO_5$  化合物、 $R_2CO_{17}$  化合物及  $R_2Fe_{14}B$  化合物的晶体结构和内禀磁性能。至于与新型稀土铁系永磁材料有关的金属间化合物的晶体结构和内禀磁性能则在第 4 节做专门介绍。

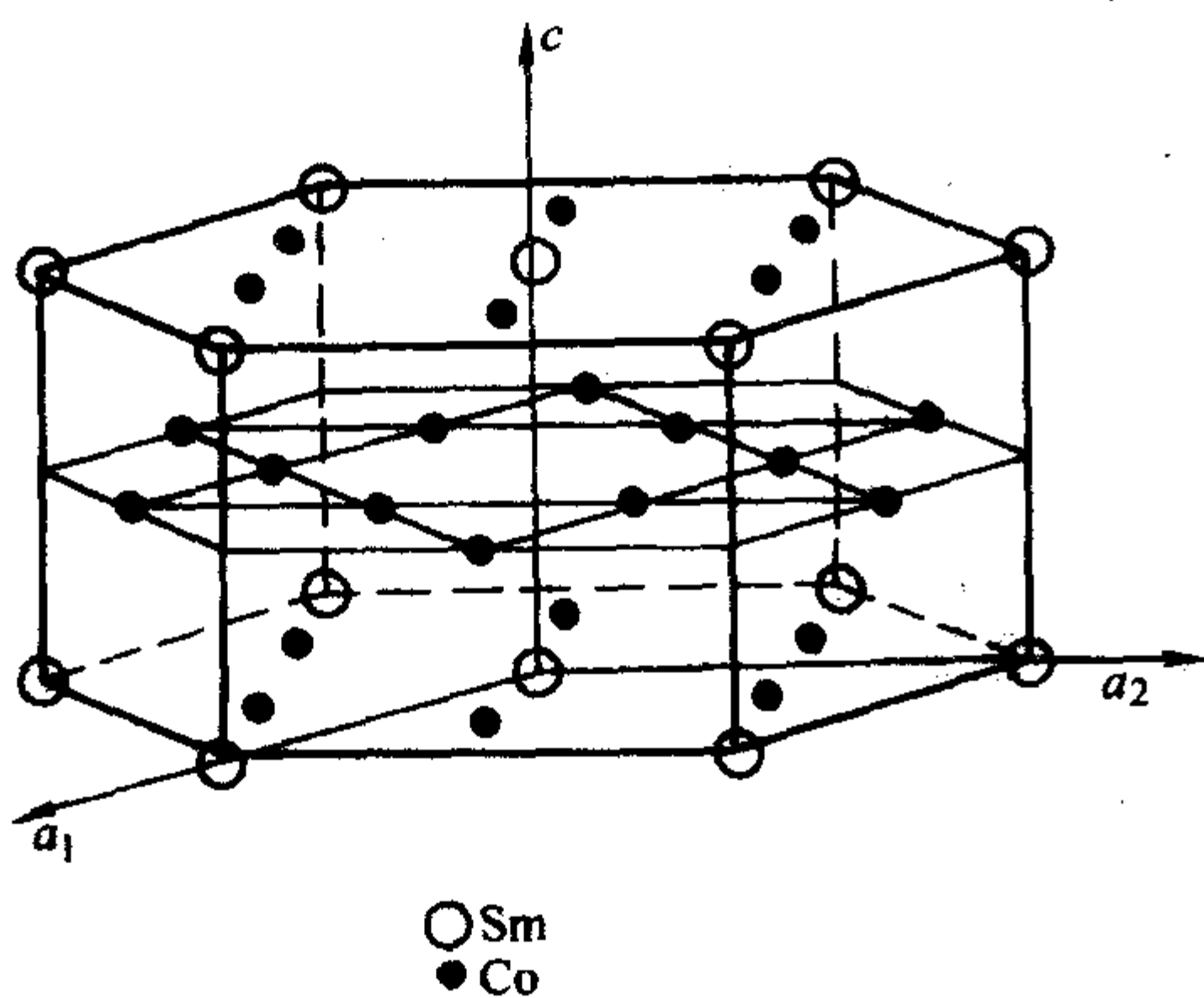
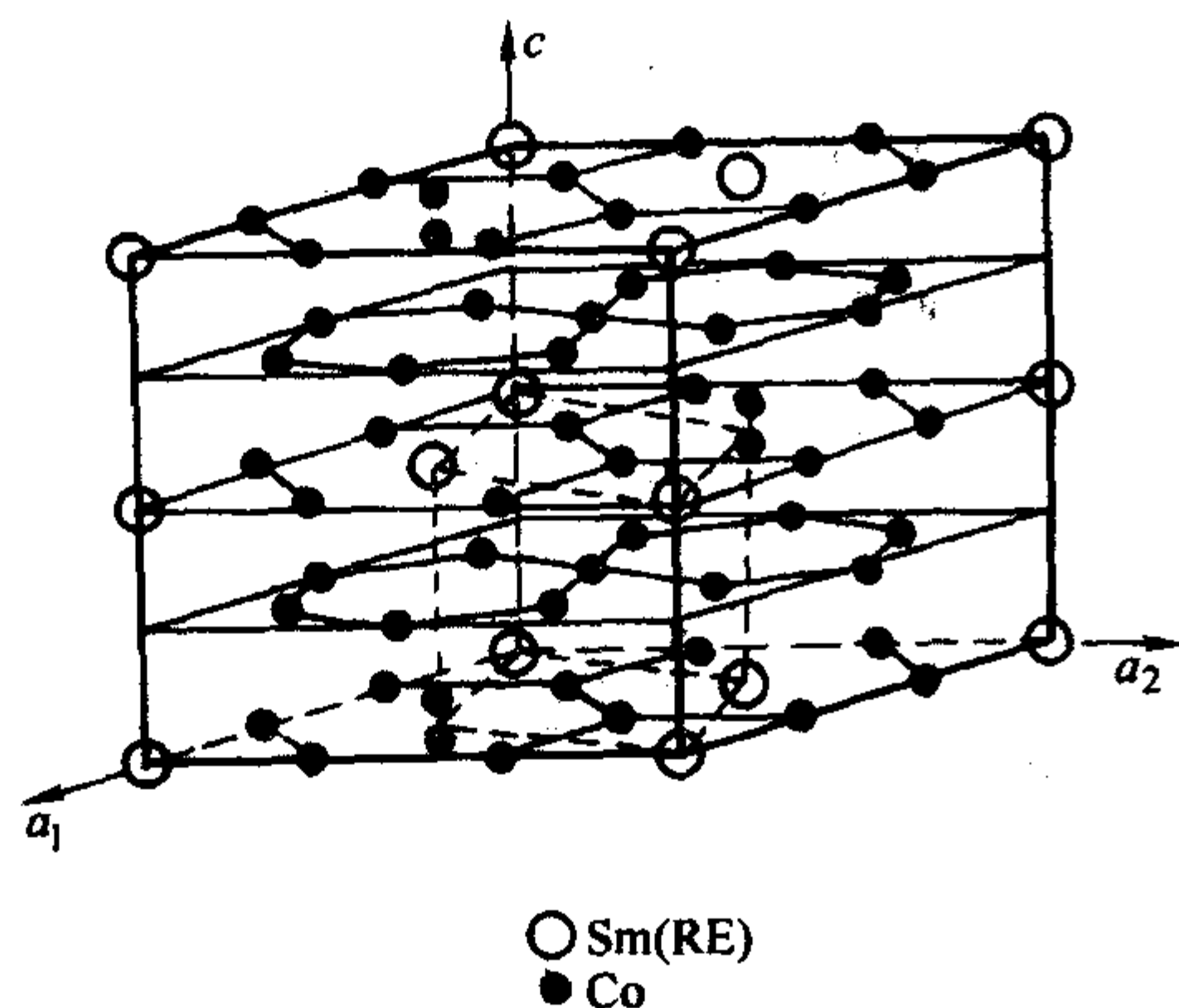
### 1.5.1 $RCO_5$ 、 $R_2CO_{17}$ 、 $R_2Fe_{14}B$ 化合物的晶体结构

稀土金属与钴形成  $RCO_5$  化合物, 但与铁不形成  $RFe_5$  化合物。 $RCO_5$  化合物具有  $CaCu_5$  型结构, 属于六方晶系, 如图 12.1-14 所示。这种结构可以看作是两个原子层沿  $[0001]$  轴 ( $c$  轴) 交替堆垛而成。其中, 一个原子层由一个 Ca (R) 和两个 Cu (Co) 组成, 称为 A 层; 另一个原子层由 Cu (Co) 组成, 称为 B 层。这种  $CaCu_5$  结构就是由 A 层和 B 层的堆垛, 即 ABABAB……组成的。每个晶胞含一个分子式单位, 有 6 个原子。

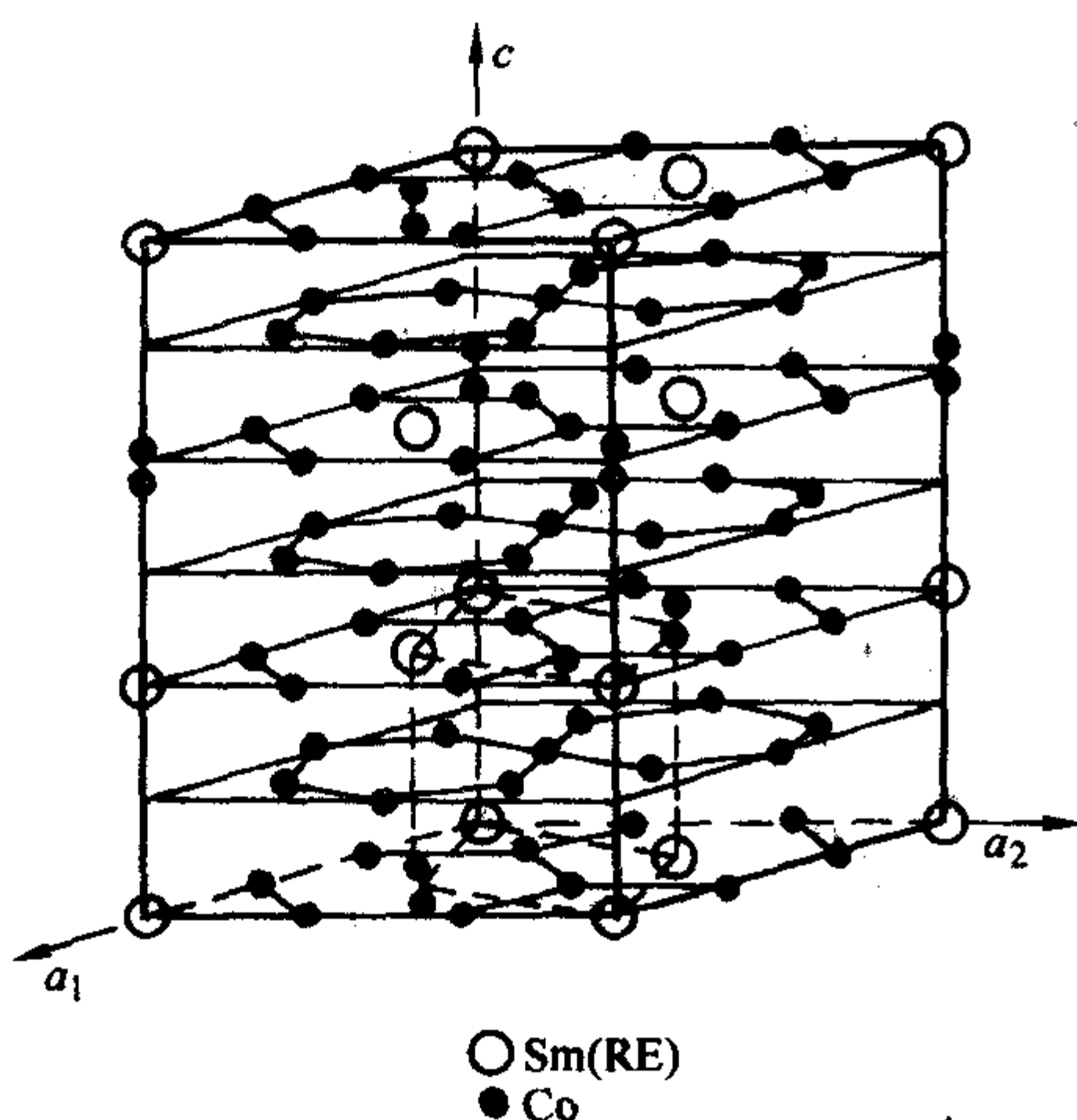
所有的稀土金属与钴或铁都可形成 2:17 型化合物  $R_2CO_{17}$  或  $R_2Fe_{17}$ 。一般说来 2:17 型化合物在高温下具有  $Th_2Ni_{17}$  型晶体结构, 在低温下转变为  $Th_2Zn_{17}$  型晶体结构。 $R_2CO_{17}$  可以由  $RCO_5$  通过原子间的取代派生出来, 即  $3RCO_5 + 2Co - R = R_2CO_{17}$ 。

图 12.1-15 给出了  $Th_2Ni_{17}$  型晶体结构图。 $Th_2Ni_{17}$  型结构属于六方晶系, 其中 Th (R) 占据 b 和 d 晶位, Ni (Co, Fe) 占据 g、k、f 和 j 晶位。一个单胞内含两个  $Th_2Ni_{17}$  分子式单位, 共有 38 个原子。

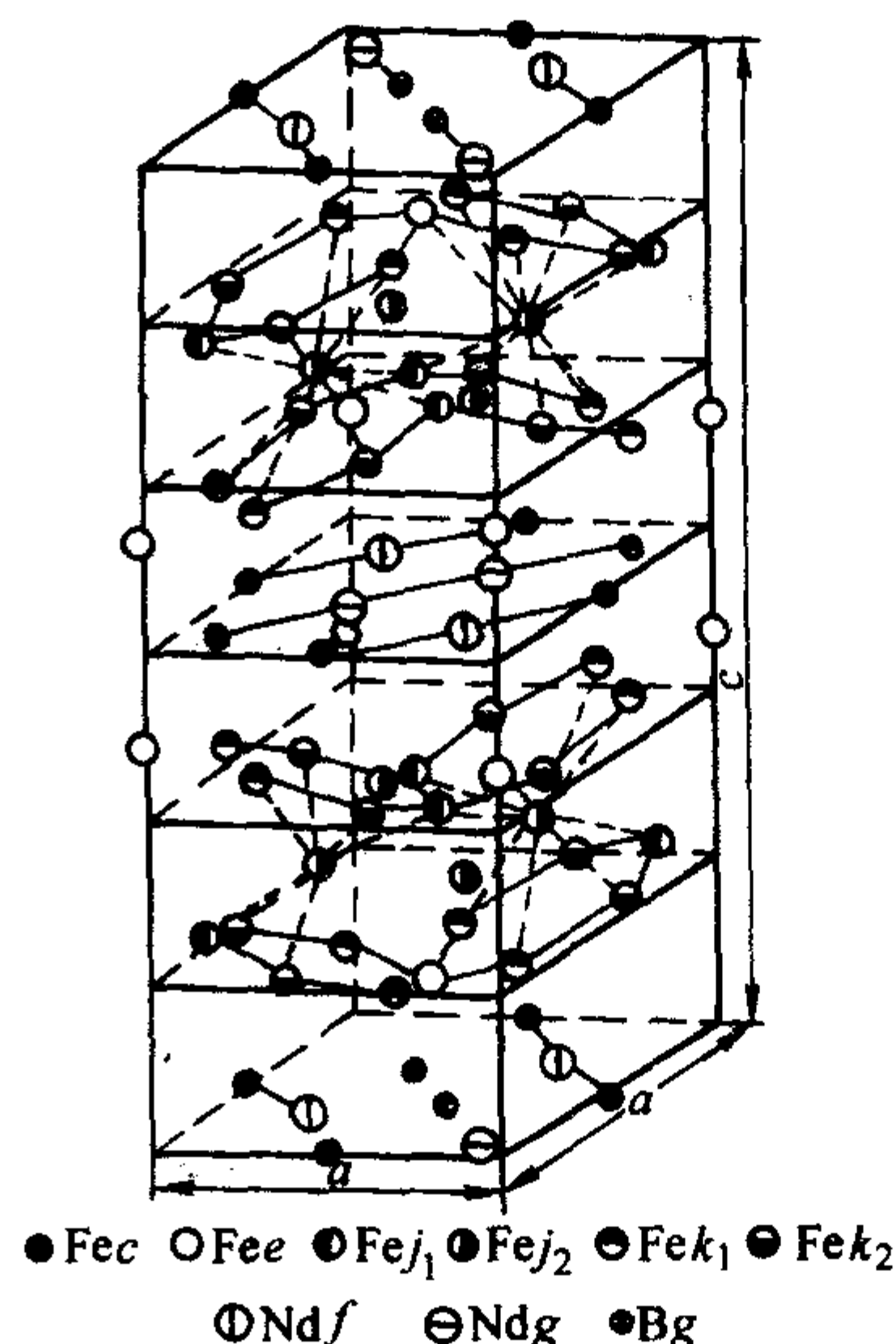


图 12.1-14  $\text{CaCu}_5$  型晶体结构图 ( $\text{RCO}_5$ )图 12.1-15  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  型晶体结构图 ( $\text{R}_2\text{Co}_{17}$ ,  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$ )

$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  型晶体结构与  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  型晶体结构相似，它们是同素异晶体。 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  型结构属于菱方晶系，如图 12.1-16 所示。其中 Th (R) 占据 c 晶位，Zn (Co, Fe) 占据 d、f、h 和 c 晶位。一个单胞内含三个  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  分子式单位，共有 57 个原子。

图 12.1-16  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  型晶体结构图 ( $\text{R}_2\text{Co}_{17}$ ,  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$ )

稀土铁硼合金系中的  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  化合物的晶体结构如图 12.1-17 所示。所有的稀土元素均可形成  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  化合物。其晶体结构属于四方晶系。其中，R 占据 f 和 g 晶位，B 占据 g 晶位，Fe 占据 c、e、j<sub>1</sub>、j<sub>2</sub>、k<sub>1</sub> 和 k<sub>2</sub> 六种晶位。每个单胞含 4 个  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  分子式单位，有 68 个原子。

图 12.1-17  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  型晶体结构图

### 1.5.2 $\text{RCO}_5$ 、 $\text{R}_2\text{Co}_{17}$ 、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物的内禀磁性能

为了获得高性能的稀土永磁材料，作为其基相的稀土金属间化合物需要具有高的饱和磁化强度、高的居里温度和高的各向异性场。某些稀土与钴、铁的化合物具备了这三个基本条件，表 12.1-2 示出了  $\text{RCO}_5$ 、 $\text{R}_2\text{Co}_{17}$  和  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  化合物的  $J_s$ 、 $T_c$  和  $H_A$ 。

在上述的三种主要稀土金属间化合物中， $\text{R}_2\text{Co}_{17}$  的  $J_s$  值高于  $\text{RCO}_5$ ，而  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  的  $J_s$  最高。而在同一类型的化合物中，轻稀土与钴或铁化合的  $J_s$  值比重稀土与钴或铁化合的  $J_s$  值要高。这是因为稀土原子与钴或铁原子磁矩的耦合方式不同所致。轻稀土与钴或铁的化合物两种原子磁矩呈铁磁性耦合，而重稀土与钴或铁的化合物两种原子磁矩呈亚铁磁性耦合。在轻稀土与钴或铁的化合物中，当 R 为 Pr、Nd、Sm 时，呈现出相当高的  $J_s$  值，比同类型的其他稀土化合物的  $J_s$  高。

三种稀土金属间化合物的居里温度最高的是  $\text{R}_2\text{Co}_{17}$ ，处于 1 073 ~ 1 213 K 之间。 $\text{RCO}_5$  也具有相当高的居里温度，除  $\text{LaCo}_5$ 、 $\text{CeCo}_5$  外均高于 873 K。 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  的居里温度则比较低，一般处于 573 K 左右。 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  的居里温度最低，只有 424 K。居里温度最高的是  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ，为 661 K。

绝大部分  $\text{RCO}_5$  化合物呈现易 c 轴各向异性并具有高的  $H_A$  值。 $\text{SmCo}_5$  具有最高的各向异性场， $H_A = 20\,000 \sim 35\,200$  kA/m， $\text{NdCo}_5$  在  $\text{RCO}_5$  化合物中具有最高的  $J_s$ ，较高的  $T_c$ ，但  $H_A$  值太低并且在低于 300 K 时呈现易基面各向异性，不能成为永磁材料的候选者。而在  $\text{R}_2\text{Co}_{17}$  化合物中，只有  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 、 $\text{Er}_2\text{Co}_{17}$  和  $\text{Tm}_2\text{Co}_{17}$  为易 c 轴各向异性。其中  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  具有最高的各向异性场， $H_A = 8\,000$  kA/m，远低于  $\text{SmCo}_5$  化合物的  $H_A$ 。大部分  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  化合物具有易 c 轴各向异性。其中 R 为 Pr、Nd 的  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  和  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  具有较高的  $H_A$ ，分别为 6 000 kA/m 和 5 840 kA/m，在这类化合物中  $\text{Tb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  各向异性场最高， $H_A = 17\,600$  kA/m，其次为  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ， $H_A = 12\,000$  kA/m。

某些  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  化合物也具有较高的  $J_s$ ，但居里温度太低，最高的  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$  也只有 477 K，而且所有的  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  化合物，无一例外均呈现易基面各向异性。然而，由  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  和  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  两种化合物组成的复合化合物  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$ ，在  $x < 0.7$



表 12.1-2  $\text{RCO}_5$ 、 $\text{R}_2\text{Co}_{17}$ 和  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  化合物的内禀磁性能（室温）

| 稀土元素            | $\text{RCO}_5$ |                |                                   | $\text{R}_2\text{Co}_{17}$ |                |                                   | $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ |                |                                   |
|-----------------|----------------|----------------|-----------------------------------|----------------------------|----------------|-----------------------------------|------------------------------------|----------------|-----------------------------------|
|                 | $J_s/\text{T}$ | $T_c/\text{K}$ | $H_A/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ | $J_s/\text{T}$             | $T_c/\text{K}$ | $H_A/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ | $J_s/\text{T}$                     | $T_c/\text{K}$ | $H_A/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ |
| Y               | 1.06           | 903            | 10 400                            | 1.25                       | 1 213          | 易基面                               | 1.41                               | 565            | 2 080                             |
| La              | 0.91           | 840            | 14 000                            | —                          | —              | —                                 | 1.38                               | 530            | 1 600                             |
| Ce              | 0.77           | 653            | 16 800                            | 1.15                       | 1 073          | 易基面                               | 1.17                               | 424            | 2 080                             |
| Pr              | 1.20           | 893            | 13 600                            | 1.38                       | 1 163          | 易基面                               | 1.56                               | 565            | 6 000                             |
| Nd              | 1.22           | 910            | 400 <sup>①</sup>                  | 1.39                       | 1 173          | 易基面                               | 1.60                               | 585            | 5 840                             |
| Sm              | 1.14           | 1 000          | 20 000 ~ 35 200                   | 1.25                       | 1 193          | 8 000                             | 1.52                               | 616            | 易基面                               |
| Gd              | 0.36           | 1 013          | 21 600                            | 0.74                       | 1 023          | 易基面                               | 0.89                               | 661            | 1 920                             |
| Tb              | 0.24           | 987            | 易基面                               | 0.68                       | 1 193          | 易基面                               | 0.70                               | 620            | 17 600                            |
| Dy              | 0.44           | 998            | 2 000                             | 0.70                       | 1 183          | 易基面                               | 0.71                               | 598            | 12 000                            |
| Ho              | 0.61           | 1 036          | 10 800                            | 0.82                       | 1 193          | 易基面                               | 0.81                               | 573            | 6 000                             |
| Er              | 0.73           | 1 066          | 8 000                             | 0.90                       | 1 193          | 1 440                             | 0.90                               | 554            | 易基面                               |
| Tm              | —              | —              | —                                 | 1.13                       | 1 185          | 1 440                             | 1.15                               | 541            | 易基面                               |
| Yb              | —              | —              | —                                 | —                          | —              | —                                 | 1.20                               | 524            | —                                 |
| Lu              | —              | —              | —                                 | —                          | —              | —                                 | 1.17                               | 535            | 2 080                             |
| MM <sup>②</sup> | 0.90           | 768            | 14 400                            | —                          | —              | —                                 | —                                  | —              | —                                 |

① <300 K 为易基面各向异性。  
② MM 指混合稀土，通常是指富 Ce 的混合稀土。

时，饱和磁化强度随 Fe 含量的增加而提高，但居里温度和  
各向异性场降低，在  $x=0\sim0.5$  范围内仍呈现易  $c$  轴各向  
异性。如果 Fe 含量适当，可以使三个内禀磁参量得到良好的  
配合。例如成分为  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_{17}$  化合物在室温下， $J_s=$   
 $1.45\text{ T}$ ， $H_A=4\,160\text{ kA/m}$ ， $T_c=1\,113\text{ K}$ 。

综上所述不难看出，某些  $\text{RCO}_5$  化合物（特别是  $\text{SmCo}_5$ ，  
 $\text{PrCo}_5$ ）， $\text{R}_2\text{Co}_{17}$  化合物（ $\text{Sm}_2(\text{Co},\text{Fe})_{17}$ ）以及  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  化  
合物（ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ， $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ）具有良好的内禀磁性能，已经具备  
了获得高性能永磁材料的条件，成为发展稀土永磁材料的重要  
稀土金属间化合物。在以后的讨论中可以看到，某些化合  
物，例如  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 、 $\text{Nd}(\text{Fe},\text{M})_{12}$  等通过气-固相反应加入氮  
原子形成  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 、 $\text{Nd}(\text{Fe},\text{M})_{12}\text{N}_x$  间隙型化合物，也可  
以获得良好的内禀磁性能，可望发展成新型稀土铁系永磁材  
料。当然，作为工业用永磁材料，除了具有良好的内禀磁性能  
外，还要考虑是否可以稳定地生产，原材料是否丰富及价格  
是否便宜等诸多因素。

2 烧结稀土永磁材料

烧结稀土永磁材料是指用粉末冶金烧结工艺制备的稀土  
永磁材料。用这种方法制备的稀土永磁材料具有致密度高、  
磁性能好、在工业上易于实施等特点，因此在工业上得到了  
广泛的应用。目前大部分稀土永磁材料的商用产品都是采用  
烧结法生产的。烧结稀土永磁材料包括 1:5 型稀土钴永磁材  
料、2:17 型稀土钴永磁材料和 Nd-Fe-B 系永磁材料三大类。  
这三类烧结稀土永磁材料在制备工艺上虽有某些差异，但其  
制备工艺流程却基本相同，图 12.1-18 示出了这种材料的传统  
制备工艺流程。应当特别指出的是，在整个制备过程中，  
尽量避免氧化是获得具有理想性能烧结永磁体的一个控制性  
因素。

制备烧结稀土永磁材料的传统方法是首先将配制好的原  
材料进行真空熔炼。浇注温度随合金的熔点而异，一般不超  
过熔点  $200^\circ\text{C}$ ，熔炼后浇注于水冷铜模中，以便使合金液迅

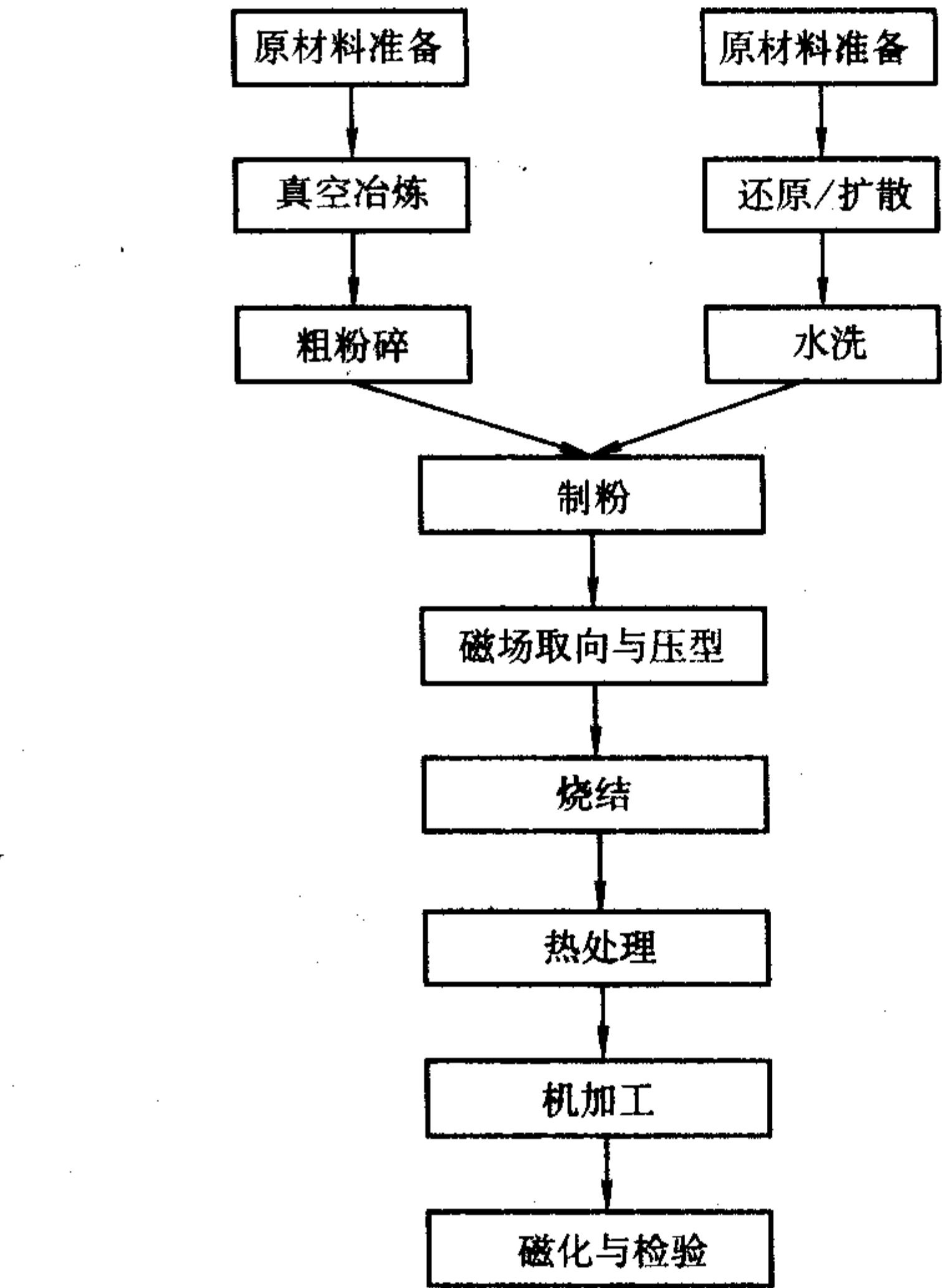
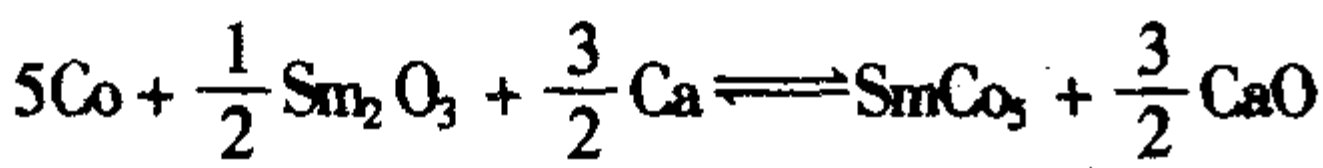


图 12.1-18 稀土永磁材料的传统制备工艺流程

速凝固，防止偏析，确保成分均匀。此外，也可采用还原/  
扩散法来制备稀土永磁合金。其基本原理是用钙（Ca）还原  
稀土氧化物，使之成为纯稀土金属，再通过稀土金属与钴、  
铁之类的原子相互扩散，来直接得到稀土永磁合金粉末。由  
于这种方法以稀土氧化物作原材料，因此节省了工艺环节，  
降低了制作成本。还原/扩散法所用的金属为粉末，Ca 呈颗  
粒状。以制取  $\text{SmCo}_5$  合金为例，其反应平衡式可写为





将铸锭经粗粉碎或将还原/扩散法制备的粉末经水洗后制成细粉。制粉通常采用在保护介质中球磨或采用气流磨来进行。磁粉应为单晶体，尺寸均匀，呈球形，表面光滑缺陷少。稀土钴粉末一般控制在 5~10 μm，Nd-Fe-B 粉末一般控制在 3~5 μm。

制备各向异性永磁体需要在不小于 1 200 kA/m 的磁场中使磁性相 c 轴沿磁场方向取向，然后进行压制。制备烧结稀土永磁材料的压制方式主要有压力与取向磁场方向平行的平行模压；压力与取向磁场方向垂直的垂直模压；或在小压力垂直模压后，再进行等静压来提高压坯的密度。从减少破坏永磁体取向度 ( $f = J_r/J_s$ ) 的角度来看，采用等静压的效果最好，垂直模压的效果次之，而平行模压的效果较差。良好的取向度有助于永磁体获得更高的剩磁  $B_r$ ，从而获得更高的  $(BH)_{\max}$ 。一般，压制时的最终压力控制在 200~400 MPa。

压制好的压坯需在真空或保护气氛下进行烧结和必要的

热处理。烧结和热处理对稀土永磁体的最终密度和磁性能具有重要影响。这三大类稀土永磁材料的具体烧结和热处理工艺有所不同。相关的工艺在介绍各类材料时分别加以讨论。

2.1 1:5 型稀土钴永磁材料

2.1.1 材料的种类

1:5 型稀土永磁材料是以  $\text{RCO}_5$  化合物为基的永磁材料。按其相结构可以将这类永磁材料分为单相的  $\text{RCO}_5$  永磁材料和多相的沉淀硬化型  $\text{R}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe})_{5-6}$  永磁材料。按化学成分可以将其分为  $\text{SmCo}_5$ 、 $\text{PrCo}_5$ 、 $(\text{Sm}, \text{Pr})\text{Co}_5$ 、 $(\text{Sm}, \text{MM})\text{Co}_5$ 、 $(\text{Sm}, \text{HR})\text{Co}_5$ 、 $\text{MMCo}_5$ 、 $\text{Ce}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe})_5$  等永磁材料。按磁性能可以将其分为低矫顽力、高矫顽力和低磁感温度系数永磁体。表 12.1-3 给出了国家标准 (GB/T 4180—2000) 中规定的 1:5 型烧结稀土钴永磁材料的牌号及磁性能。下面仅就表中所示的几种重要的商用永磁材料以及具有低磁感温度系数的  $(\text{Sm}, \text{HR})\text{Co}_5$  永磁材料分别加以介绍。

表 12.1-3 1:5 型烧结稀土钴永磁材料的磁性能 (GB/T 4180—2000)

| 品种         | 材料牌号        | 最大磁能积                                     | 剩磁              | 矫顽力                                  |                                      | 温度系数                    |                         | 回复磁导率              | 典型化合物  |
|------------|-------------|---|-----------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------|--|
|            |             | $(BH)_{\max}/\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ | $B_r/\text{mT}$ | $H_{cb}/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ | $H_{cj}/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ | $\alpha_{Br}$           | $\alpha_{H_g}$          | $\mu_{\text{rec}}$ |  |
|            |             | 范围  | 最小值             | 最小值                                  | 最小值                                  | $/10^{-2}\text{K}^{-1}$ | $/10^{-2}\text{K}^{-1}$ |                    |  |
| 低 $H_{cj}$ | XGS 80/36   | 65 ~ 90                                   | 600             | 320                                  | 360                                  | - 0.09                  | —                       | 1.10               | $\text{Ce}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe})_5$           |
|            | XGS 100/80  | 80 ~ 120                                  | 650             | 500                                  | 800                                  | —                       | —                       | —                  | $\text{MMCo}_5$  |
|            | XGS 135/96  | 120 ~ 150                                 | 770             | 590                                  | 960                                  | - 0.05                  | - 0.3                   | 1.05               | $\text{SmCo}_5$  |
|            | XGS 165/80  | 150 ~ 180                                 | 900             | 640                                  | 800                                  | - 0.05                  | - 0.3                   | 1.05               | $(\text{Sm}, \text{Pr})\text{Co}_5$                      |
| 高 $H_{cj}$ | XGS 135/120 | 120 ~ 150                                 | 770             | 590                                  | 1 200                                | - 0.05                  | - 0.3                   | 1.05               | $\text{SmCo}_5$ 或<br>$(\text{Sm}, \text{Pr})\text{Co}_5$ |
|            | XGS 135/160 | 120 ~ 150                                 | 770             | 590                                  | 1 600                                |                         |                         |                    |  |
|            | XGS 165/120 | 150 ~ 180                                 | 880             | 640                                  | 1 200                                |                         |                         |                    |  |
|            | XGS 165/145 | 150 ~ 180                                 | 880             | 640                                  | 1 450                                |                         |                         |                    |  |

注：1.  $\alpha_{Br}$ 、 $\alpha_{Hc}$  的测量温度范围从 273~373 K，但不妨碍这些材料在此温度范围以外应用。

2. 供方可提供其他补充牌号的材料，如  $H_{cj}$  更高的稀土钴永磁材料。

2.1.2  $\text{SmCo}_5$  永磁材料

在 1:5 型稀土永磁材料中， $\text{SmCo}_5$  是具有良好的永磁性能、应用最广泛的永磁材料，因此，在这类永磁材料中占有相当重要的地位。

正确控制合金成分对获得高性能  $\text{SmCo}_5$  永磁体是至关重要的。按化合物分子式计算， $\text{SmCo}_5$  的成分为 16.7% Sm (摩尔分数)，83.3% Co (摩尔分数)；其质量分数为 33.8% Sm，66.2% Co。然而在制备烧结永磁体时，按化学计量来配制  $\text{SmCo}_5$  合金，并不能获得优异的磁性能，只有合金中的 Sm 含量是超化学计量时，才可获得高性能的  $\text{SmCo}_5$  永磁体。图 12.1-19 示出了在扣除了氧消耗掉的那部分 Sm 后，烧结永磁体的有效 Sm 含量与磁性能的关系。可以看到，当有效 Sm 含量从亚化学计量改变到超化学计量时，矫顽力和最大磁能积都明显增加。如果将图 12.1-19 和  $\text{Sm-Co}$  二元合金相图 (图 12.1-20) 加以对照，那么不难发现，当有效 Sm 含量控制在相图中表明的  $\text{SmCo}_5$  和  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  相边界 (16.8 原子% Sm) 时，出现矫顽力和最大磁能积的峰值，而后随有效 Sm 含量的进一步增加而下降。有效 Sm 含量与烧结永磁体体积收缩率之间也有密切的关系，产生最大收缩的有效成分也处于  $\text{SmCo}_5$  与  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  的相边界处。这表明，在  $\text{SmCo}_5$  永磁体获得高的烧结密度的同时可获得高的矫顽力和最大磁能积。在制备  $\text{SmCo}_5$  永磁体时，可以采用 Sm 含量高于  $\text{SmCo}_5$  化学计量成分的单一合金，制成细粉并压制成形后进行固相烧结，也

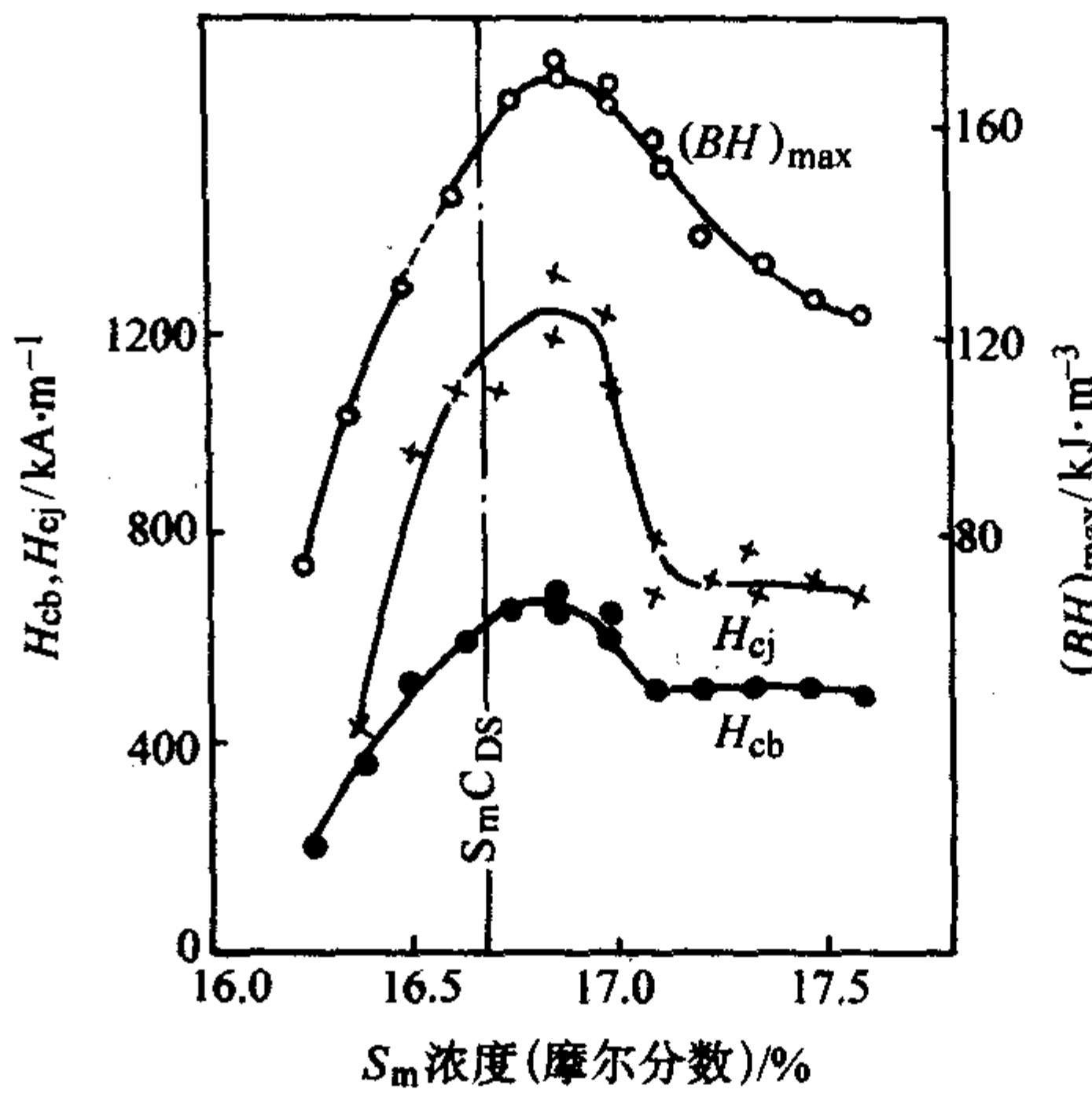


图 12.1-19 烧结  $\text{SmCo}_5$  永磁体的有效 Sm 含量与磁性能的关系

可以采用以  $\text{SmCo}_5$  化学计量成分的合金为基相合金，以 60% Sm (质量分数)、40% Co (质量分数) 的合金为液相合金，将两种粉末混合并压制成形后进行液相烧结。不论是采用固相烧结，还是采用液相烧结，其最佳的名义成分均大体为 37 质量% Sm，其余为 Co。获得最佳名义成分的实验结果可能稍有差异，这主要应归因于制作过程中造成的氧含量不同所致。质量分数为 1% 的氧要与 6% 的 Sm 相结合形成



$\text{Sm}_2\text{O}_3$ ，因此对于氧含量较高的永磁体，为获得最佳磁性能则需要名义成分的 Sm 含量较高。

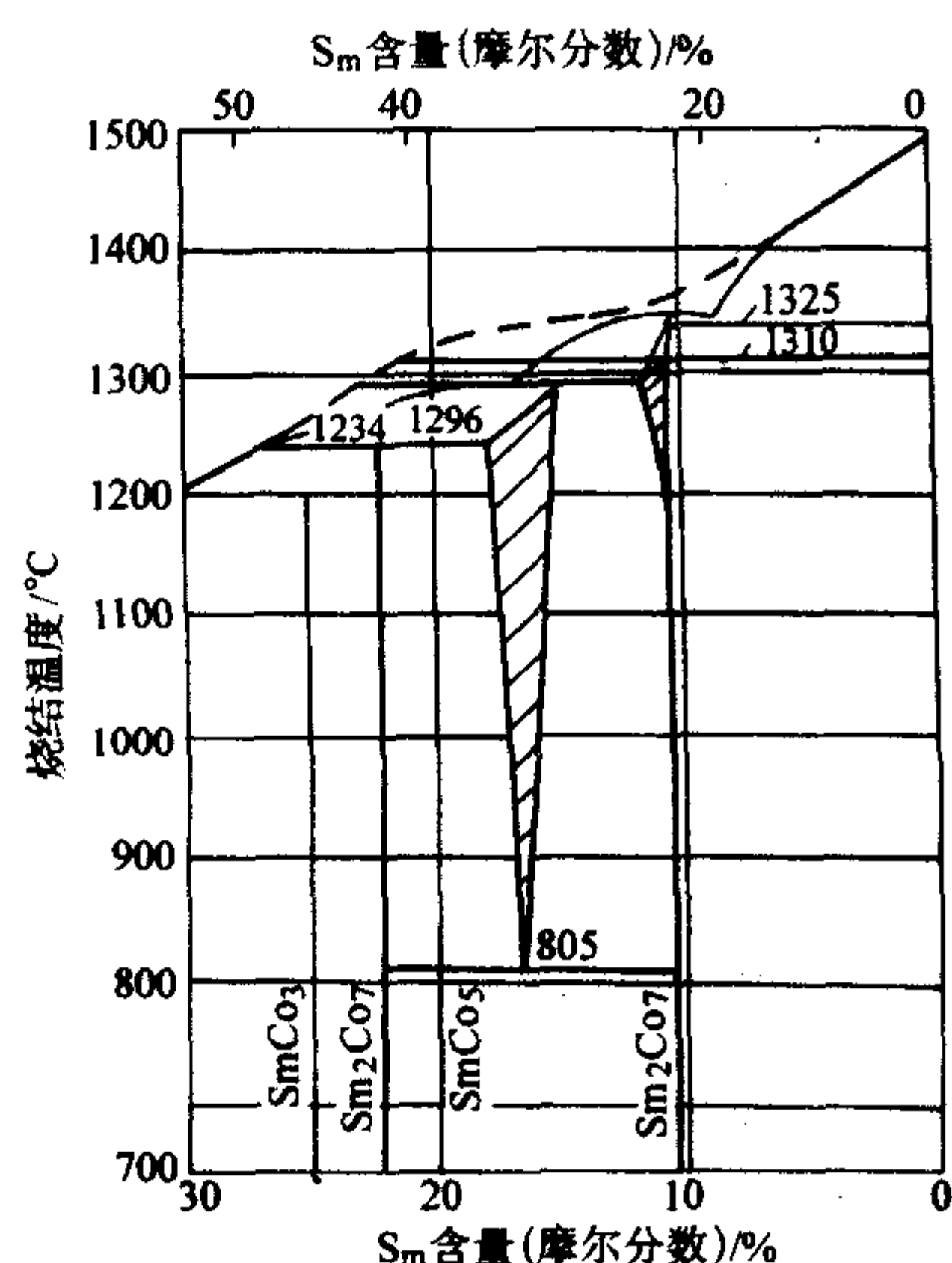


图 12.1-20 Sm-Co 二元系相图

烧结温度对磁性能的影响示于图 12.1-21。一般说来，在烧结时间恒定的情况下，在一定的温度区间内，随着烧结温度的提高，永磁体的密度增加，因而  $B_r$  有所提高。但烧结温度过高，则导致  $H_j$  的明显下降，从而引起  $H_{cb}$ 、 $(BH)_{\max}$  的降低。因此烧结温度应根据磁性能的变化加以综合考虑。SmCo<sub>5</sub> 永磁体的烧结温度通常可选择在 1120 ~ 1160℃，烧结时间为 1 h 左右。

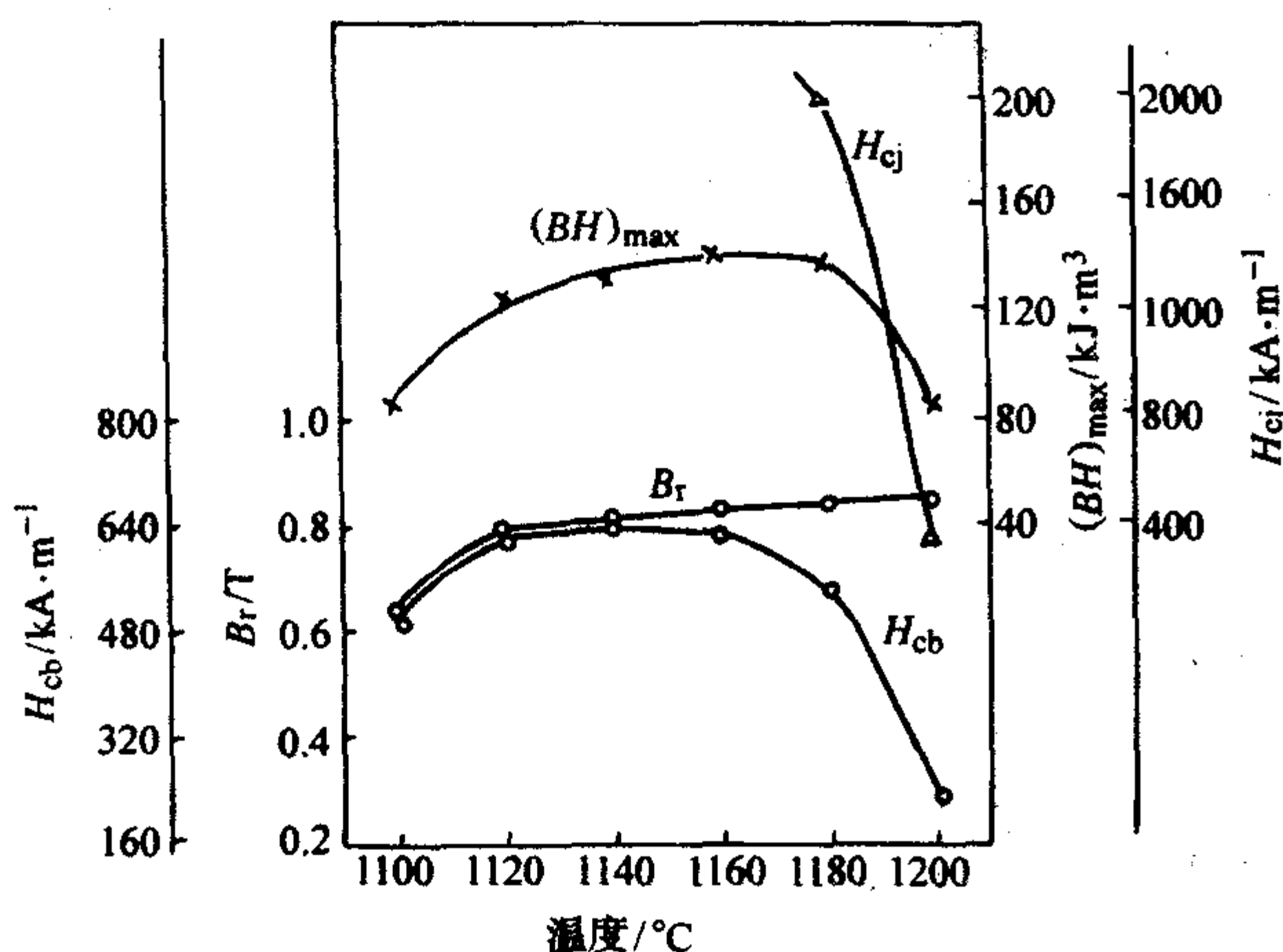


图 12.1-21 烧结温度对 SmCo<sub>5</sub> 永磁体磁性能的影响

SmCo<sub>5</sub> 永磁体烧结后需进行所谓的后烧结热处理。图 12.1-22 示出 SmCo<sub>5</sub> 永磁体的烧结及后烧结热处理工艺示意图。图中  $T_{\text{烧}}$  和  $\tau_{\text{烧}}$  分别表示烧结温度和烧结时间； $T_{\text{后}}$  和  $\tau_{\text{后}}$  分别表示后烧结温度和后烧结时间； $V_1$  表示从  $T_{\text{烧}}$  到  $T_{\text{后}}$  的冷却速度， $V_2$  表示从  $T_{\text{后}}$  到室温的冷却速度。后烧结热处理的参数  $T_{\text{后}}$ 、 $\tau_{\text{后}}$ 、 $V_1$ 、 $V_2$  对剩磁  $B_r$  的影响不大，而对矫顽力  $H_j$  则产生重大影响，进而使  $(BH)_{\max}$  发生较大改变。表 12.1-4 给出了某些后烧结热处理工艺参数对名义成分为 37.2% Sm、62.8% Co (质量分数) 的合金、在 1353 kA/m 磁场中取向，在约 600 MPa 的压力下等静压并于 1120℃ 烧结 1 h 后烧结永磁体磁性能的影响。从表中给出的数据可见，

上述成分的合金在烧结后，以 0.7℃/min 的速度冷却至 900℃、保温 10 h，然后以 150℃/min 的速度冷却至室温的永磁体可获得较好的磁性能。在比较表 12.1-4 中给出的热处理工艺和磁性能的关系后可以认为，由  $T_{\text{烧}}$  到  $T_{\text{后}}$  的冷却速度  $v_1$  应尽可能慢些，在后烧结温度  $T_{\text{后}} = 900^\circ\text{C}$  保持一定时间，由  $T_{\text{后}}$  到室温的冷却速度  $v_2$  要快些，这样的工艺配合才可望使烧结 SmCo<sub>5</sub> 永磁体获得高的磁性能。在实验室中采用了类似的工艺制取了  $H_j = 3\,024.8\text{ kA/m}$  的高矫顽力 SmCo<sub>5</sub> 永磁体，其  $B_r = 1.0\text{ T}$ ， $H_{cb} = 788.0\text{ kA/m}$ ， $(BH)_{\max} = 195.8\text{ kJ/m}^3$ 。

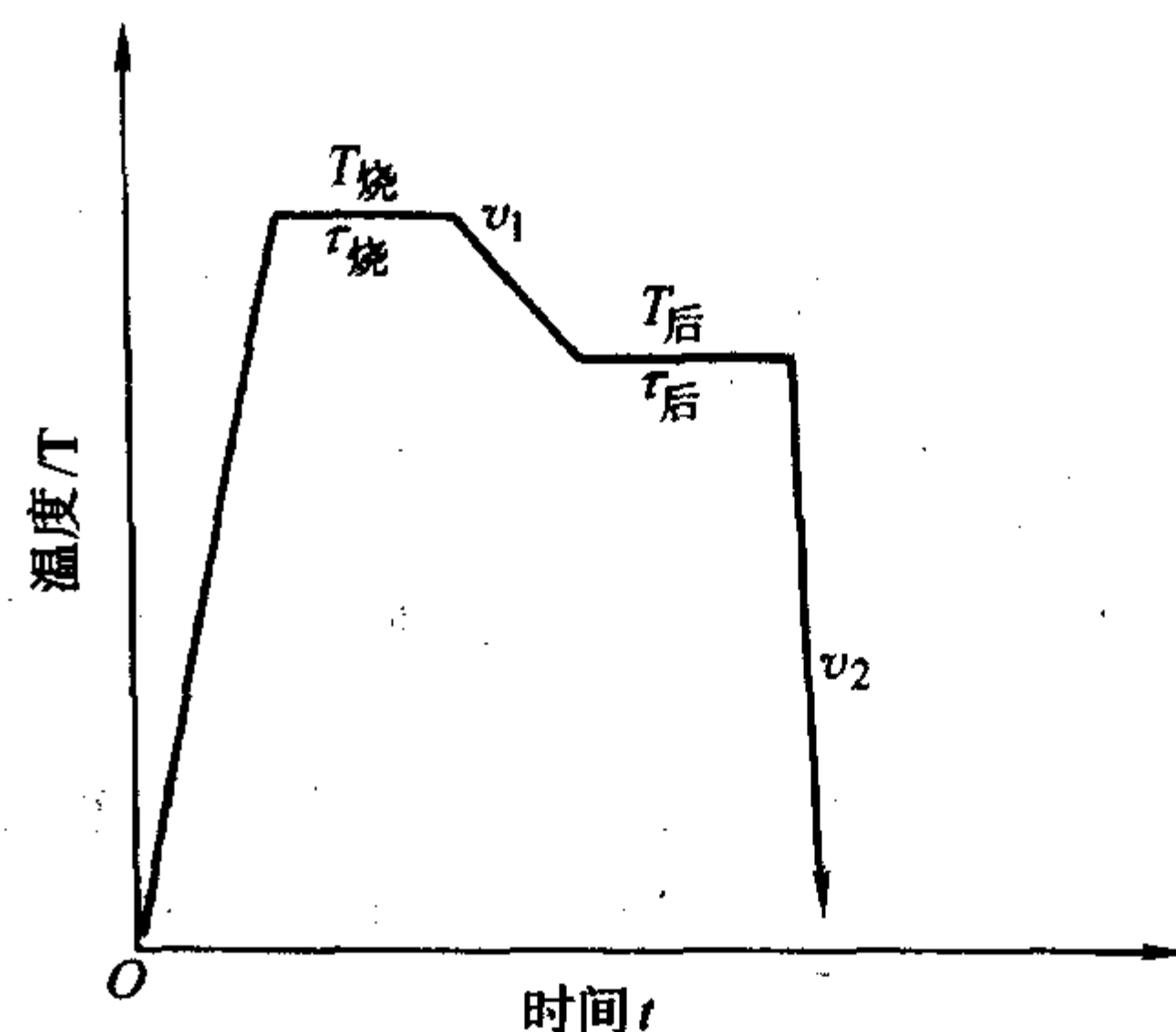


图 12.1-22 SmCo<sub>5</sub> 永磁体烧结及后烧结热处理工艺示意图

SmCo<sub>5</sub> 永磁体在 500 ~ 800℃ 的范围内缓慢冷却或回火将导致矫顽力  $H_j$  大幅度降低，尤其是在 750℃ 回火后，矫顽力  $H_j$  出现最低值。这种现象称为 750℃ 回火效应。经过这种处理后，如果再于 900℃ 左右加热，然后快速冷却，矫顽力  $H_j$  可以部分或全部回复。这就表明了  $T_{\text{后}}$  保温后需要进行快冷的原因。从理论方面如何解释这种现象尚无一致的看法。不过，较为普遍的看法是在上述温度范围内缓慢冷却或回火导致 SmCo<sub>5</sub> 产生了共析分解。从图 12.1-20 可知，在 800℃ 以下，SmCo<sub>5</sub> 相将共析分解为 Sm<sub>2</sub>Co<sub>7</sub> 相和 Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> 相。这两个相的磁晶各向异性比 SmCo<sub>5</sub> 相要低，它们的出现有可能成为反磁化畴的形核中心，从而导致矫顽力  $H_j$  的下降。而有些人则认为，在 700 ~ 800℃ 回火造成 SmCo<sub>5</sub> 永磁体矫顽力的降低源于 Sm<sub>2</sub>Co<sub>7</sub> 相的析出。另一种可能的解释是，在这一过程中 SmCo<sub>5</sub> 合金产生了不稳态 (spinodal) 分解，从而产生了 Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> 相和 Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> 相。总之，上述几种看法都与其他相的析出有关。而有另一种看法则是基于相图中 SmCo<sub>5</sub> 相在高、低温时均匀区宽窄不同，认为在 700 ~ 750℃ 短时间 (如 730℃，< 250 min) 加热时 SmCo<sub>5</sub> 相形成了不均匀固溶体。在 Sm 原子或 Co 原子富集区各向异性较低，可成为反磁化畴的形核中心。综上所述可以认为，在上述温度范围缓冷或回火将会使 SmCo<sub>5</sub> 合金产生了结构上的一些变化，从而形成了某些各向异性较低的区域，这些区域有助于反磁化畴的形核，从而引起矫顽力的降低。

### 2.1.3 (Sm、Pr) Co<sub>5</sub> 永磁材料

在 RCo<sub>5</sub> 化合物中，除 NaCo<sub>5</sub> 化合物外，PrCo<sub>5</sub> 化合物具有最高的  $J_s$  (1.2 T)，其理论磁能积可达 286.6 kJ/m<sup>3</sup>。 $H_A$  为 13 600 kA/m，此值虽比 SmCo<sub>5</sub> 化合物低，但作为  $H_j$  的理论值也足够高了。另外，其居里温度与 SmCo<sub>5</sub> 化合物也相差不多。如此高的内禀磁性能，再加上 Pr 的储量比较丰富，对于开发其作为永磁材料无疑是颇具吸引力的。尽管实验室也研制出了高性能的烧结 PrCo<sub>5</sub> 永磁体，但在制备这种永磁体时却难以避免 Pr<sub>2</sub>Co<sub>19</sub> 相或 Pr<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> 相的析出。为解决这一



表 12.1-4 后烧结热处理工艺参数对 SmCo<sub>5</sub> 永磁体磁性能的影响

| 合金成分/% <sup>①</sup> |      | 烧结和热处理工艺  | 磁性能     |                          |                          |                              |
|---------------------|------|---|---------|--------------------------|--------------------------|------------------------------|
| Sm                  | Co   |   | $B_r/T$ | $H_{cb}/kA \cdot m^{-1}$ | $H_{cj}/kA \cdot m^{-1}$ | $(BH)_{max}/kJ \cdot m^{-3}$ |
| 37.2                | 62.8 | 1 120℃, 1 h; 以 150℃/min 的速度冷却至室温                                  | 0.94    | 374.1                    | 636.8                    | 91.5                         |
| 37.2                | 62.8 | 1 120℃, 1 h; 以 0.7℃/min 的速度冷却至 900℃; 以 150℃/min 的速度冷却至室温          | 0.93    | 557.2                    | 1 273.6                  | 127.4                        |
| 37.2                | 62.8 | 1 120℃, 1 h; 以 0.7℃/min 的速度冷却至 900℃; 处理 10 h; 以 150℃/min 的速度冷却至室温 | 0.95    | 636.8                    | 1 592                    | 163.2                        |
| 37.2                | 62.8 | 1 120℃, 1 h; 以 5.7℃/min 的速度冷却至 900℃; 以 150℃/min 的速度冷却至室温          | 0.96    | 533.3                    | 1 194                    | 123.4                        |
| 37.2                | 62.8 | 1 120℃, 1 h; 以 3℃/min 的速度冷却至 900℃; 以 150℃/min 的速度冷却至室温            | 0.94    | 517.4                    | 1 114.4                  | 119.4                        |

① 均指质量分数。

问题, 制作时工艺条件要求相当苛刻, 因而未能投入工业生产。

考虑到 SmCo<sub>5</sub> 和 PrCo<sub>5</sub> 化合物在内禀磁性能上各自的特点, 另外, 由于 SmCo<sub>5</sub> 永磁体在制备上较易于实施, 而 Pr 在资源上又具有一定优势, 因此用 Pr 取代部分 Sm 有望制备出既有较高的磁性, 又有较低成本的 (Sm, Pr) Co<sub>5</sub> 永磁材料。

实验发现, 以适量的 60% Sm、40% Co (质量分数) 液相合金分别加入到成分为 SmCo<sub>5</sub>、(Sm<sub>0.5</sub>Pr<sub>0.5</sub>) Co<sub>5</sub>、PrCo<sub>5</sub> 基相合金后制备的三种永磁体中, (Sm<sub>0.5</sub>Pr<sub>0.5</sub>) Co<sub>5</sub> 永磁体获得了最高的  $(BH)_{max}$  和  $H_{cb}$  值。对于不加入液相合金的成分为 (Sm<sub>0.5</sub>Pr<sub>0.5</sub>) Co<sub>5</sub> 的烧结永磁体, 其磁性能很低, 仅为  $B_r = 0.89 T$ ,  $H_{cb} = 123.4 kA/m$ ,  $(BH)_{max} = 43.0 kJ/m^3$ 。在成分为 (Sm<sub>0.5</sub>Pr<sub>0.5</sub>) Co<sub>5</sub> 的基相合金中, 加入一定量的 60% (质量分数) Sm, 40% (质量分数) Co 液相合金后, 经 1 100℃ 烧结 30 min 所制备的烧结永磁体的磁性能示于图 12.1-23。随着液相加入量的不同, 使得烧结永磁体的名义成分发生了变化。在加入液相后, 当名义成分为 Sm + Pr = 37% (质量分数), Co = 63% (质量分数) 时制备的永磁体获得了最佳磁性能:  $B_r = 0.89 T$ ,  $H_{cb} = 700.5 kA/m$ ,  $H_{cj} = 1 154.2 kA/m$ ,  $(BH)_{max} = 199.2 kJ/m^3$ 。如果采用等静压技术压制, 再经过烧结, 可以制取  $(BH)_{max} = 199 kJ/m^3$  的 (Sm<sub>0.5</sub>Pr<sub>0.5</sub>) Co<sub>5</sub> 永磁体。

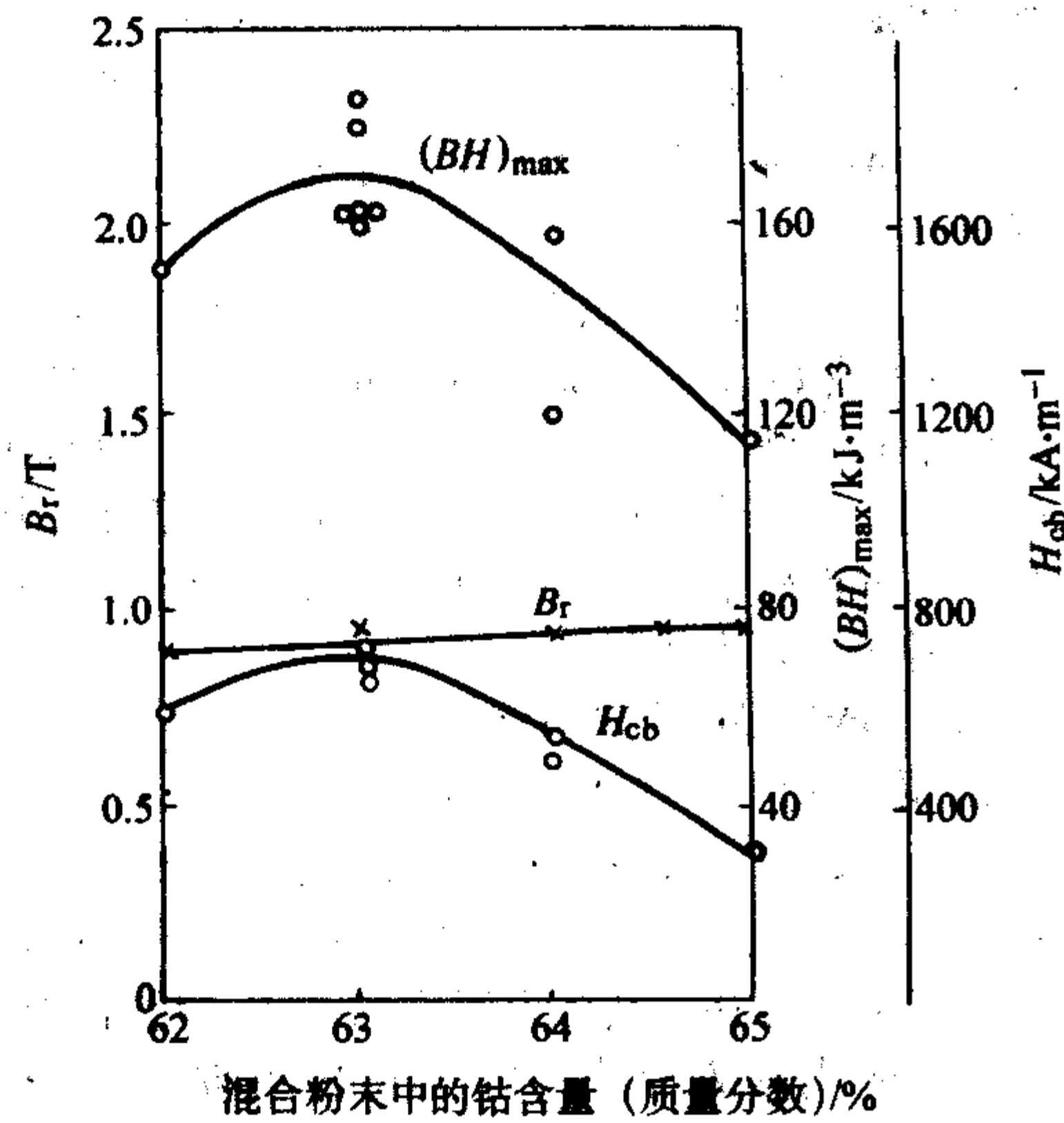


图 12.1-23 在加入液相后名义成分的 Co 含量对 (Sm<sub>0.5</sub>Pr<sub>0.5</sub>) Co<sub>5</sub> 永磁体磁性能的影响

用更高的 Pr 取代 Sm 来制备 (Pr, Sm) Co<sub>5</sub> 永磁体时, Pr、Sm 含量对 63% (质量分数) Co 永磁体磁性能的影响示于表 12.1-5。可见, 磁性能对 Pr、Sm 比例的变化比较敏感, 随 Pr 含量的增加, Sm 含量的降低, 矫顽力  $H_{cj}$  下降, 但成分为 20.7% Pr-16.3% Sm 以及 20.7% Pr-15.8% Sm (质量分数) 的 (Sm, Pr) Co<sub>5</sub> 永磁体仍可望获得较高的  $H_{cj}$  和  $(BH)_{max}$ 。在低取向场和模压的条件下  $(BH)_{max}$  可达  $154.4 kJ/m^3$ , 若采用高取向场和等静压压制, 烧结永磁体的  $(BH)_{max}$  可达  $179.9 kJ/m^3$ 。由实验室制备的上述成分附近的 (Sm, Pr) Co<sub>5</sub> 的最高磁性能为  $B_r = 1.04 T$ ,  $H_{cb} = 786.4 kA/m$ ,  $H_{cj} = 1 297.5 kA/m$ ,  $(BH)_{max} = 214.9 kJ/m^3$ 。

为了获得高性能烧结 (Sm, Pr) Co<sub>5</sub> 永磁体, 在烧结时, 其烧结温度的控制范围通常比 SmCo<sub>5</sub> 永磁体要窄。Pr 含量越高, 这种倾向越明显。图 12.1-24 示出了烧结温度对合金成分为 21.3% Pr, 18.5% Sm, 62.9% Co (质量分数) 的 (Sm, Pr) Co<sub>5</sub> 永磁体退磁曲线的影响。在烧结时, 烧结温度的较小变动就会使永磁体的退磁曲线出现明显的变化。这就要求在制备 (Sm, Pr) Co<sub>5</sub> 永磁体, 尤其是 Pr 含量较高的永磁体时, 必须严格地控制烧结温度。

(Sm, Pr) Co<sub>5</sub> 永磁体烧结后的热处理工艺随 Pr、Sm 比例的不同而有所变化。对于以 (Sm<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>) Co<sub>5</sub> 合金为基相, 以 60% (质量分数) Sm, 40% (质量分数) Co 合金为液相, 在基相合金中加入液相后混合成分为 63% (质量分数) Co 时所制备的永磁体的实验结果表明, 在  $x = 0.6$  以下时, 采用从烧结温度缓慢冷却到 750~900℃, 然后快冷到室温可以获得高的矫顽力; 在  $x = 0.6$  以上时, 需要采用自烧结温度快冷至室温的方法才有利于矫顽力的提高。这是在制备 (Sm, Pr) Co<sub>5</sub> 永磁体时必须注意的一个问题。

#### 2.1.4 MMCo<sub>5</sub> 永磁材料

MMCo<sub>5</sub> 永磁材料中的 MM 通常是指富 Ce 的混合稀土, 大体成分为 50% Ce、25% La、15% Na、5% Pr (质量分数) 及少量其他稀土元素。混合稀土资源丰富, 价格便宜, 而且 MMCo<sub>5</sub> 永磁体  $(BH)_{max}$  的理论值也较高, 接近  $160 kJ/m^3$ , 将其制成永磁材料具有一定的价格优势。

实际上, 全部由混合稀土制作的 MMCo<sub>5</sub> 永磁体难以获得令人满意的永磁性能。其中值得一提的是, 以 35.5%, 64.5% Co 的合金为基相, 以 73%, 27% Co 的合金为液相, 混合成分为 40.2%, 59.8% Co (质量分数) 的粉末, 经压制并于最佳温度 1 040℃ 烧结后可得到  $(BH)_{max} = 90 kJ/m^3$  的 MMCo<sub>5</sub> 永磁体, 但其  $H_{cj}$  不足  $398 kJ/m^3$ 。



表 12.1-5 Pr、Sm 含量对名义成分为 63% (质量分数) Co 永磁体磁性能的影响

| Pr 质量分数/%         | Sm 质量分数/%         | 压制方式                    | 烧结温度/℃ | 烧结时间/min | $B_r/T$ | $H_{cb}/kA \cdot m^{-1}$ | $H_{cj}/kA \cdot m^{-1}$ | $(BH)_{max}/kJ \cdot m^{-3}$ |
|-------------------|-------------------|-------------------------|--------|----------|---------|--------------------------|--------------------------|------------------------------|
| 20.7              | 16.3              | 模压 (取向场为 796 kA/m)      | 1 100  | 30       | 0.87    | 660.7                    | 1 520.4                  | 145.6                        |
|                   |                   |                         | 1 115  | 30       | 0.88    | 676.5                    | 1 560.4                  | 150.4                        |
|                   |                   |                         | 1 120  | 30       | 0.88    | 676.5                    | 1 520.4                  | 152.0                        |
|                   |                   |                         | 1 125  | 30       | 0.86    | 660.7                    | 1 663.6                  | 144.1                        |
| 20.7 <sup>①</sup> | 15.8 <sup>①</sup> | 模压 (取向场为 796 kA/m)      | 1 100  | 30       | 0.84    | 628.8                    | 1 361.2                  | 136.1                        |
|                   |                   |                         | 1 115  | 30       | 0.89    | 652.7                    | 1 273.6                  | 154.4                        |
|                   |                   |                         | 1 120  | 30       | 0.89    | 644.8                    | 1 265.6                  | 153.6                        |
|                   |                   |                         | 1 125  | 30       | 0.88    | 469.6                    | 748.2                    | 143.3                        |
| 24.67             | 12.33             | 模压 (取向场为 796 kA/m)      | 1 090  | 30       | 0.77    | 589.0                    | 1 233.8                  | 113.0                        |
|                   |                   |                         | 1 100  | 30       | 0.86    | 628.8                    | 1 194.0                  | 142.5                        |
|                   |                   |                         | 1 105  | 30       | 0.85    | 406.0                    | 589.0                    | 121.0                        |
|                   |                   |                         | 1 110  | 30       | 0.84    | 398.0                    | 581.1                    | 115.4                        |
| 27.75             | 9.25              | 模压 (取向场为 796 kA/m)      | 1 095  | 30       | 0.68    | 159.2                    | 2 07.2                   | 30.2                         |
|                   |                   |                         | 1 100  | 30       | 0.71    | 151.2                    | 183.1                    | 31.8                         |
|                   |                   |                         | 1 105  | 30       | 0.67    | 151.2                    | 191.0                    | 29.5                         |
|                   |                   |                         | 1 110  | 30       | 0.67    | 135.3                    | 167.2                    | 25.5                         |
| 20.7              | 16.3              | 等静压 (取向场为 2 865.6 kA/m) | 1 100  | 30       | 0.93    | 684.6                    | 891.5                    | 164.8                        |
|                   |                   |                         | 1 105  | 60       | 0.98    | 716.4                    | 995.0                    | 179.9                        |
|                   |                   |                         | 1 110  | 30       | 0.96    | 684.6                    | 1 026.8                  | 175.1                        |
|                   |                   |                         | 1 120  | 30       | 0.97    | 525.4                    | 764.2                    | 168.8                        |

① 20.7%Pr、15.8%Sm 永磁体的 Co 含量应为 63.5% (质量分数)。

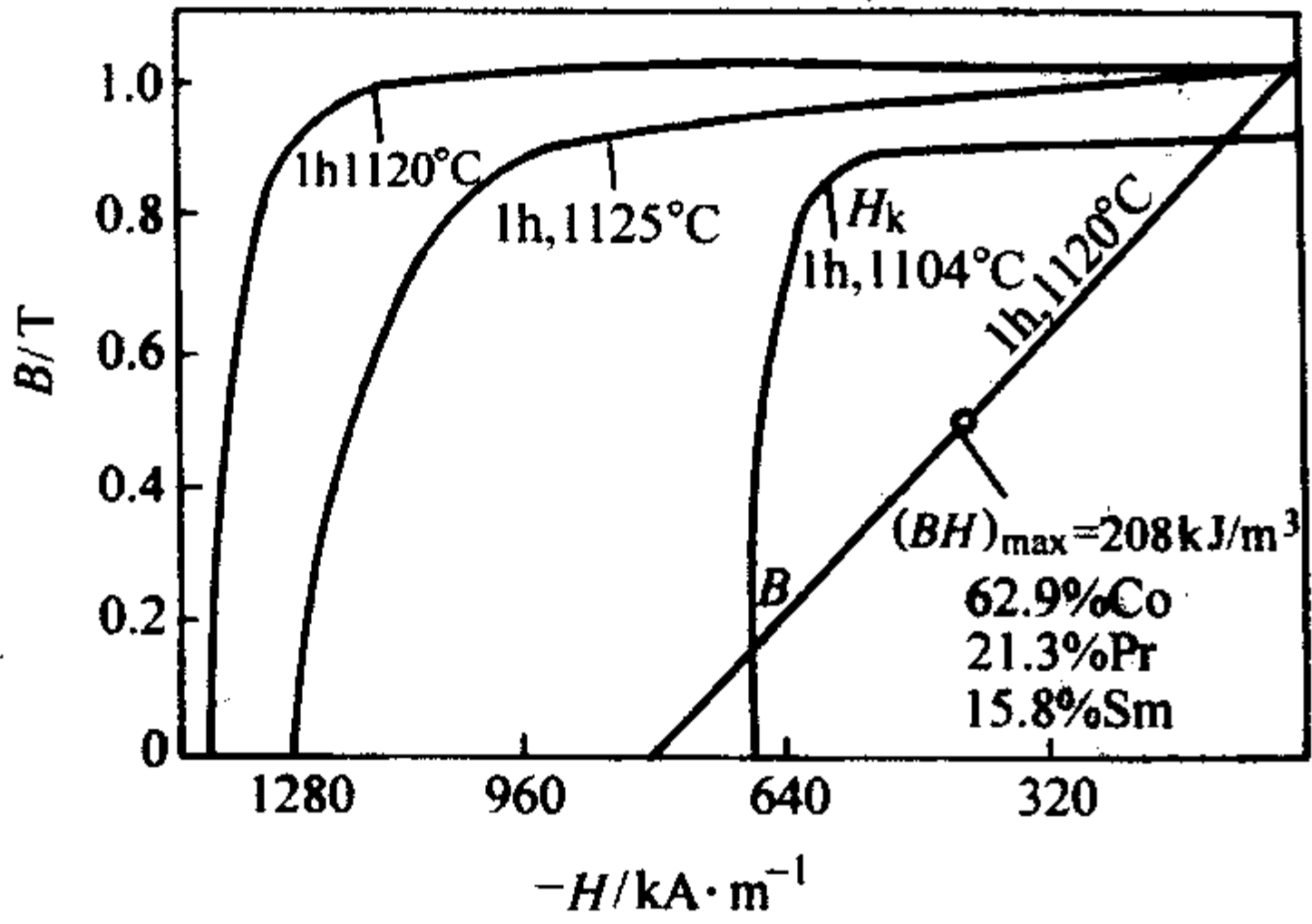


图 12.1-24 烧结温度与 (Sm, Pr) Co<sub>5</sub> 永磁体 J-H 退磁曲线的关系 (曲线上标注的是烧结温度和烧结时间)

为了改善磁性能,在制备 MMCo<sub>5</sub> 永磁体时总要加入一定的 Sm,至少是以液相烧结剂的形式加入少量的 Sm。这种永磁体可以用 MMCo<sub>5</sub> 作基相与 Sm-Co 液相烧结剂混合的方法来制备,也可以用加入一定 Sm 的单一合金的手段来制备。合金中约含 37% (MM+Sm) 和 63% Co (质量分数) 时可以获得较好的磁性能。这与 SmCo<sub>5</sub>、(Sm, Pr) Co<sub>5</sub> 永磁体中的最佳稀土总含量基本一致。表 12.1-6 示出了含有少量 Sm 的 MMCo<sub>5</sub> 永磁体的磁性能。

表 12.1-6 烧结 MMCo<sub>5</sub> 永磁体的磁性能

| Sm 质量分数/% | 压制方式                  | 磁性能     |                          |                          |                              |
|-----------|-----------------------|---------|--------------------------|--------------------------|------------------------------|
|           |                       | $B_r/T$ | $H_{cb}/kA \cdot m^{-1}$ | $H_{cj}/kA \cdot m^{-1}$ | $(BH)_{max}/kJ \cdot m^{-3}$ |
| 4~5       | 模压 (取向场为 796 kA/m)    | 0.73    | 509.4                    | 971.1                    | 98.3                         |
|           | 等静压 (取向场为 2 388 kA/m) | 0.81    | 549.2                    | 875.6                    | 125.8                        |
| 6~9       | 模压 (取向场为 398 kA/m)    | 0.67    | 509.4                    | 1 114.4                  | 83.5                         |

续表 12.1-6

| Sm 质量分数/% | 压制方式                  | 磁性能     |                          |                          |                              |
|-----------|-----------------------|---------|--------------------------|--------------------------|------------------------------|
|           |                       | $B_r/T$ | $H_{cb}/kA \cdot m^{-1}$ | $H_{cj}/kA \cdot m^{-1}$ | $(BH)_{max}/kJ \cdot m^{-3}$ |
| 6~9       | 模压 (取向场为 398 kA/m)    | 0.71    | 541.2                    | 867.6                    | 96.3                         |
|           | 等静压 (取向场为 1 592 kA/m) | 0.82    | 605.0                    | 1 114.4                  | 127.3                        |

另外,有实验发现,适当地添加少量的 [0.2%~0.8% (质量分数)] 金属粉末可有效地改善 MMCo<sub>5</sub> 永磁体的磁性能。图 12.1-25 示出了 (Ce, MM) Co<sub>5</sub> 和添加 0.15% Sn 粉 + 0.3% (Fe+Co) 粉 + 0.2% Zr、Hr 粉的 (Ce, MM) Co<sub>5</sub> 永磁体的退磁曲线。添加少量金属粉末能改善其磁性能的原因在于:(Ce, MM) Co<sub>5</sub> 中很易于形成 R<sub>2</sub>Co<sub>7</sub> 或 R<sub>5</sub>Co<sub>19</sub> 相,而加入少量金属粉末有助于抑制这些富稀土相的形成,从而使其磁性能得以提高。

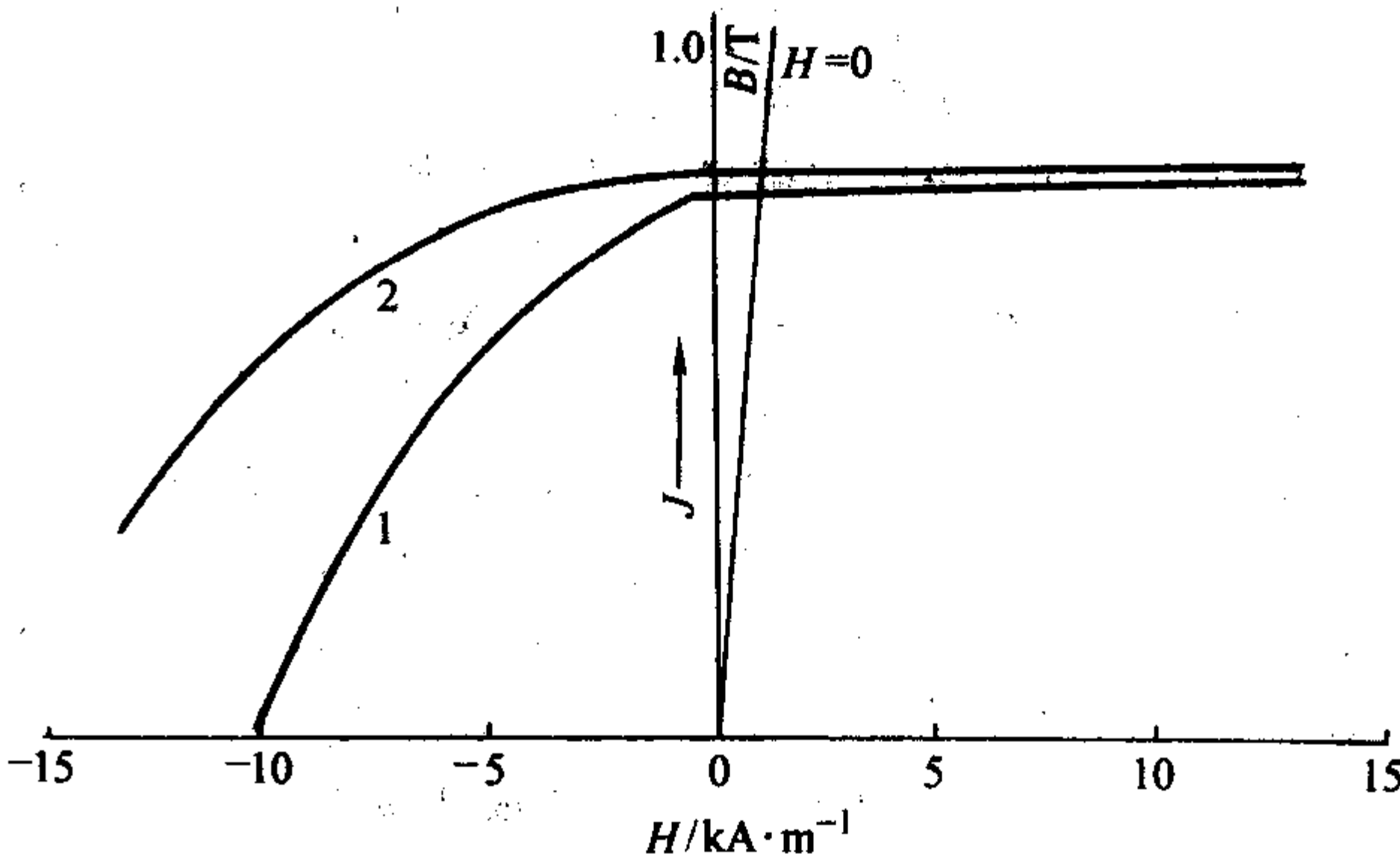


图 12.1-25 (CeMM) Co<sub>5</sub> 永磁体的退磁曲线 (1) 和添加少量金属粉末的 (CeMM) Co<sub>5</sub> 永磁体的退磁曲线 (2)



对  $(\text{Sm}_{1-x}\text{MM}_x)\text{Co}_5$  永磁体烧结温度与磁性能的关系的实验结果表明, 随着 MM 含量的增加, 最佳烧结温度呈下降的趋势, 而且最佳烧结温度区间变窄。对于含 Sm 量较

少的  $\text{MMCo}_5$  永磁体, 要求对烧结温度的控制比较严格。表 12.1-7 示出了烧结温度对平行模压  $\text{MMCo}_5$  永磁体磁性能的影响。

表 12.1-7 烧结温度对  $\text{MMCo}_5$  永磁体磁性能的影响

| Sm 含量 <sup>②</sup> /% | 烧结工艺 <sup>①</sup> |        | 磁性能            |                                      |                                      |   |
|-----------------------|-------------------|--------|----------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---|
|                       | 温度/℃              | 时间/min | $B_r/\text{T}$ | $H_{cb}/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ | $H_{cj}/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ | $(BH)_{\max}/\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ |
| 4~5                   | 1 050             | 30     | 0.64           | 318.0                                | 529.3                                | 58.9                                      |
|                       | 1 060             | 30     | 0.66           | 358.0                                | 620.9                                | 75.6                                      |
|                       | 1 070             | 30     | 0.71           | 501.1                                | 857.7                                | 96.3                                      |
|                       | 1 080             | 30     | 0.74           | 326.4                                | 382.1                                | 69.3                                      |
|                       | 1 090             | 30     | 0.74           | 239.7                                | 246.8                                | 60.5                                      |
| 11~12                 | 1 080             | 30     | 0.75           | 501.5                                | 931.3                                | 102.7                                     |
|                       | 1 090             | 30     | 0.77           | 525.4                                | 1 066.6                              | 107.5                                     |
|                       | 1 100             | 30     | 0.78           | 390.0                                | 557.2                                | 95.5                                      |
|                       | 1 110             | 30     | 0.79           | 278.6                                | 334.3                                | 87.6                                      |
|                       | 1 120             | 30     | 0.81           | 222.9                                | 238.6                                | 62.1                                      |

① 烧结后以  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度冷却至  $900^\circ\text{C}$ , 保温 1 h, 快冷至室温。

② 指含量的质量分数。

在烧结后, 自某一温度以上快速冷却到室温对  $\text{MMCo}_5$  永磁体获得高矫顽力是十分必要的。通常可在烧结后立即快冷至室温, 也可以采用类似于  $\text{SmCo}_5$  永磁体的后烧结热处理工艺, 即自烧结温度缓冷到  $850\sim 900^\circ\text{C}$  保温一段时间快冷至室温或在  $850\sim 900^\circ\text{C}$  不保温直接快冷至室温。

另一种含 MM 的永磁体是  $(\text{Sm}_{0.5}\text{MM}_{0.5})\text{Co}_5$  永磁体。从化学成分上说, 这是一种钐-混合稀土钴永磁体。其磁性能介于  $\text{SmCo}_5$  和  $\text{MM}_5$  永磁体之间。采用平行模压法可以制备出  $(BH)_{\max} = 111.4\sim 127.4\text{ kJ}/\text{m}^3$  的永磁体, 采用等静压压制经烧结后其  $(BH)_{\max}$  可达  $143.3\sim 159.2\text{ kJ}/\text{m}^3$ 。

2.1.5 Ce (Co, Cu, Fe)<sub>5</sub> 永磁材料

在  $\text{RCO}_5$  化合物中, 用 Cu 部分取代 Co 而形成的  $\text{R}(\text{Co}, \text{Cu})_5$  稀土三元化合物可以获得良好的永磁性能。这种材料的矫顽力可由第二相沉淀来控制。用 Fe 部分取代 Co 并适当减少 Cu 的含量, 不仅可保持永磁体的高  $H_{cj}$ , 还可提高它的饱和磁化强度  $M_s$ 。在此基础上形成了  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe})_5$ ,  $(\text{Sm}, \text{Ce})(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe})_5$  和  $\text{Ce}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe})_5$  永磁材料。出自经济及资源方面的考虑,  $\text{Ce}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe})_5$  永磁材料获得了某些工业上的应用。最初, 这种永磁材料是用铸造方法制备的。然而, 由于采用粉末冶金方法制备这种永磁材料可以有助于获得良好的取向和矫顽力的一致性, 并且适于进行工业生产, 因此大多采用烧结法来制备。

$\text{Ce}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe})_5$  永磁体的成分通常控制在如下的范围:  $(\text{Co} + \text{Cu} + \text{Fe})/\text{Ce} = 5\sim 5.6$  之间, 其中  $\text{Fe} = 0.5\sim 0.7$ ,  $\text{Cu} = 0.7\sim 0.9$ 。图 12.1-26 示出了 Cu 含量对  $\text{CeCo}_{4.5-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{0.5}$  永磁体磁性能的影响。随着永磁体中 Cu 含量的增加, 矫顽力明显提高, 而  $B_r$  在  $x = 0.7$  之后却呈现出某种程度的降低。当  $x = 0.9$  附近, 即当成分为  $\text{CeCo}_{3.6}\text{Cu}_{0.9}\text{Fe}_{0.5}$  时,  $(BH)_{\max}$  出现峰值。对于成分为  $\text{Ce}(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{0.14})_5$  永磁体来说, 当 Cu 含量增加时, 矫顽力也得以显著改善, 但使  $J_s$  有所降低。在  $x = 0.14$  附近, 即永磁体成分为  $\text{Ce}(\text{Co}_{0.72}\text{Cu}_{0.14}\text{Fe}_{0.14})_5$  或者说为  $\text{CeCo}_{0.36}\text{Cu}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}$  时,  $(BH)_{\max}$  达到最高值。表 12.1-8 示出了 Co 含量对  $\text{CeCo}_x\text{Cu}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}$  永磁体磁性能的影响。Co 含量的提高可使烧结永磁体的  $B_r$  增加, 但过

高的 Co 含量可能对其矫顽力产生不良的影响。采用等静压制可以使磁性能得以改善, 制备出  $(BH)_{\max} = 104\text{ kJ}/\text{m}^3$  的烧结  $\text{Ce}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe})_5$  永磁体。

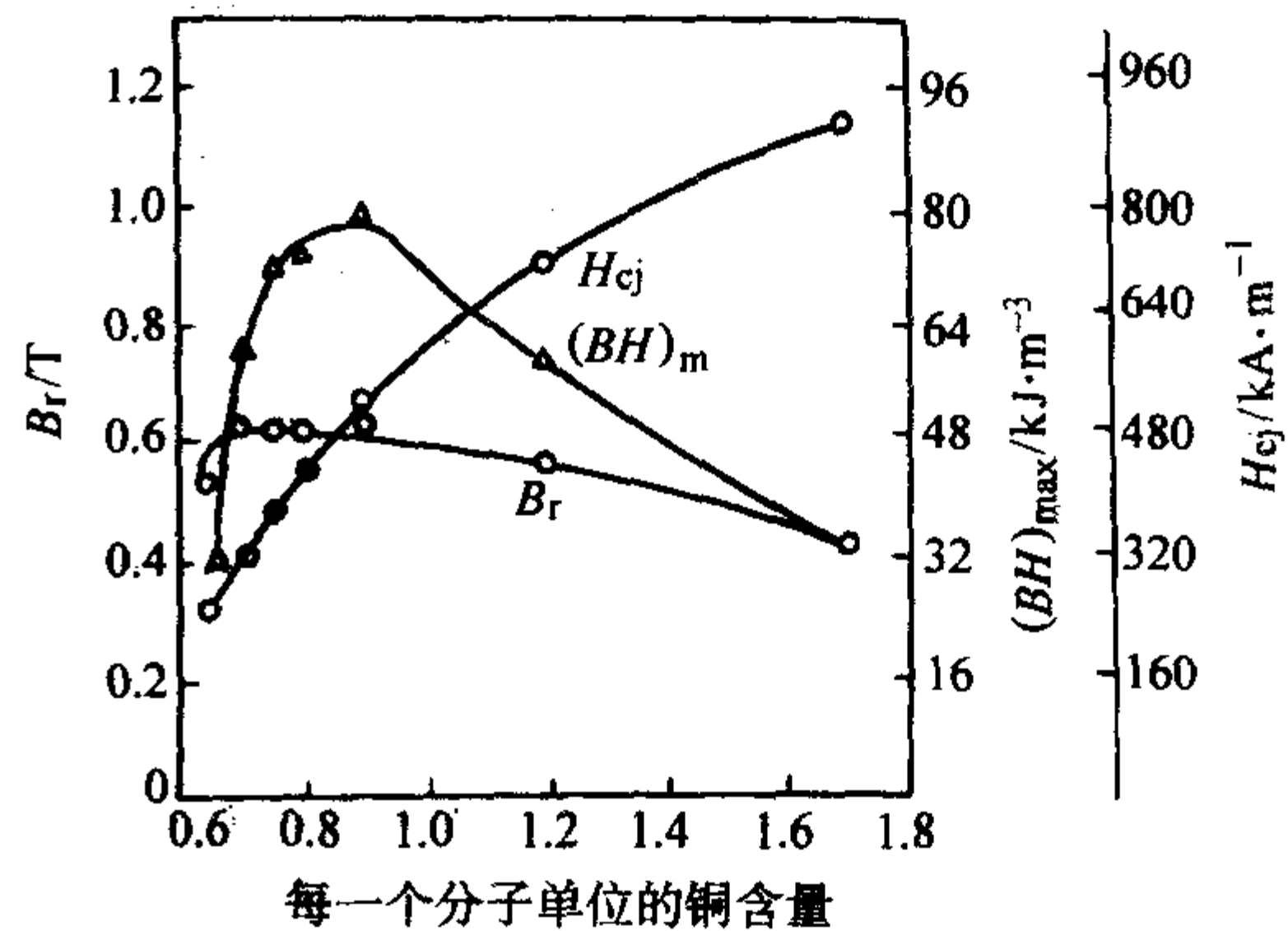


图 12.1-26 Cu 含量 (x) 对  $\text{CeCo}_{4.5-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{0.5}$  永磁体磁性能的影响

表 12.1-8 Co 含量对  $\text{CeCo}_x\text{Cu}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}$  永磁体磁性能的影响

| 合金成分  | 制备方法   | 磁性能            |                                      |                                      |   |
|---|--------|----------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---|
|   |        | $B_r/\text{T}$ | $H_{cb}/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ | $H_{cj}/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ | $(BH)_{\max}/\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ |
| $\text{CeCo}_{3.6}\text{Cu}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}$ | 模压, 烧结 | 0.69           | 381.1                                | —                                    | 94.7                                      |
| $\text{CeCo}_{3.8}\text{Cu}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}$ | 模压, 烧结 | 0.74           | 358.2                                | —                                    | 94.7                                      |
| $\text{CeCo}_{4.2}\text{Cu}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}$ | 模压, 烧结 | 0.76           | 318.4                                | —                                    | 95.5                                      |

$\text{Ce}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe})_5$  永磁体的烧结温度通常低于  $1100^\circ\text{C}$ 。对于成分为  $\text{CeCo}_{3.6}\text{Cu}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}$  的永磁体, 在  $1080\sim 1100^\circ\text{C}$  温度区间间烧结并于  $400^\circ\text{C}$  时效 10 h 后, 均可获得较好的磁性能,  $B_r = 0.66\sim 0.69\text{ T}$ ,  $H_{cb} = 336.2\sim 382.1\text{ kA}/\text{m}$ ,  $(BH)_{\max} = 75.6\sim 94.7\text{ kJ}/\text{m}^3$ 。

热处理对  $\text{Ce}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe})_5$  永磁体的磁性能具有十分重要的影响。如图 12.1-27 所示, 铸态的  $\text{CeCo}_{3.5}\text{Cu}_{1.0}\text{Fe}_{0.5}$  合金在  $1000^\circ\text{C}$  左右淬火后,  $H_{cj}$  仅为  $119.4\text{ kA}/\text{m}$ , 而经  $400^\circ\text{C}$  时



效4 h后,  $H_{cj}$ 提高到716.4 kA/m。对于用烧结法制备的这类永磁体, 在烧结后, 为了提高  $H_{cj}$  也需在400℃左右至少进行4 h时效处理。透射电镜观察表明, 在400℃时效处理力出现峰值可能与  $Ce(Co, Cu, Fe) \rightarrow Ce_2(Co, Cu, Fe)_7 + Ce_2(Co, Cu, Fe)_{17}$  的分解有关。

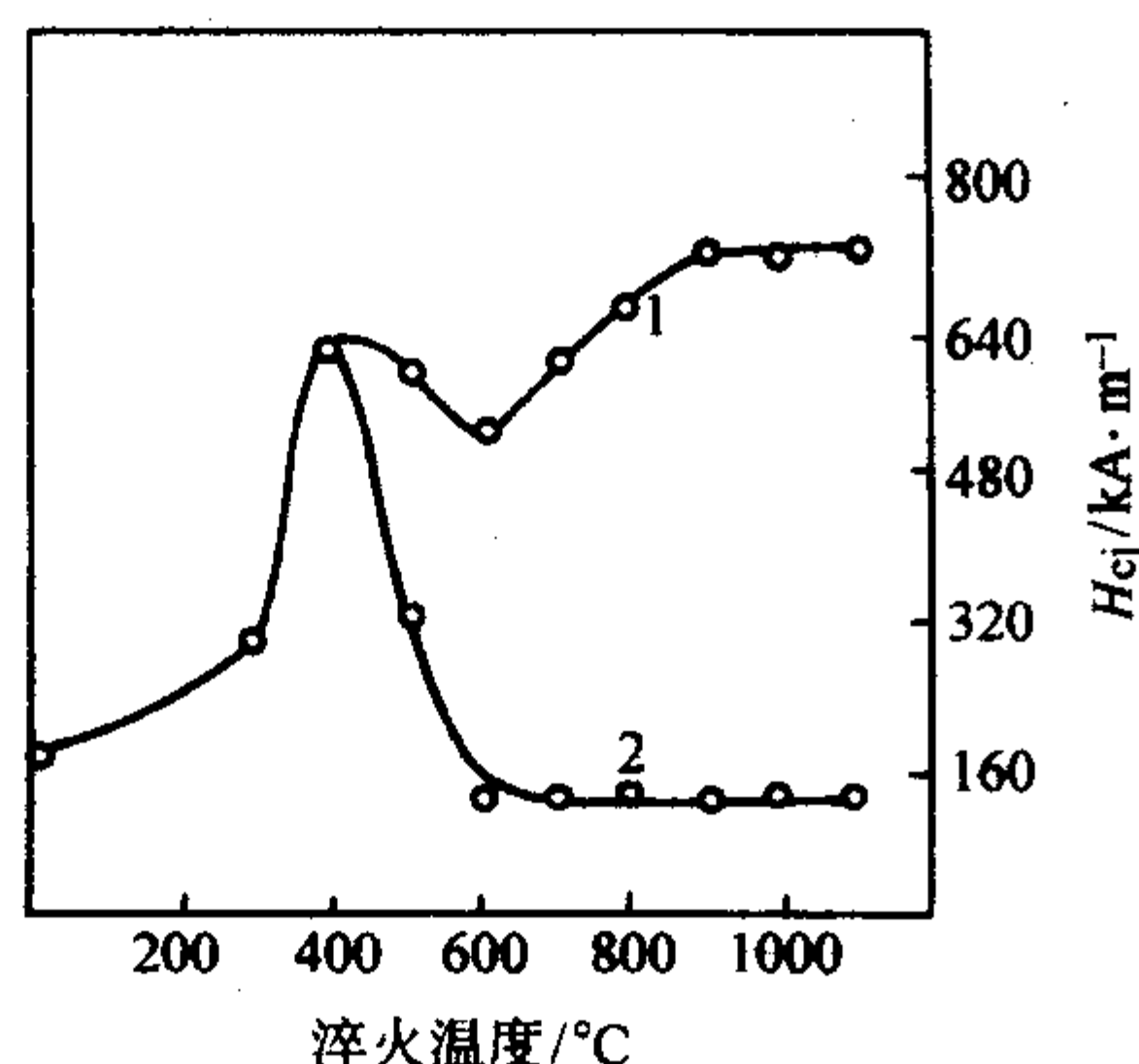


图 12.1-27 淬火温度对铸态  $CeCo_{3.5}Cu_{1.0}Fe_{0.5}$  合金  $H_{cj}$  的影响  
1—淬火+400℃时效4 h; 2—淬火态

#### 2.1.6 低磁感温度系数 ( $Sm, HR$ ) $Co_5$ 永磁材料

$SmCo_5$  永磁体的磁性能较高并具有较低的磁感温度系数, 在273~373 K的范围内  $\alpha_B = 0.05\%/^{\circ}C$ 。然而在某些特殊应用领域, 例如精密仪器仪表、微波器件中的行波管、返波管、宇航系统的陀螺仪等, 则要求使用磁感温度系数更低的永磁材料。

在稀土金属与3d过渡族金属化合物中, 轻稀土金属原子磁矩与3d过渡族金属原子磁矩呈同向平行排列(即铁磁性耦合), 而重稀土金属原子磁矩与3d过渡族金属原子呈反向平行排列(即亚铁磁性耦合)。轻稀土金属化合物的磁化强度随温度升高而降低, 致使磁感  $B$  具有负的温度系数。重稀土化合物的磁化强度在某一温度区间随温度的升高而增高, 在这一温度区间内磁感  $B$  具有正的温度系数。因此可以说两者的磁化强度随温度的变化而具有一定的温度补偿作用。图12.1-28示出了  $SmCo_5$ ,  $ErCo_5$  和  $GdCo_5$  的  $J_s$  随温度的变化。在  $SmCo_5$  化合物中, 用  $HR$  取代部分  $Sm$  可以制成具有低磁感温度系数的 ( $Sm, HR$ )  $Co_5$  永磁体。然而, 由于  $HR$  的加入将导致  $J_s$  的降低, 因此会使永磁体的  $B_r$ ,  $(BH)_{max}$

有某种程度的下降。例如成分为  $(Sm_{1-x}Cd_x)Co_5$  的永磁体, 当  $x=0$  时,  $B_r = 0.97$  T,  $(BH)_{max} = 189.6$  kJ/m<sup>3</sup>; 当  $x=0.425$  时, 其磁感温度系数得到了改善, 在0~100℃范围内的  $\alpha = +0.0015\%/^{\circ}C$ , 但此时  $B_r = 0.64$  T,  $(BH)_{max} = 74.0$  kJ/m<sup>3</sup>。由此可见, 为了降低磁感温度系数必须以牺牲其磁性能作代价。

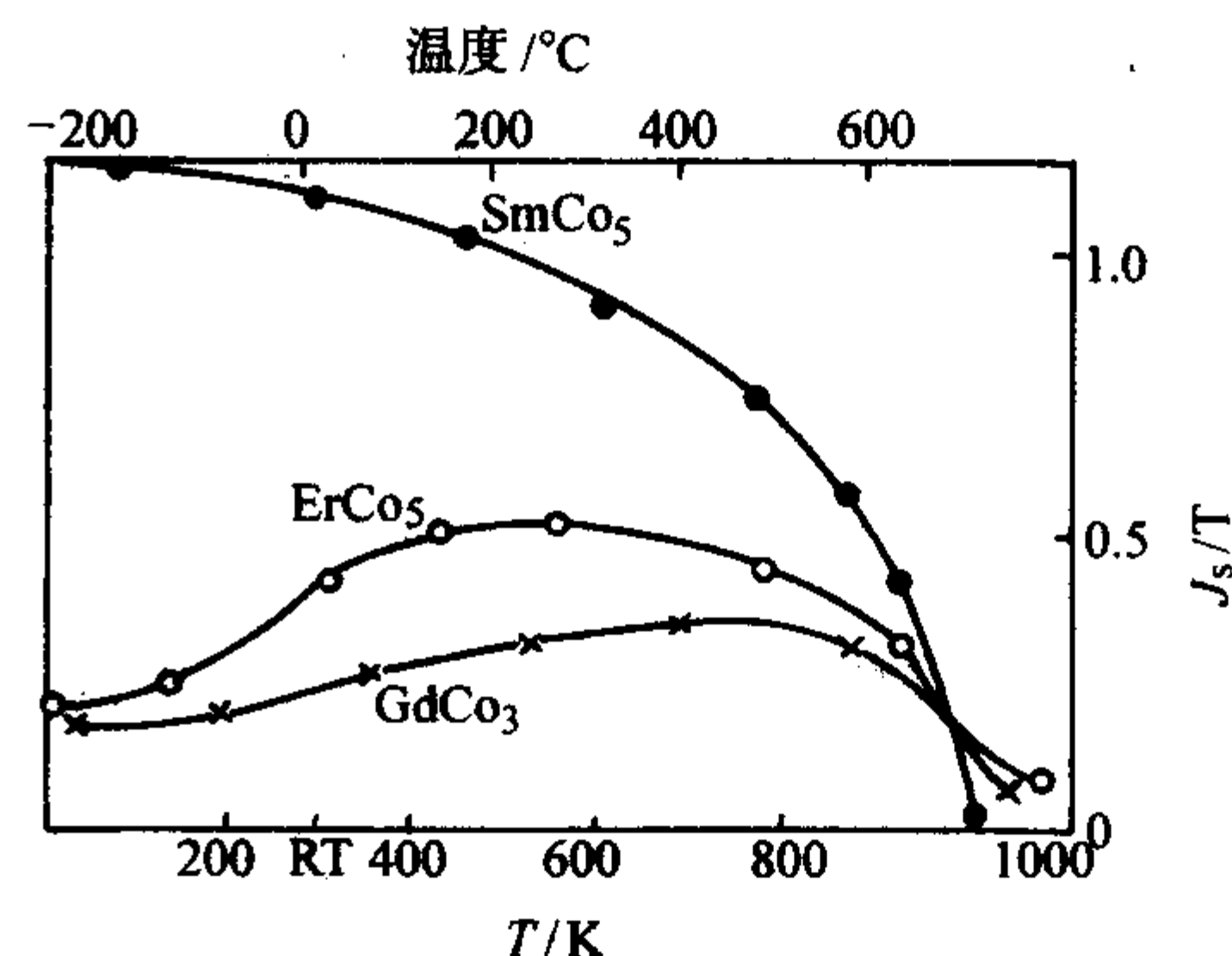


图 12.1-28  $RCo_5$  化合物后随温度的变化

在制备具有低磁感温度系数的  $(Sm_{1-x}HR_x)Co_5$  永磁体时, 选择哪一种重稀土金属, 是采用单一重稀土取代  $Sm$ , 还是采用两种以上的重稀土取代  $Sm$ , 以及取代量的多少则需要根据所制备永磁体的具体要求而定。这是因为不同的  $HRCo_5$  化合物保持其正温度系数的温度上限不同, 它们在不同温度下磁化强度的变化率也有差异, 同时还要考虑加入  $HR$  后对永磁体磁性能的影响。不过, 通常都采用  $Gd$  取代  $Sm$  来制作  $(Sm_{1-x}Gd_x)Co_5$  永磁体。这可能是因为  $GdCo_5$  具有正温度系数的温度上限较高, 磁晶各向异性大以及  $Gd$  在重稀土金属中价格相对较为便宜所致。

在研制低磁感温度系数  $(Sm_{1-x}HR_x)Co_5$  永磁体的有关工作中, 曾分别使用重稀土金属  $Gd$ ,  $Dy$ ,  $Er$ ,  $Ho$ ,  $Gd+Dy$ ,  $Gd+Er$  制备了这种永磁体。一般说来, 在  $x=0.4$  之前, 便可获得零温度系数的永磁体。其中  $Ho$  对降低温度系数比较有效, 当  $x=0.2$  时, 即成分为  $(Sm_{0.8}Ho_{0.2})Co_5$  的永磁体, 在较宽的温度范围内温度系数  $\alpha$  可接近为零。表12.1-9给出了某些  $(Sm_{1-x}HR_x)Co_5$  永磁体的  $\alpha$  和室温磁性能。

表 12.1-9 某些  $(Sm_{1-x}HR_x)Co_5$  永磁体的  $\alpha$  和室温磁性能

| 重稀土含量 $x$     | 温度范围/℃  | $\alpha/10^{-2}K^{-1}$ | 磁性能     |                          |                          |                              |
|---------------|---------|------------------------|---------|--------------------------|--------------------------|------------------------------|
|               |         |                        | $B_r/T$ | $H_{cb}/kA \cdot m^{-1}$ | $H_{cj}/kA \cdot m^{-1}$ | $(BH)_{max}/kJ \cdot m^{-3}$ |
| 0.24Gd        | -40~100 | -0.018                 | 0.73    | 567.2                    | >1 990                   | 102.7                        |
| 0.40Gd        | -40~100 | -0.004                 | 0.63    | 501.5                    | >1 990                   | 78.8                         |
| 0.40Dy        | 22~47   | -0.000 3               | 0.79    | 334.3                    | —                        | 72.4                         |
| 0.40Er        | 20~50   | ~0.000                 | 0.71    | 469.6                    | —                        | 87.6                         |
| 0.10Ho        | -80~100 | -0.026                 | 0.77    | 594.6                    | >1 990                   | 117.0                        |
| 0.20Ho        | -90~100 | ~0.000                 | 0.71    | 546.9                    | >1 990                   | 98.7                         |
| 0.20Gd+0.20Dy | 77~127  | ~0.000 3               | 0.81    | 477.6                    | —                        | 104.3                        |
| 0.20Gd+0.20Er | 20~100  | ~0.000                 | 0.64    | 445.7                    | —                        | 85.1                         |

在制备这类烧结永磁体时, 与其他  $RCo_5$  型永磁体一样, 为了获得高的磁性能仍需将稀土金属的名义成分控制在37%左右,  $Co$  含量控制在63%左右(质量分数)。例如, 成分为15.2%  $Gd$ , 21.8%  $Sm$ , 63%  $Co$  (质量分数) 的永磁体的

温度系数  $\alpha$  (20~100) = -0.007%/℃, 其磁性能为  $B_r = 0.63$  T,  $H_{cb} = 493.5$  kA/m,  $H_{cj} = 1 990$  kA/m,  $(BH)_{max} = 78.8$  kJ/m<sup>3</sup>。成分为7%  $Gd$ , 5.5%  $Er$ , 24.5%  $Sm$ , 63%  $Co$  (质量百分数) 的永磁体的温度系数  $\alpha$  (-40~100) = -0.002%/℃,



磁性能可达  $B_r = 0.78 \text{ T}$ ,  $H_{cj} = 2388 \text{ kA/m}$ ,  $(BH)_{\max} = 119.4 \text{ kJ/m}^3$ 。

一般说来,  $(\text{Sm}_{1-x}\text{HR}_x)\text{Co}_5$  永磁体中 Sm 的含量比重稀土金属的含量要高, 这类永磁体的烧结及后烧结热处理工艺与  $\text{SmCo}_5$  永磁体大体相近, 因此在制备这类永磁体时可参照  $\text{SmCo}_5$  永磁体的工艺参数加以适当调整。

### 2.1.7 1:5 型稀土钴永磁材料的应用

与稀土永磁材料出现之前的传统商用永磁材料相比, 1:5 型的  $\text{RCO}_5$  永磁体  $(BH)_{\max}$  大, 在应用时所需的体积小。矫顽力高, 不易受外磁场干扰。其剩磁感应强度  $B_r$  与 Alnico 永磁材料相近, 比永磁铁氧体高 2~3 倍。 $B \sim H$  退磁曲线接近直线,  $\mu_{\text{rec}}$  接近为 1。由于采用粉末冶金法制备, 均匀性好。另外, 其居里温度、磁感温度系数、密度、强度也与 Alnico 永磁材料相近。这些优点对实际应用十分有益, 因此在其问世之后, 很快在精密仪器仪表、小型电机、电子工业、磁力机械等诸多领域获得了较为广泛的应用。

扬声器、拾音器、仪器仪表、磁控管中使用的永磁体属于静态、小气隙、吸引式永磁体。动圈式仪表, 按线圈与永磁体的相对位置, 可分为外磁式结构和内磁式结构。随着永磁体磁性能的改进, 尤其是高  $H_{cj}$  和高  $(BH)_{\max}$  永磁体的商业化, 外磁式结构已转变为内磁式结构。此外,  $\text{RCO}_5$  永磁体的矫顽力高, 可以用于动磁式仪表。 $\text{RCO}_5$  永磁体用于扬声器、磁控管等方面可缩短磁路、减少漏磁、节省材料及空间, 从而有利于器件的小型化、高性能化。在电子手表中需用小而薄的高性能永磁体产生一定的力来驱动部件运动, 显然这种应用对于  $\text{RCO}_5$  永磁体来说是十分合适的。

在电动机、发电机、陀螺马达, 微型步进电机等动态方面的应用,  $\text{RCO}_5$  永磁体具有明显的优势。在这方面的应用中, 所用的永磁体通常要经受退磁场某种程度的动态变化, 采用传统的永磁材料会产生很大的退磁。1:5 型稀土永磁材料的矫顽力高, 回复磁导率  $\mu_{\text{rec}}$  接近于 1, 磁感应强度在变动中可恢复到原有的水平, 因此为新型高效能电机的应用提供了广阔的前景。

微波设备用行波管中的聚焦永磁体、磁性轴承等器件中的永磁体属于小间距、推拒式永磁体。在应用时, 永磁体的同性磁极相对排列, 永磁体处于很大的退磁场下工作。一般的永磁材料难以承受如此强大的退磁场, 而使用烧结  $\text{RCO}_5$  永磁材料, 特别是高  $H_{cj}$  型  $\text{RCO}_5$  永磁材料则具有很大的优越

性。

应当指出, 以  $\text{SmCo}_5$  为代表的 1:5 型稀土钴永磁材料含有较高的金属 Co 和 Sm, 价格比较昂贵, 从而使其应用受到了限制。随着稀土永磁材料的发展, 具有更高磁性能、更为廉价的 2:17 型稀土钴永磁材料和 Na-Fe-B 系永磁材料相继实现商品化, 这种永磁材料在许多应用领域逐步被这些新型的永磁材料所取代, 所占市场份额已大为减少。

## 2.2 2:17 型稀土钴永磁材料

### 2.2.1 材料的种类

在诸多的  $\text{R}_2\text{Co}_{17}$  化合物中, 只有  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  化合物同时兼有高的  $J_s$ 、 $T_c$  及  $H_A$ , 是唯一有可能成为实用永磁材料的化合物。然而由这种化合物制备的烧结永磁体却不能获得令人满意的磁性能。在  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  化合物的基础上, 通过合金化的方法才可制备出高性能的 2:17 型稀土钴永磁材料。按其相结构可以将其分为单相的 2:17 稀土钴永磁材料和多相的沉淀硬化型稀土钴永磁材料。

单相的 2:17 型稀土钴永磁材料是在三元的  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$  合金系的基础上, 通过添加 Mn、Cr 等合金元素制备出来的。例如, 成分为  $\text{Sm}_2(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.14}\text{Mn}_{0.04}\text{Cr}_{0.02})_{17}$  烧结永磁体的磁性能可达  $B_r = 1.10 \text{ T}$ ,  $H_{cj} = 579 \text{ kA/m}$ ,  $(BH)_{\max} = 238.8 \text{ kJ/m}^3$ 。但其温度稳定性较差, 特别是制作工艺难于控制, 重复性不好, 因此未能实现工业应用。

多相沉淀硬化型 2:17 稀土钴永磁材料是在 Sm-Co-Cu 三元系的基础上发展起来的, 主要包括  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe})_2$  系和  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{M})_2$  系 ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Hf}, \text{Ni}$  等) 永磁材料。其中, 尤其是  $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_{17}$  系永磁材料成为了一种具有商用价值的产品。这种永磁体按其磁性能可分为低  $H_{cj}$ 、高  $H_{cj}$ 、低磁感温度系数以及高温永磁体这几类。表 12.1-10 给出了国家标准 (GB/T 4180—2000) 中规定的 2:17 型烧结稀土钴永磁材料的牌号及磁性能。由这一标准可见, 不论是低  $H_{cj}$  永磁材料, 还是高  $H_{cj}$  永磁材料, 其典型化合物的成分均为  $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_{17}$ 。为了叙述方便, 下面首先简要讨论  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe})_2$  系永磁材料, 进而就  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_2$  系永磁材料作一详细论述, 然后再分别对低磁感温度系数 2:17 型稀土钴永磁材料以及高温永磁材料加以介绍。

表 12.1-10 2:17 型烧结稀土钴永磁材料的磁性能 (摘自 GB/T 4180—2000)

| 品种         | 材料牌号        | 最大磁能积                                | 剩磁        | 矫顽力                             |                                 | 温度系数   |   | 回复磁导率              | 典型化合物  |
|------------|-------------|--------------------------------------|-----------|---------------------------------|---------------------------------|--|---|--------------------|--|
|            |             | $(BH)_{\max}$<br>/kJ·m <sup>-3</sup> | $B_r$ /mT | $H_{cb}$<br>/kA·m <sup>-1</sup> | $H_{cj}$<br>/kA·m <sup>-1</sup> | $\alpha_{Br}$<br>/10 <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> | $\alpha_{Hcj}$<br>/10 <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> | $\mu_{\text{rec}}$ |  |
|            |             | 范围                                   | 最小值       | 最小值                             | 最小值                             |  |   |                    |  |
| 低 $H_{cj}$ | XGS 180/50  | 165 ~ 195                            | 950       | 440                             | 500                             | -0.03  | -0.3  | 1.10               | $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_{17}$ |
|            | XGS 185/70  | 170 ~ 200                            | 970       | 630                             | 700                             |  |   |                    |  |
|            | XGS 195/40  | 180 ~ 210                            | 980       | 380                             | 400                             |  |   |                    |  |
|            | XGS 195/90  | 180 ~ 210                            | 1 000     | 680                             | 900                             |  |   |                    |  |
|            | XGS 205/45  | 190 ~ 220                            | 1 000     | 420                             | 450                             |  |   |                    |  |
|            | XGS 205/70  | 190 ~ 220                            | 1 050     | 560                             | 700                             |  |   |                    |  |
|            | XGS 235/45  | 220 ~ 250                            | 1 070     | 440                             | 450                             |  |   |                    |  |
| 高 $H_{cj}$ | XGS 205/120 | 190 ~ 220                            | 1 000     | 650                             | 1 200                           | -0.03  | -0.3  | 1.10               | $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_{17}$ |
|            | XGS 205/160 | 190 ~ 220                            | 1 000     | 650                             | 1 600                           |  |   |                    |  |

注: 1.  $\alpha_{Br}$ 、 $\alpha_{Hcj}$  的测量温度范围从 273 ~ 373 K, 但不妨碍这些材料在此温度范围以外使用。

2. 供方可提供其他补充牌号材料, 如  $H_{cj}$  更高的稀土钴永磁材料。



2.2.2  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe})_z$  系永磁材料

$\text{Sm-Co-Cu}$  三元系永磁材料可以  $\text{Sm}(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_z$  表示之。在  $z=5\sim 8.5$  的整个成分范围内都存在沉淀硬化效应。一般说来, 在  $\text{Sm}(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_z$  系永磁材料中, 随着  $\text{Cu}$  含量的增加, 矫顽力  $H_{cj}$  提高, 而剩磁  $B_r$  则下降。在  $\text{Cu}$  含量达到某一数值时, 矫顽力  $H_{cj}$  达到峰值, 但是  $z$  值不同的合金  $H_{cj}$  达到峰值的  $\text{Cu}$  含量则有所不同, 在  $\text{Sm}(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_z$  中用  $\text{Fe}$  取代部分  $\text{Co}$  形成的  $\text{Sm}(\text{Co}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Fe}_y)_z$  化合物的  $J_s$  随  $\text{Fe}$  含量的增加而迅速提高。实验表明, 除  $z=5.0$  附近的  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe})_5$  合金具有较好的磁性能外, 含有适量  $\text{Cu}$  和  $\text{Fe}$  的  $z=7.0$  附近的  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe})_7$  合金可以获得更好的磁性能。

$\text{Sm}(\text{Co}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Fe}_y)_7$  永磁体的磁性能与  $\text{Cu}$  ( $x$ ) 和  $\text{Fe}$  ( $y$ ) 含量的关系分别示于图 12.1-29 和图 12.1-30。这种永磁体的制备工艺如下: 将合金经气流磨制成  $2\sim 6\mu\text{m}$  的粉末, 于  $796\text{ kA/m}$  的磁场中取向, 经预压力为  $100\text{ MPa}$  的模压, 然后进行  $300\text{ MPa}$  的等静压压制, 再于  $1200^\circ\text{C}$  真空烧结  $1\text{ h}$ , 在氩气流中淬火并在约  $850^\circ\text{C}$  进行时效。所制备的永磁体的  $H_{cj}$  随  $\text{Cu}$  含量的增加而提高, 随  $\text{Fe}$  含量的增加而降低;  $B_r$  随  $\text{Cu}$  含量的增加而降低, 随  $\text{Fe}$  含量的增加而提高。在  $x=0.14$ 、 $y=0.11$  时, 可获得  $(BH)_{\text{max}}$  的最大值。

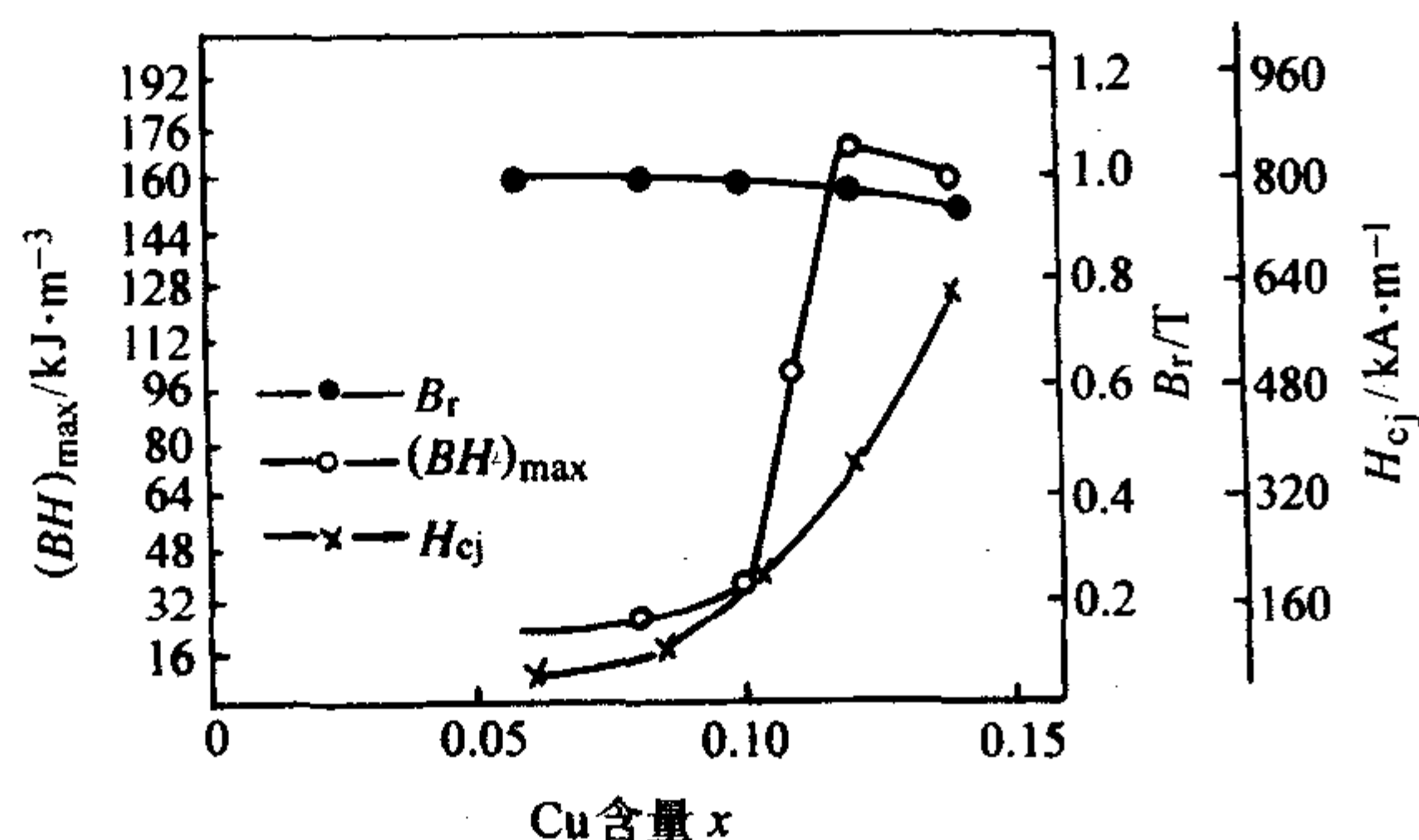


图 12.1-29  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.84-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{0.6})_{7.0}$  永磁体的磁性能与  $\text{Cu}$  含量  $x$  的关系

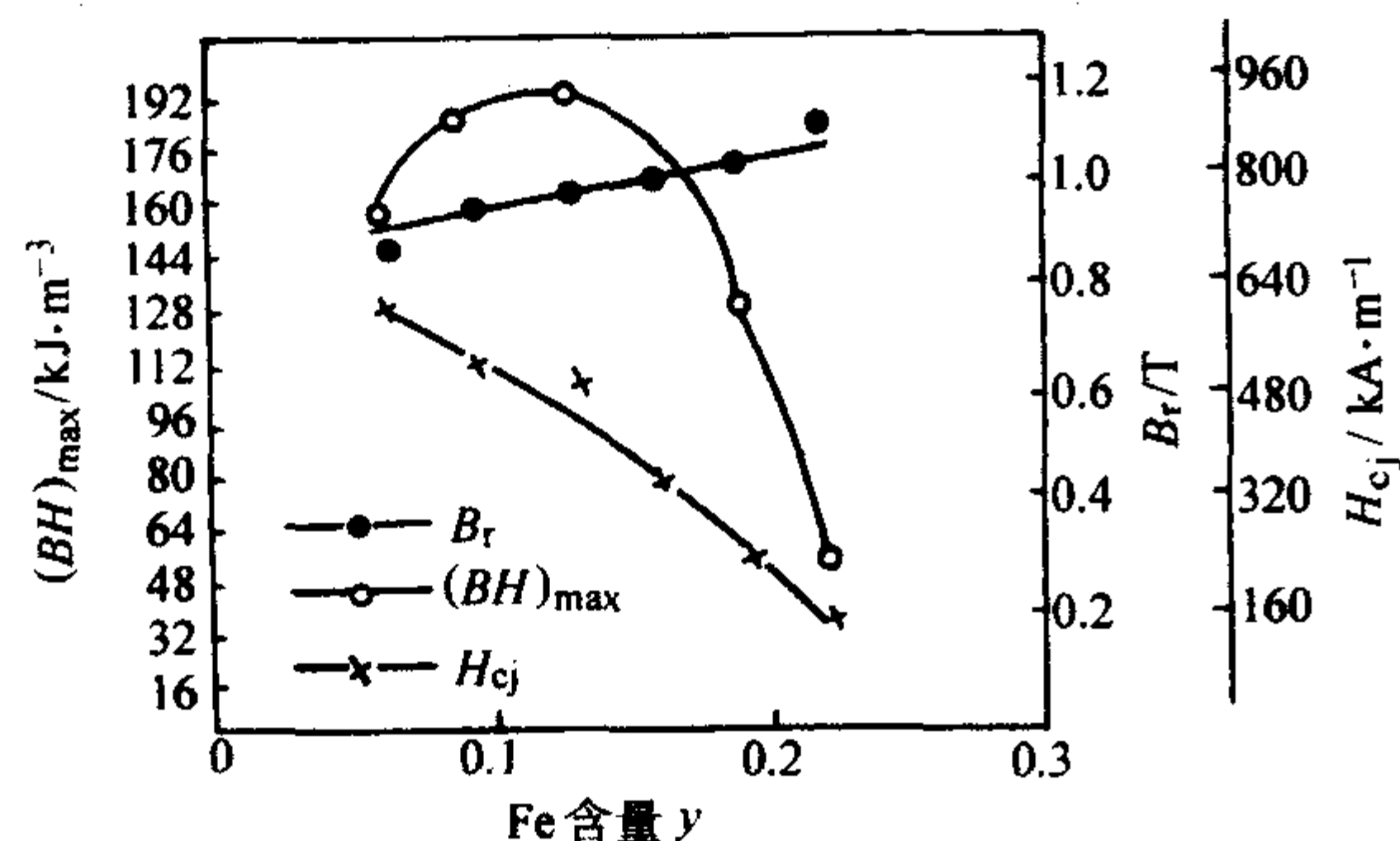


图 12.1-30  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.85-y}\text{Cu}_{0.14}\text{Fe}_y)_{7.0}$  永磁体的磁性能与铁含量  $y$  的关系

表 12.1-11 汇列了不同研究者制备的  $\text{Sm}(\text{Co}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Fe}_y)_z$  永磁体的磁性能。可以看到, 这种永磁体的  $z$  值通常在  $6.8\sim 7.1$ ,  $x=0.14$ ,  $y=0.06\sim 0.13$ 。其中成分为  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.75}\text{Cu}_{0.14}\text{Fe}_{0.11})_{7.0}$  的永磁体具有最高的矫顽力,  $H_{cj}=796\text{ kA/m}$ , 而成分为  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.74}\text{Cu}_{0.14}\text{Fe}_{0.12})_{7.0}$  的永磁体获得了最高的磁能积,  $(BH)_{\text{max}}=214.9\text{ kJ/m}^3$ 。

$\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe})_z$  系永磁体的烧结温度比  $1:5$  型稀土钴永磁体要高, 通常处于  $1190\sim 1220^\circ\text{C}$  的范围内。烧结后矫顽力不高, 只有在  $\sim 850^\circ\text{C}$  经适当时间的时效后矫顽力达到

表 12.1-11 某些  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe})_z$  永磁体的磁性能

| 永磁体的成分   | 磁性能            |                                      |   |
|--|----------------|--------------------------------------|---|
|  | $B_r/\text{T}$ | $H_{cj}/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ | $(BH)_{\text{max}}/\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ |
| $\text{Sm}(\text{Co}_{0.80}\text{Cu}_{0.14}\text{Fe}_{0.06})_{6.8}^{\text{①}}$ | 1.02           | 557.2                                | 199   |
| $\text{Sm}(\text{Co}_{0.76}\text{Cu}_{0.14}\text{Fe}_{0.10})_{6.8}^{\text{①}}$ | 1.05           | 501.5                                | 201.1   |
| $\text{Sm}(\text{Co}_{0.75}\text{Cu}_{0.14}\text{Fe}_{0.11})_{7.0}$            | 0.97           | 796                                  | 187.1   |
| $\text{Sm}(\text{Co}_{0.74}\text{Cu}_{0.14}\text{Fe}_{0.12})_{7.0}$            | 1.05           | 517.4                                | 214.9   |
| $\text{Sm}(\text{Co}_{0.73}\text{Cu}_{0.14}\text{Fe}_{0.13})_{7.1}$            | 0.98           | 573.1                                | 185.4   |

① 其  $B_r$ ,  $H_{cj}$  值取永磁体的退磁曲线, 为估计值。

峰值。对于  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.8}\text{Cu}_{0.15}\text{Fe}_{0.05})_{7.0}$  永磁体来说, 烧结后  $H_{cj}$  仅为  $15.9\text{ kA/m}$ , 而在  $850^\circ\text{C}$  时效  $30\text{ min}$ ,  $H_{cj}$  提高到  $557.2\text{ kA/m}$ 。其显微组织是一种胞状结构。胞内为  $2:17$  相, 周围被  $1:5$  相薄层所包围。对  $\text{Sm-Co-Cu-Fe}$  合金永磁体较为详尽的观察表明, 在高矫顽力状态下, 胞状组织的胞径约  $600\text{ \AA}$ ,  $1:5$  相薄层的厚度约  $100\text{ \AA}$ ,  $2:17$  相为基相, 所占体积分数较大, 每一个  $2:17$  相的颗粒均被  $1:5$  相薄层所包围, 各个胞彼此是孤立的。时效温度较低时, 脱溶物的尺寸太小, 时效温度较高或在  $850^\circ\text{C}$  时效时间过长, 则胞的平均直径则过大, 甚至导致胞状组织破坏, 这些都会使得矫顽力值不高。在这类永磁体中,  $\text{Fe}$  是促使胞状组织形成的重要原因之一。

2.2.3  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_z$  系永磁材料

在  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe})_z$  系永磁材料中, 分别加入少量的金属  $\text{Zr}$ 、 $\text{Hf}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Ni}$  等元素可使  $z=7\sim 8.5$  范围内的一些材料获得良好的永磁性能。其中, 特别是加入少量的  $\text{Zr}$  具有最好的效果, 可以制备出磁性能最为优异的  $2:17$  型永磁体。这种永磁体通常以  $\text{Sm}(\text{Co}_{1-x-y-u}\text{Cu}_x\text{Fe}_y\text{Zr}_u)_z$  来表示。其中各个合金元素的含量 (或  $x$ 、 $y$ 、 $u$ 、 $z$ ) 对永磁体的磁性能会产生不同程度的影响, 而且每一合金元素的最佳含量往往与其他各元素的含量存在某种联系。因此这里需要对各个元素含量与永磁性能的关系作一较为详尽的分析和讨论。

(1)  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_z$  系永磁材料的成分

1)  $\text{Sm}$  含量对磁性能的影响。  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_z$  系永磁体可分为低  $H_{cj}$  型永磁体和高  $H_{cj}$  型永磁体。一般说来, 低  $H_{cj}$  型永磁体的  $\text{Zr}$  含量较低, 而高  $H_{cj}$  型永磁体的  $\text{Zr}$  含量较高。另外, 需要说明的是, 在制备这类永磁体时, 可能由于氧化的原因造成的  $\text{Sm}$  的损失不同, 文献中所报导的名义成分的最佳  $\text{Sm}$  含量会有某些差异。

对低  $H_{cj}$  的  $\text{Sm-Co-8Cu-8Fe-1Zr}$  (质量分数) 永磁体, 其  $\text{Sm}$  含量与矫顽力  $H_{cj}$  的关系示于图 12.1-31。可见, 当  $\text{Sm}$  含量在  $25.5\%$  (质量分数) 附近室温矫顽力  $H_{cj}$  出现峰值。这种  $25.5\text{Sm-Co-8Cu-8Fe-1Zr}$  成分的合金经换算, 可以用  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.775}\text{Cu}_{0.10}\text{Fe}_{0.114}\text{Zr}_{0.009})_{7.41}$  来表示。

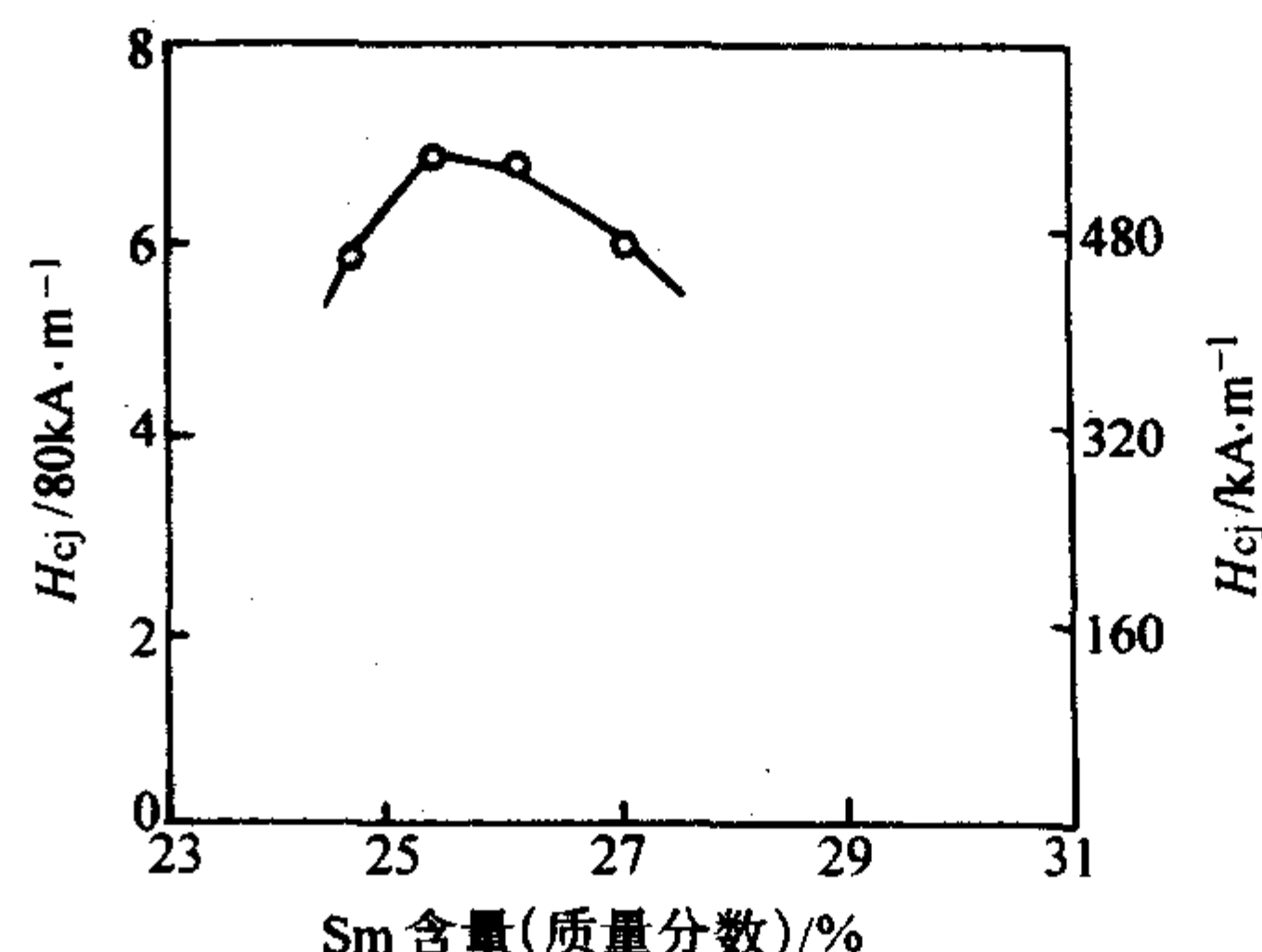


图 12.1-31  $\text{Sm}$  含量对  $\text{Sm-Co-8Cu-8Fe-1Zr}$  永磁体矫顽力  $H_{cj}$  的影响



对 Zr 含量较高, 高  $H_{cj}$  型 Sm-Co-4.6Cu-18.5Fe-2.4Zr (质量分数) 永磁体, 其 Sm 含量与磁性能的关系示于图 12.1-32。随 Sm 含量的降低,  $B_r$ ,  $(BH)_{max}$  和  $H_{cj}$  都增加, 在 Sm 含量为 25.7% (质量分数) 附近达到最大值, 而后  $H_{cj}$  急剧下降。这一成分的永磁体可以 Sm  $(Co_{0.658}Cu_{0.058}Fe_{0.263}Zr_{0.021})_{7.36}$  来表示。对于不同 Sm 含量的 Sm-Co-8Cu-15Fe-3Zr (质量分数) 永磁体也表现出了类似的结果。当 Sm 含量为 26.5% (质量分数) 时, 也就是 Sm  $(Co_{0.653}Cu_{0.102}Fe_{0.218}Zr_{0.027})_{7.0}$  永磁体, 室温下的  $H_{cj}$  为 1592 kA/m, 而当 Sm 含量降低为 24.5% (质量分数) 时, 即 Sm  $(Co_{0.663}Cu_{0.099}Fe_{0.212}Zr_{0.026})_{7.78}$  永磁体, 其  $H_{cj}$  明显提高, 达到约 2388 kA/m, 但此时退磁曲线的方形度比较差。

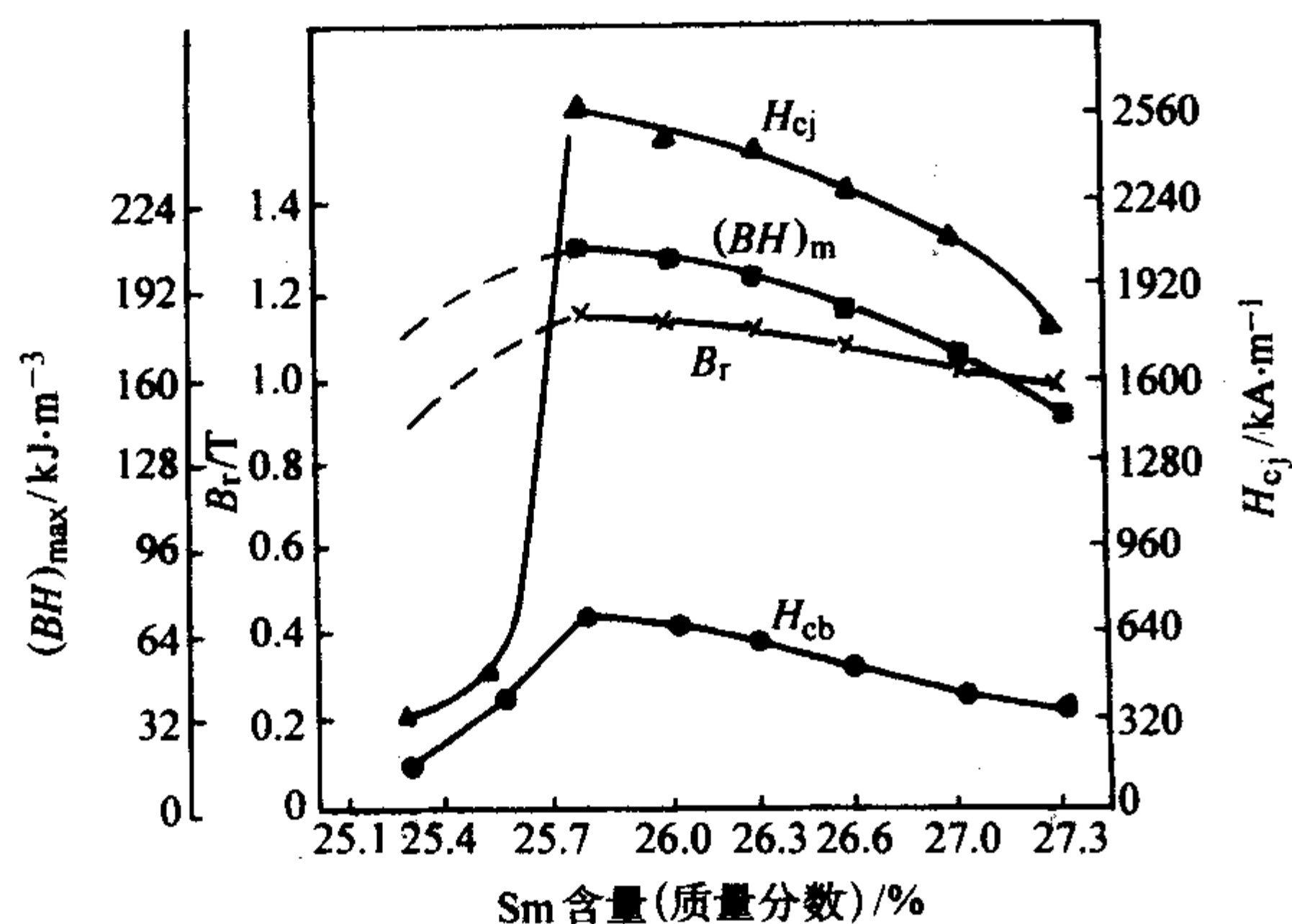


图 12.1-32 Sm-Co-4.6Cu-18.5Fe-2.4Zr 永磁体的磁性能与 Sm 含量的关系

2) Fe 含量对磁性能的影响。在不含 Zr 的 Sm (Co、Cu、Fe), 系永磁材料中已经看到,  $B_r$  随 Fe 含量的增加而提高, 而  $H_{cj}$  却下降。然而, 对于 Sm (Co、Cu、Fe、Zr), 系永磁材料, 则有所不同, 在  $B_r$  随 Fe 含量增加而提高的同时, 矫顽力  $H_{cj}$  在某一 Fe 含量时会出现峰值。图 12.1-33 示出了低  $H_{cj}$  型成分为 25.5Sm-Co-Fe-8Cu-1Zr (质量分数) 永磁体磁性能与 Fe 含量的关系。在这种含 1% (质量分数) Zr 的永磁体中,  $B_r$ ,  $H_{cj}$  以及  $(BH)_{max}$  最初均随 Fe 含量的增加而提高。当 Fe 含量达 14% (质量分数) 时, 也就是相当于 Sm  $(Co_{0.694}Cu_{0.099}Fe_{0.198}Zr_{0.009})_{7.47}$  的永磁体,  $H_{cj}$  开始下降。对于高  $H_{cj}$  型 Sm  $(Co_{0.887-y}Cu_{0.08}Fe_yZr_{0.033})_{8.3}$  永磁体, 适当的 Fe 含量也有助于  $H_{cj}$  的提高, 当  $y=0.10$  时, 矫顽力  $H_{cj}$  达到最大值 (约为 3184 kA/m), 但 Fe 含量进一步增加, 则会导致  $H_{cj}$  的下降 (见图 12.1-34)。有关具有高  $H_{cj}$  的 Sm  $(Co_{0.675-y}Cu_{0.078}Fe_{0.22+y}Zr_{0.027})_{8.22}$  永磁体的研究表明, 当成分为 Sm  $(Co_{0.654}Cu_{0.078}Fe_{0.241}Zr_{0.027})_{8.22}$  时, 永磁体可以获得最高的  $(BH)_{max}$  (218 kJ/m³)。尽管 Fe 含量较高, 但仍可具有相当高的矫顽力,  $H_{cj}=2388$  kA/m。由此看来, 对于 Zr 含量高的 Sm (Co、Cu、Fe、Zr), 永磁体, 在相当宽的 Fe 含量范围内都可供  $H_{cj}$  保持在较高的水平, 为了获得高的磁能积可以使永磁体具有较高的 Fe 含量。

3) Cu 含量对磁性能的影响。Cu 对提高 Sm (Co、Cu、Fe), 系永磁体的矫顽力  $H_{cj}$  起着重要的作用。在含 Zr 的 Sm (Co、Cu、Fe、Zr), 系永磁体中, 为了获得高的  $H_{cj}$ , 也需要加入适量的 Cu。图 12.1-35 示出了 Cu 含量对低  $H_{cj}$  型成分为 25.5Sm-Co-8Fe-Cu-1Zr (质量分数) 永磁体矫顽力  $H_{cj}$  的影响。可见, 只要 Cu 含量大于 5% (质量分数), 这种永磁体便可获得较高的  $H_{cj}$ 。随 Cu 含量的进一步增加, 矫顽力  $H_{cj}$  迅速提高, 在 Cu 含量大于 10% (质量分数) 时,  $H_{cj}$  开始呈现下

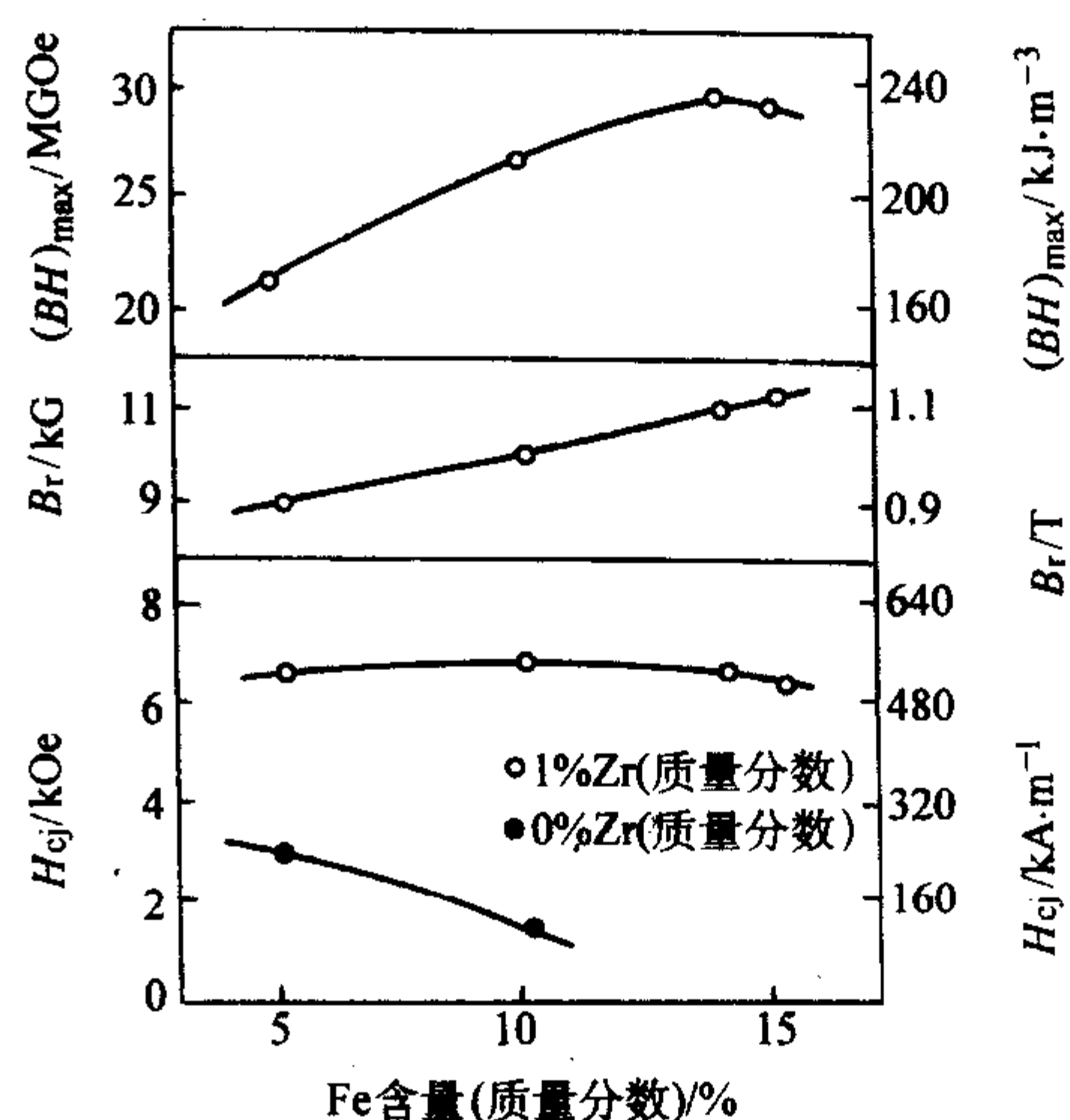


图 12.1-33 25.5Sm-Co-Fe-8Cu-0 或 1Zr 永磁体的磁性能与 Fe 含量的关系

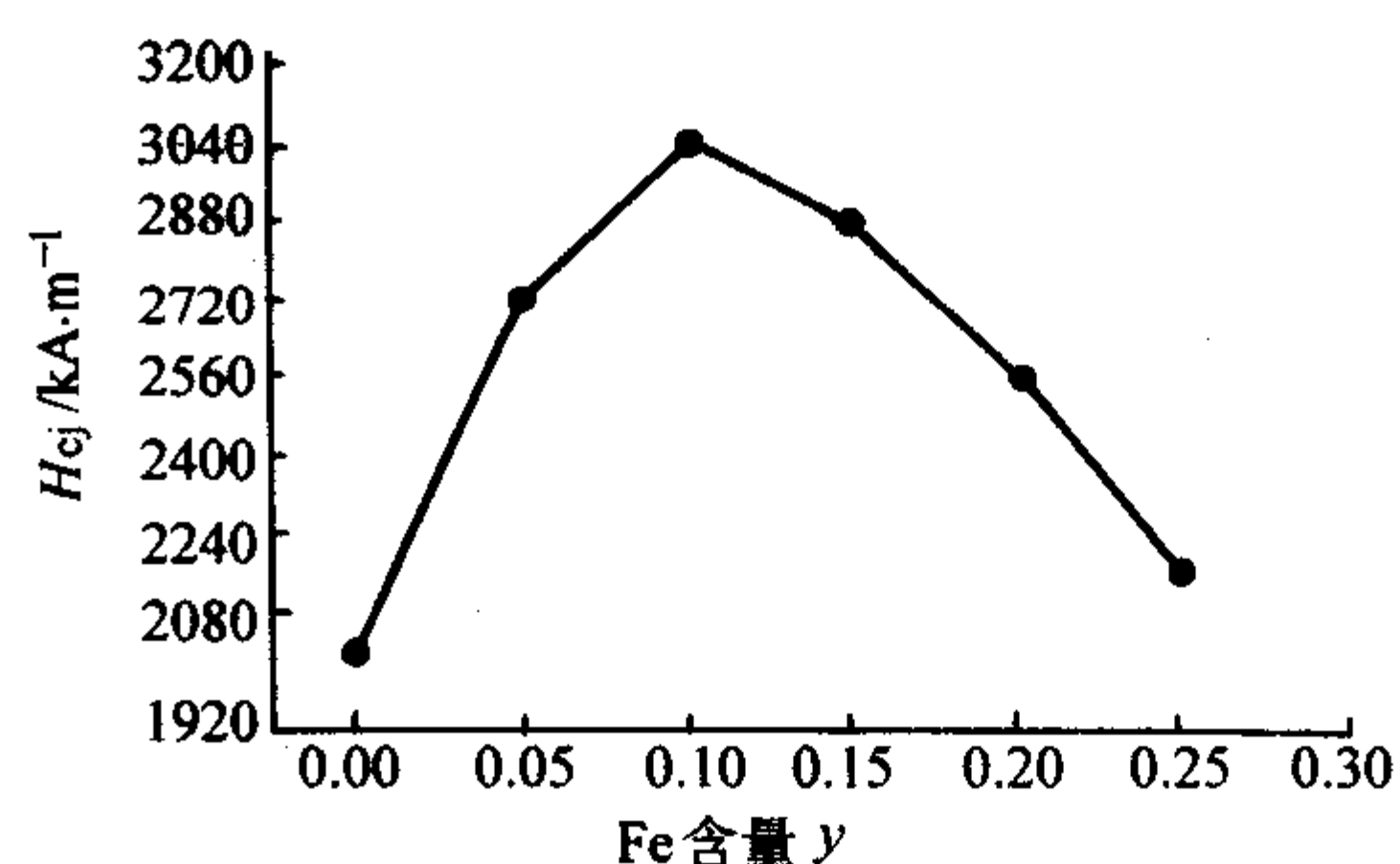


图 12.1-34 Sm  $(Co_{0.887-y}Cu_{0.08}Fe_yZr_{0.033})_{8.3}$  永磁体的  $H_{cj}$  与 Fe 含量的关系

降的趋势。与不含 Zr 的同类永磁体相比, 在相同的 Cu 含量时可获得更高的  $H_{cj}$ 。而对于高  $H_{cj}$  型的 Sm  $(Co_{0.86-x}Cu_xFe_{0.1}Zr_{0.04})_x$  永磁体,  $H_{cj}$  和  $M_s$  随 Cu 含量的变化示于图 12.1-36。随 Cu 含量的增加,  $M_s$  逐渐降低, 而  $H_{cj}$  与 Cu 含量的关系都随  $z$  值的不同而有所不同。有效  $z$  值为 8.5 的永磁体在  $x=0.088$  时,  $H_{cj}$  达 3184 kA/m 左右的最大值, 而有效  $z$  值为 7.5 的永磁体在  $x$  达 0.168 之前, 一直随 Cu 含量的增加而增加。

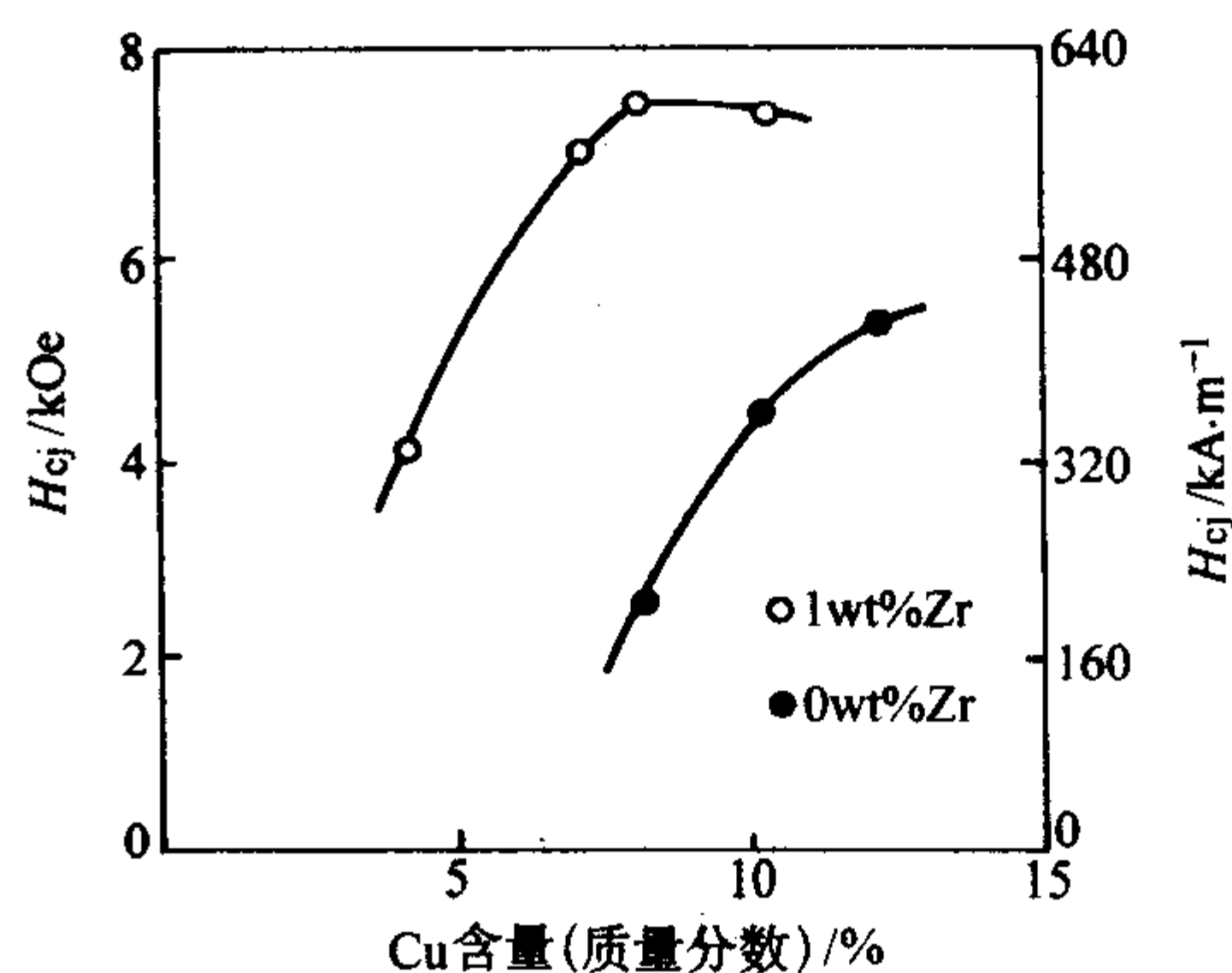


图 12.1-35 成分为 25.5Sm-Co-Cu-8Fe-0 或 1Zr 永磁体的  $H_{cj}$  与 Cu 含量的关系

4) Zr 含量对磁性能的影响。在 Sm (Co, Cu, Fe, Zr), 系永磁材料中, 当 Zr 含量很低时对  $M_s$  并未产生明显的影响, 而当 Zr 含量较高时会使  $M_s$  有某些降低。Zr 对这类永磁体的关键作用在于提高矫顽力  $H_{cj}$ 。从图 12.1-35 可以看出, 含少量 Zr 的低  $H_{cj}$  型 25.5Sm-Co-Cu-8Fe-1Zr 永磁体的矫顽力比无 Zr 的 25.5Sm-Co-Cu-8Fe 永磁体得到了明显的改善。Zr 对



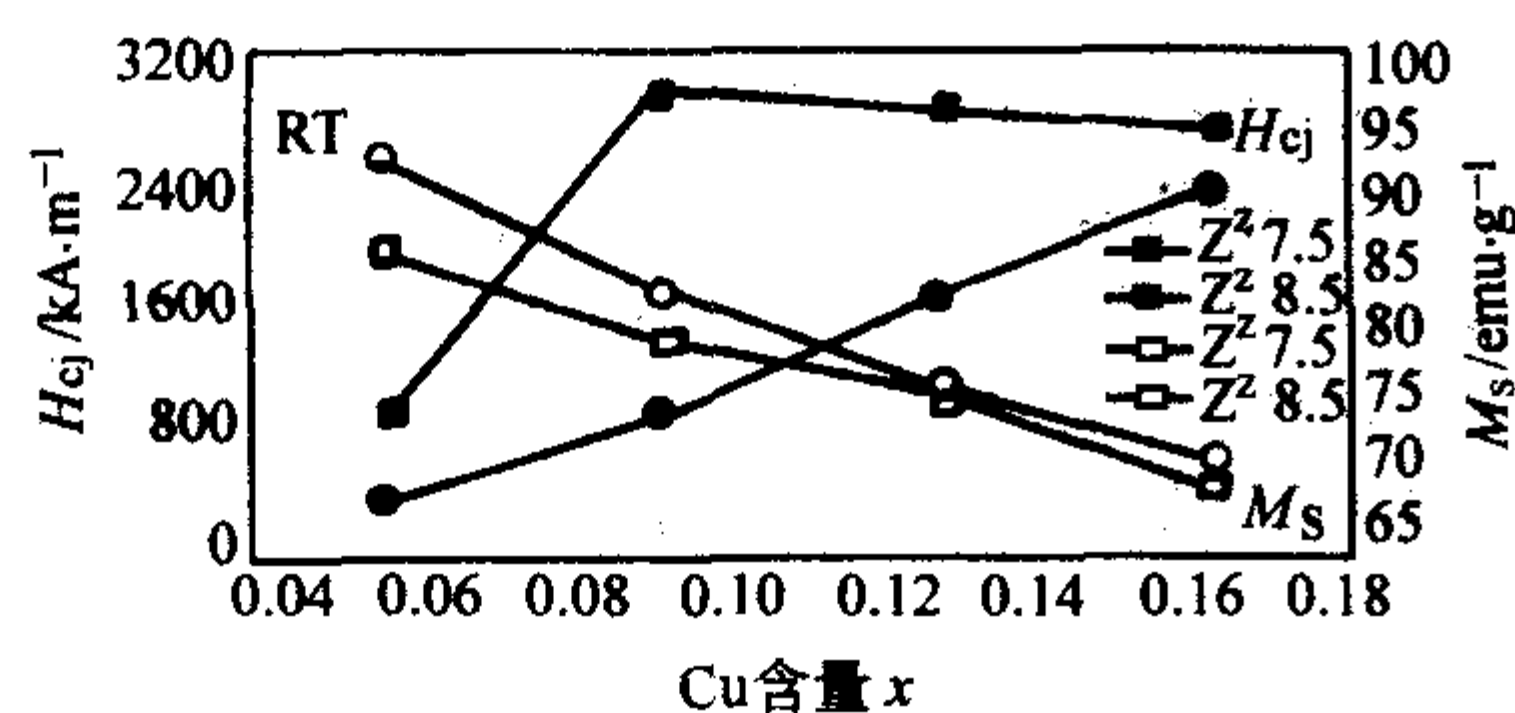


图 12.1-36  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.86-x}\text{Cu}_{0.88}\text{Fe}_{0.1}\text{Zr}_{0.04})_z$  永磁体的  $H_{cj}$  和  $M_s$  与 Cu 含量的关系 ( $Z=7.5$  和  $8.5$ )

$\text{Sm}(\text{Co}_{0.812-u}\text{Cu}_{0.88}\text{Fe}_{0.1}\text{Zr}_u)_{8.5}$  永磁体  $H_{cj}$  的影响示于图 12.1-37。在这种永磁体中, 当 Zr 含量较低时, 如  $u=0.01$ ,  $H_{cj}$  仅稍有提高; 但在  $u=0.02\sim 0.06$  的范围内, 可以获得相当高的矫顽力,  $H_{cj}$  可达 3184 kA/m 左右。更高的 Zr 含量不仅无益于矫顽力的提高, 反而引起矫顽力的明显下降。

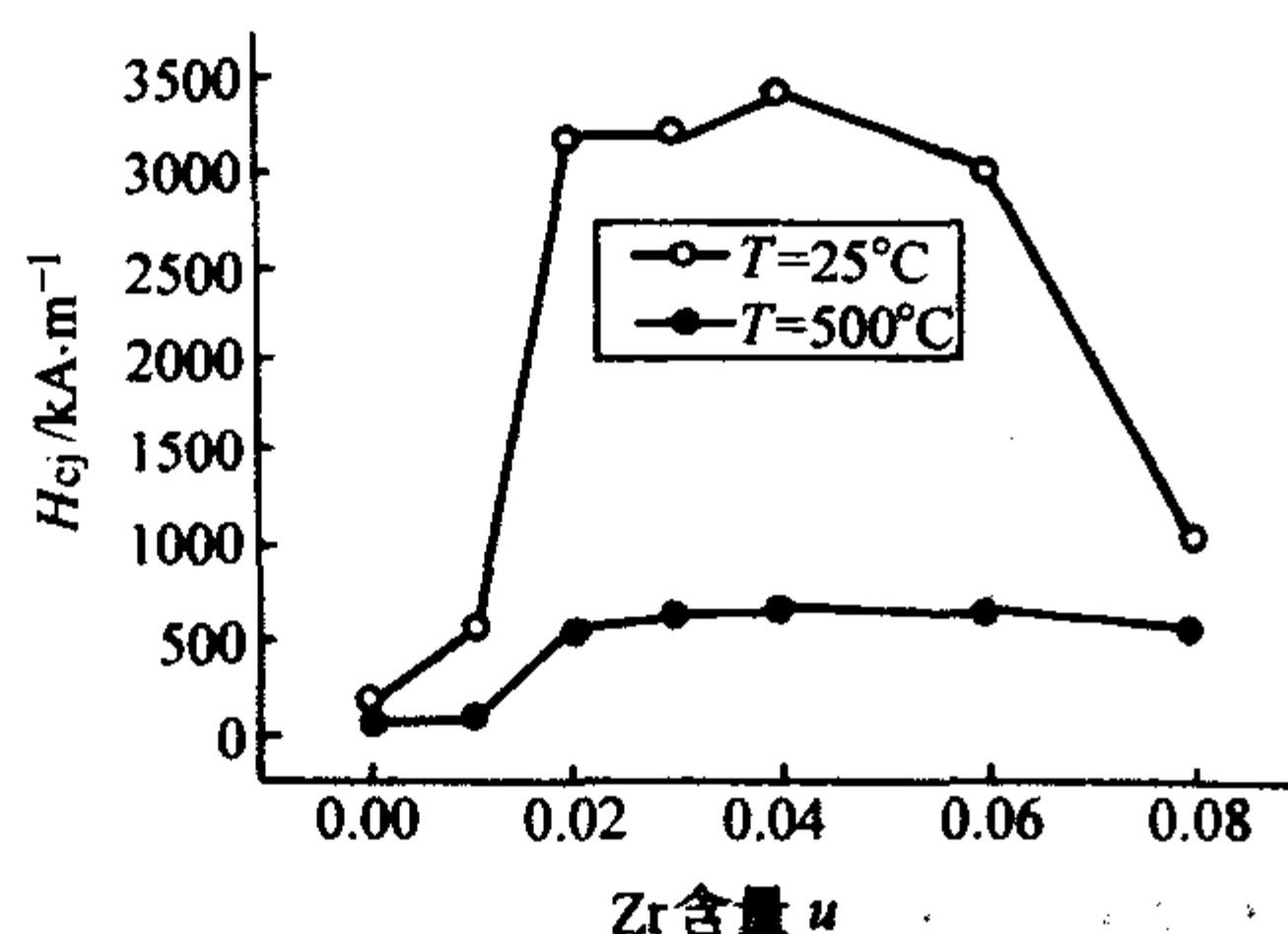


图 12.1-37  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.812-u}\text{Cu}_{0.88}\text{Fe}_{0.1}\text{Zr}_u)_{8.5}$  永磁体在 25°C 和 500°C 的  $H_{cj}$  与 Zr 含量的关系

应当指出的是, 为了使这种 2:17 型稀土钴永磁材料获得高的矫顽力, 所加入的 Zr 含量需要与适当的 Cu、Fe 及 Sm 含量相配合。图 12.1-38 示出了  $\text{Sm-Co-7Cu-22Fe-0}\sim 3.5\text{Zr}$  (质量分数) 永磁体的  $H_{cj}$  与 Zr 含量和 Sm 含量的关系。显然, 为使永磁体获得高矫顽力, 在 Zr 含量增加时需适当降低 Sm 含量。

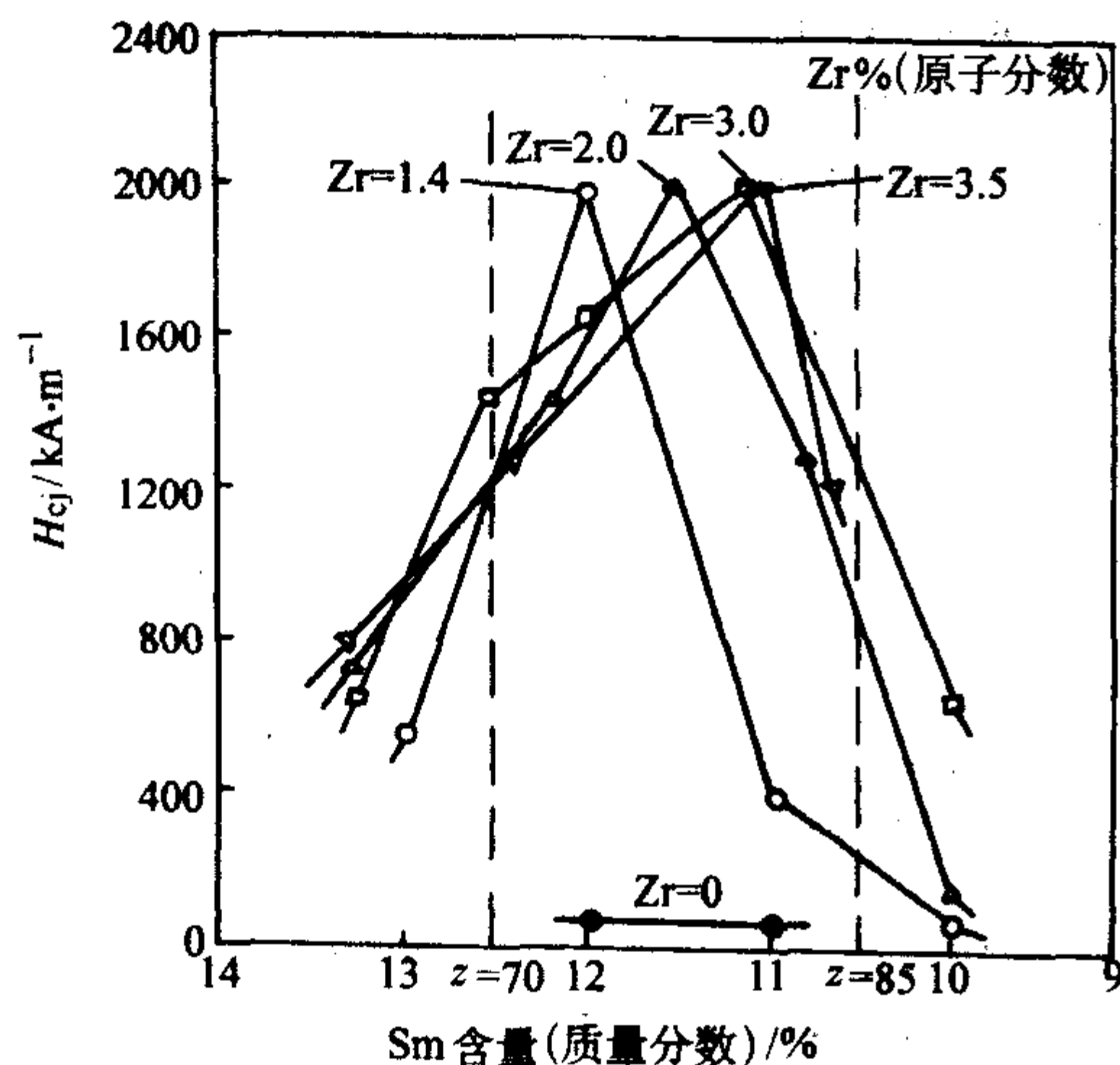


图 12.1-38  $\text{Sm-Co-7Cu-22Fe-0}\sim 3.5\text{Zr}$  永磁体的  $H_{cj}$  与 Zr 含量和 Sm 含量的关系

实际上在通常的情况下往往更为关注永磁材料的  $(BH)_{max}$ 。为了制备具有高磁能积的  $\text{Sm}(\text{Co}、\text{Cu}、\text{Fe}、\text{Zr})_z$  永磁体, 在添加适量 Zr 的同时, 并在确保获得足够高的矫顽力的条件下, 尽可能地降低 Cu 含量, 提高 Fe 含量, 如图

12.1-39 所示。低 Cu, 高 Fe 的  $\text{Sm}(\text{Co}、\text{Cu}、\text{Fe}、\text{Zr})_z$  永磁体具有更高的  $J_s$ , 从而有望获得高的磁能积。

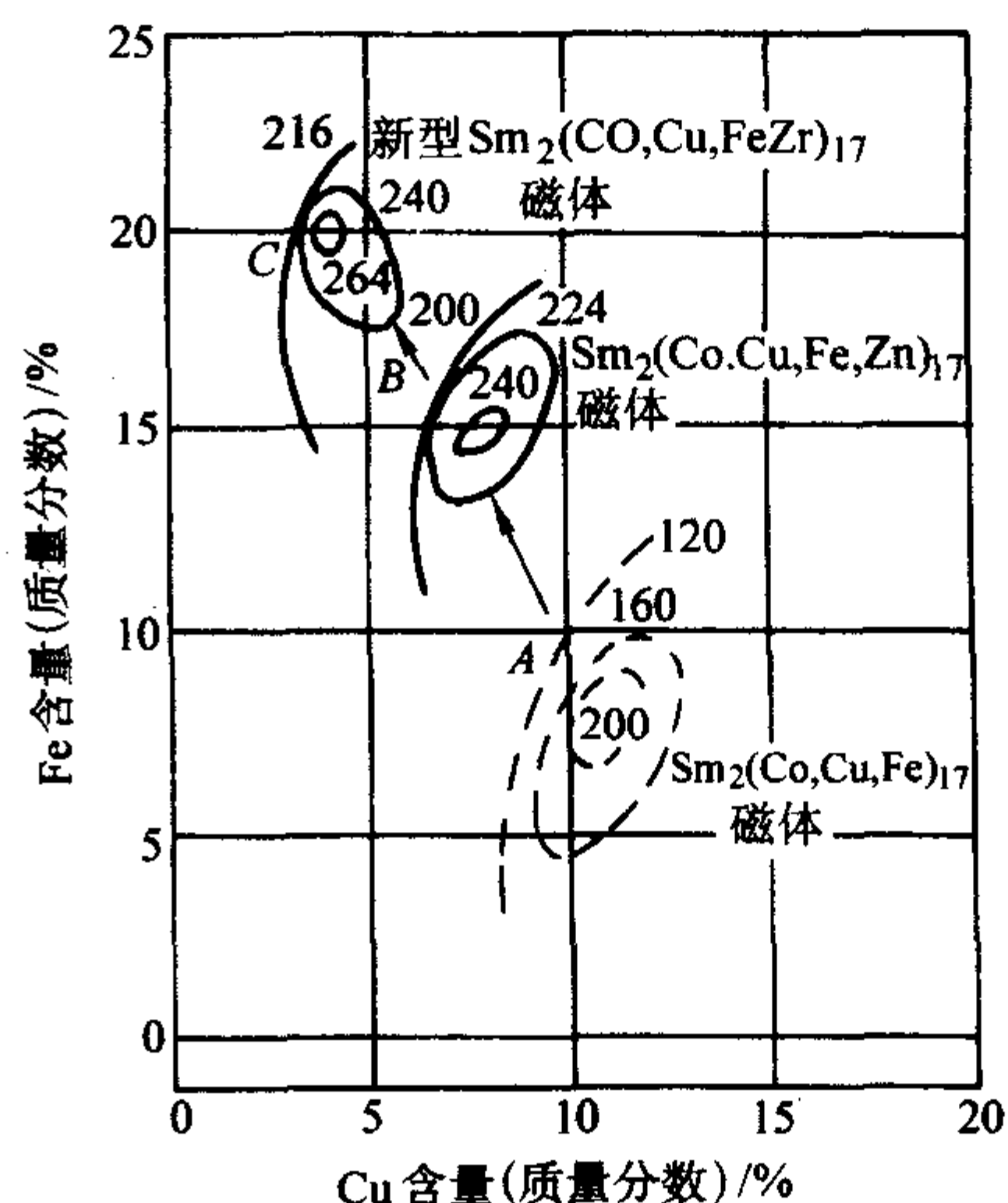


图 12.1-39  $\text{Sm}(\text{Co}、\text{Cu}、\text{Fe}、\text{Zr})_z$  永磁体的  $(BH)_{max}$  与 Cu 和 Fe 含量的关系

A 25.5Sm-Co-Cu-Fe 永磁体; B 25.5Sm-Co-Cu-Fe-1.5Zr 永磁体; C 25.5Sm-Co-Cu-Fe-2.0Zr 永磁体; 图中数字为  $(BH)_{max}$ , kJ/m³

为了综合了解成分与磁性能之间的关系, 表 12.1-12 汇列了一些文献中报道的  $\text{Sm}(\text{Co}_{1-x-y-z}\text{Cu}_x\text{Fe}_y\text{Zr}_z)_z$  的成分和磁性能。从表可见, 对于  $Zr < 1.5\%$  (质量分数) 的低  $H_{cj}$  型永磁体, Sm 含量和 Cu 含量较高, 而 Fe 含量不易过高。对于含 Zr 量在 2.3% (质量分数) 左右的永磁体, 为了获得高磁能积, 可适当降低 Cu 含量, 提高 Fe 含量。而为了获得较高的矫顽力, Cu 含量虽低于含 Zr 较少的永磁体, 但仍需维持在较高的水平, 并适当降低 Fe 含量。而对于 Zr 含量较高的永磁体, 只有当 Sm 含量较低, 亦即  $z$  值较大时, 才可望获得高的永磁性能。当然, 需要说明的是, 表 12.1-12 提供的数据由于制作工艺及制备条件不尽相同, 因此只能作为成分设计或成分配置时的参考。在制备这类永磁体时, 由于所含合金元素较多, 各元素之间还存在某些相互作用, 因而很难给出成分的确切范围。为此必须根据各个合金元素的作用, 结合所要达到的磁性能指标, 在本身的制备条件下通过具体实验对所需的永磁体成分加以确定。

表 12.1-12 某些  $\text{Sm}(\text{Co}_{1-x-y-z}\text{Cu}_x\text{Fe}_y\text{Zr}_z)_z$  永磁体的成分及磁性能

| 永磁体成分 <sup>①</sup>  | 磁性能               |                                      |                                      |  |
|---|-------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--|
|   | $B_r/T$           | $H_{cb}/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ | $H_{cj}/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ | $(BH)_{max}/\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ |
| $\text{Sm}(\text{Co}_{0.681}\text{Cu}_{0.099}\text{Fe}_{0.211}\text{Zr}_{0.009})_{7.65}$<br>25Sm-51Co-8Cu-15Fe-1Zr      | 1.08<br>~<br>1.12 | 477.6 ~<br>541.2                     | 493.5 ~<br>557.2                     | 199.0 ~<br>214.9                         |
| $\text{Sm}(\text{Co}_{0.69}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{Zr}_{0.01})_{7.4}$<br>25.6Sm-51.2Co-8.0Cu-14.1Fe-1.1Zr   | 1.10              | —                                    | 517.0                                | 231                                      |
| $\text{Sm}(\text{Co}_{0.676}\text{Cu}_{0.099}\text{Fe}_{0.212}\text{Zr}_{0.013})_{7.63}$<br>25Sm-50.5Co-8Cu-15Fe-1.5Zr  | 1.12              | —                                    | 557.2                                | 238.8                                    |
| $\text{Sm}(\text{Co}_{0.65}\text{Cu}_{0.05}\text{Fe}_{0.28}\text{Zr}_{0.02})_{7.7}$<br>24.9Sm-48.8Co-4.1Cu-19.9Fe-2.3Zr | $\geq$<br>1.20    | —                                    | 1034.8                               | 262.6                                    |



续表 12.2-12

| 永磁体成分 <sup>①</sup>  | 磁性能     |                          |                          |                              |
|---|---------|--------------------------|--------------------------|------------------------------|
|   | $B_r/T$ | $H_{cb}/kA \cdot m^{-1}$ | $H_{cj}/kA \cdot m^{-1}$ | $(BH)_{max}/kJ \cdot m^{-3}$ |
| Sm (Co <sub>0.68</sub> Cu <sub>0.08</sub> Fe <sub>0.22</sub> Zr <sub>0.02</sub> ) <sub>7.4</sub><br>25.5Sm-50.4Co-6.4Cu-15.4Fe-2.3Zr  | 1.10    | 788.0                    | 1 830.8                  | 222.8                        |
| Sm (Co <sub>0.68</sub> Cu <sub>0.08</sub> Fe <sub>0.21</sub> Zr <sub>0.03</sub> ) <sub>7.22</sub><br>25.9Sm-49.8Co-6.3Cu-14.6Fe-3.4Zr   | 1.03    | 772.0                    | 1 835.0                  | 207.7                        |
| Sm (Co <sub>0.654</sub> Cu <sub>0.078</sub> Fe <sub>0.24</sub> Zr <sub>0.027</sub> ) <sub>8.22</sub><br>23.6Sm-49.6Co-6.4Cu-17.2Fe-3.2Zr                                      | 10.6    | 732.3                    | 2 388.0                  | 218.9                        |
| Sm (Co <sub>0.67</sub> Cu <sub>0.08</sub> Fe <sub>0.22</sub> Zr <sub>0.03</sub> ) <sub>8.0~8.33</sub><br>24Sm-50.4Co-6.5Cu-15.6Fe-3.5Zr ~<br>23.3Sm-50.8Co-6.6Cu-15.8Fe-3.5Zr | —       | —                        | 2 626.8                  | 214.9                        |

① 均为质量分数。

(2) Sm (Co、Cu、Fe、Zr)<sub>2</sub> 系永磁体的烧结及热处理

烧结 Sm (Co、Cu、Fe、Zr)<sub>2</sub> 系永磁体的制备工艺流程与 RCo<sub>5</sub> 永磁体大体相同，不同之处在于烧结及热处理工艺。这种含 Zr 的 2:17 型稀土钴永磁体烧结后的热处理工艺比较复杂，图 12.1-40 示出了烧结及热处理工艺，图中的下半部分还给出了永磁体磁滞回线在热处理过程中的变化。

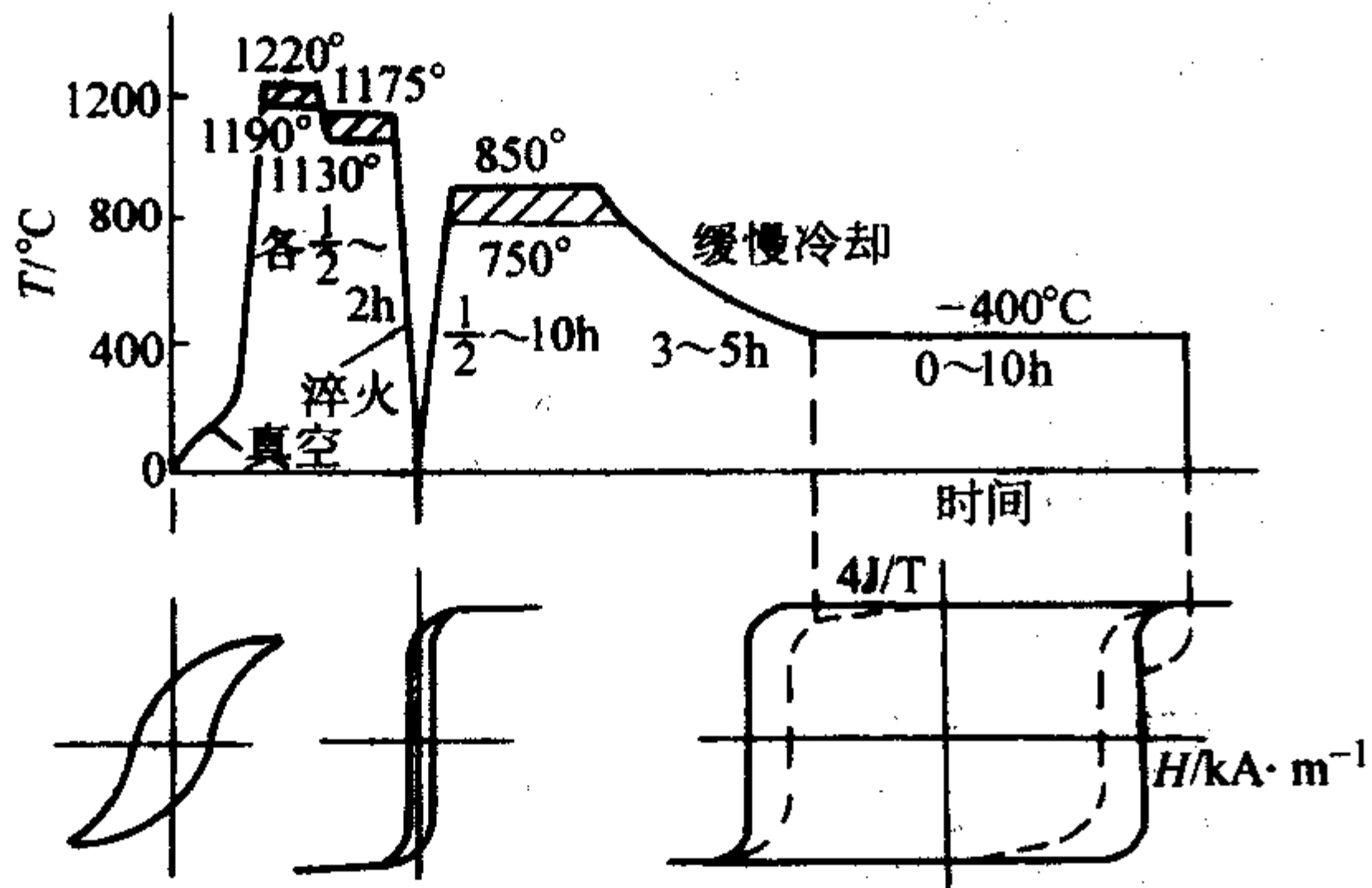


图 12.1-40 Sm (Co、Cu、Fe、Zr)<sub>2</sub> 永磁体的烧结及热处理工艺示意图

Sm (Co、Cu、Fe、Zr)<sub>2</sub> 永磁体一般采用单一合金的固相烧结，也可以采用添加液相添加剂的液相烧结。烧结温度  $t_{\text{烧}}$  与不含 Zr 的 Sm (Co、Cu、Fe)<sub>2</sub> 永磁体相近，一般处于 1 190~1 220℃ 之间，烧结时间约为 0.5~2 h。

烧结后需经固溶处理，固溶处理温度  $t_{\text{固}}$  可选择在 1 130~1 170℃ 之间，固溶时间约为 0.5~2 h。固溶处理的目的在于得到均匀一致的单相固溶体。有关相图的测定结果表明，在 Sm-Co 二元系合金中加入 Cu 和 Fe 后，在高温下的 2:17 相区向富 Sm 侧扩展。在较高 Cu 和较低 Fe 时，如 Sm-Co-13Cu-10Fe (原子分数) 合金，在 2:17 相区内存在三种晶体结构，即 Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub>、TbCu<sub>7</sub> 和 Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>。一般在富 Sm 的高温区存在 TbCu<sub>7</sub> 结构。只有在这一相区进行固溶处理方能获得高的矫顽力。而在低 Cu 高 Fe 的合金中，如 Sm-Co-7Cu-22Fe (原子分数) 合金，在 2:17 相区内只存在 Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> 型结构，在此相区进行固溶处理，矫顽力很低。由于加入 Zr 值上述成分合金的相图发生了改变。图 12.1-41 示出了 Sm-Co-7Cu-22Fe-2Zr (摩尔分数) 合金的纵截面相图。Zr 的加入使 2:17

相区同时向富 Co 侧和富 Sm 侧扩展。在 1 370℃ 时，2:17 相中 Sm 的溶解度从 9.5%，扩展到 13.0% (摩尔分数)，同时高温相区内的相结构也发生了变化。在 1 000℃ 以上，2:17 相具有 Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub> 型、Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub> 型 + TbCu<sub>7</sub> 型或 TbCu<sub>7</sub> 型结构。含 Sm11%~13% 的合金，经适当的高温固溶处理后可具有 TbCu<sub>7</sub> 型结构，从而为这种永磁体获得高矫顽力奠定了组织基础。

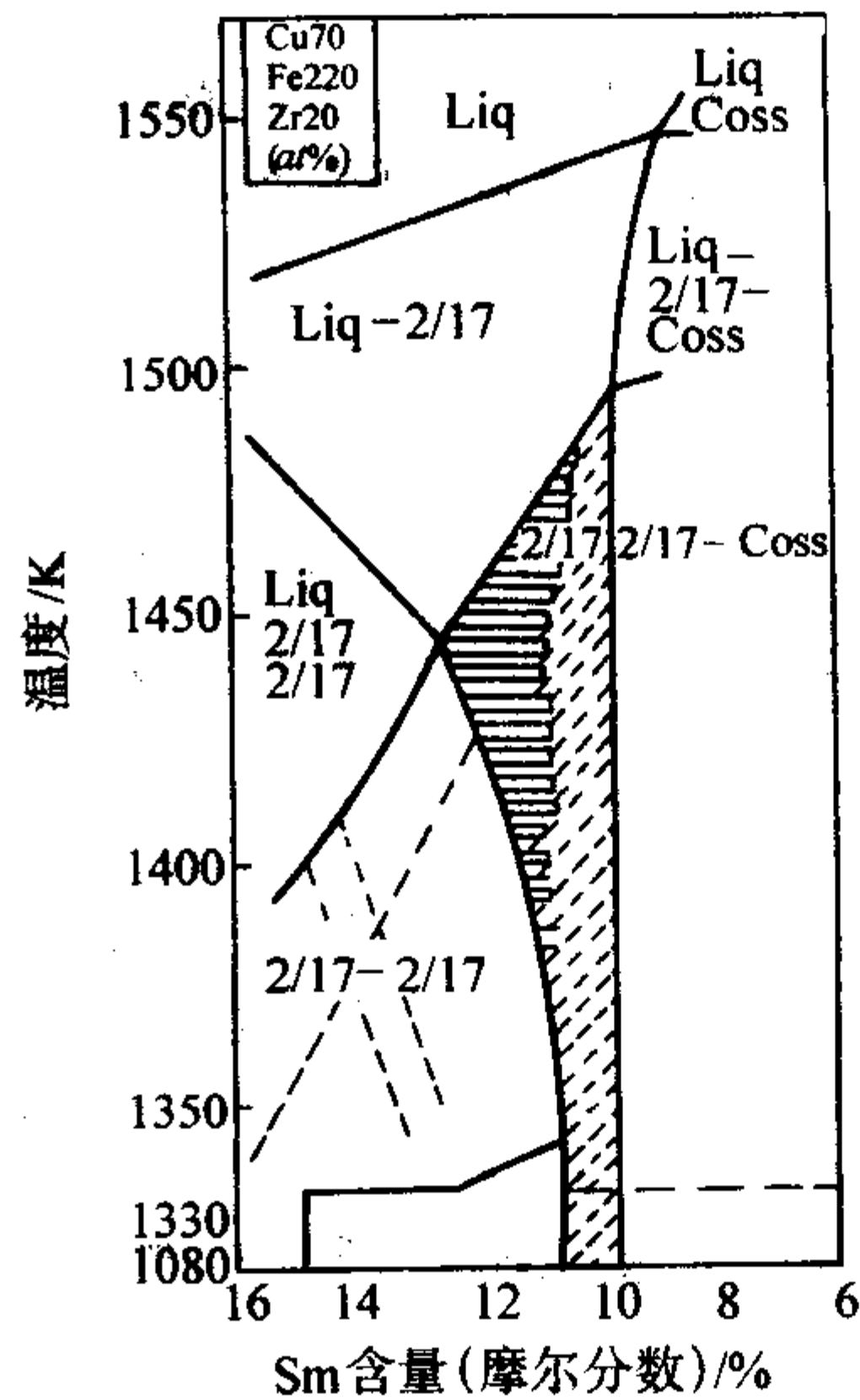


图 12.1-41 Sm-Co-7Cu-22Fe-2Zr (摩尔分数) 合金的纵截面相图

经固溶热处理的烧结永磁体需进行快冷或淬火。然后进行等温时效热处理，时效温度通常介于 750~850℃ 之间，时效时间随永磁体中的 Zr 含量而定，一般说来，Zr 含量越高所需的时间越长。随后可进行控速冷却，或采用分级时效的热处理。控速冷却是以 0.3~1.5℃/min 的速度冷却至 400℃，在此温度下时效约 10 h；分级时效可采用 700℃，1 h + 600℃，2 h + 500℃，4 h + 400℃，8~10 h 的工艺处理之。图 12.1-42 示出了等温时效与等温时效后分级时效对成分为 25.5Sm-Co-6Cu-15Fe-1.5Zr 和 25.5Sm-Co-6Cu-15Fe-3Zr (质量分数) 永磁体矫顽力  $H_{cj}$  的影响。不难看出，等温时效后进行分级时效处理对提高 2:17 型永磁体的矫顽力具有十分重要的作用。

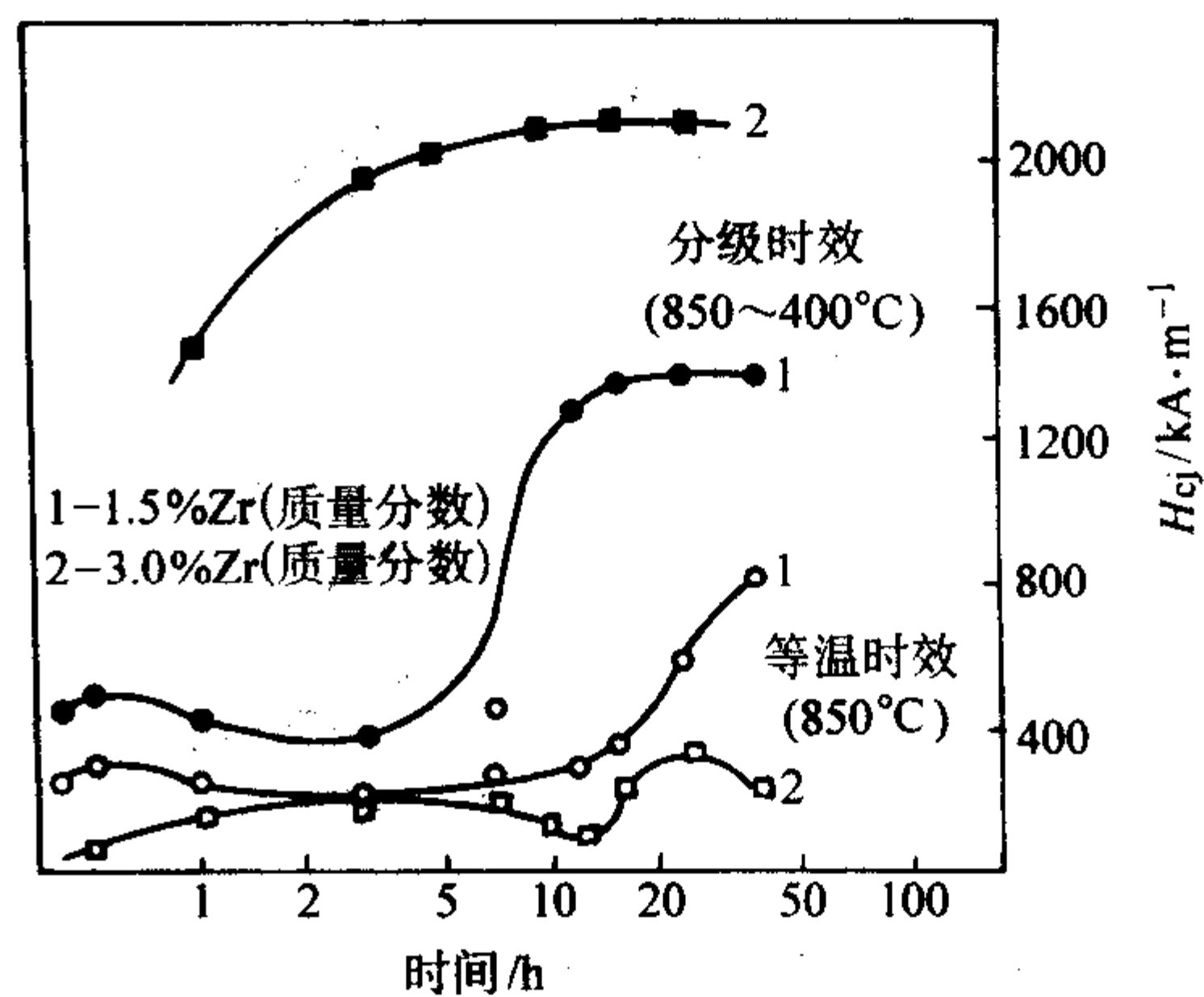


图 12.1-42 时效方式及一级时效 (等温时效) 时间对 25.5Sm-Co-6Cu-15Fe-Zr (质量分数) 永磁体  $H_{cj}$  的影响

Sm (Co、Cu、Fe、Zr)<sub>2</sub> 永磁体在热处理后的透射电镜照片示于图 12.1-43。其显微组织由胞状结构和片状结构混合



组成。在长菱形的胞内为菱方结构的  $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe})_{17}$  主相和六方结构的  $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Zr})_{17}$  的富 Zr 片状相，胞壁是六方结构的  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu})_5$  相。这种结构是在  $800^\circ\text{C}$  左右等温时效形成的，随后的控速冷却或分级时效的作用在于扩大主相  $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe})_{17}$  和胞壁  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu})_5$  相这两个相间的成分差，从而扩大两相间的畴壁能差，畴壁能低的胞壁相通过钉扎畴壁而获得高的矫顽力  $H_{\text{cj}}$ 。而片状相的作用被认为是为 Cu 快速进入胞壁区提供了通道，从而形成均匀的富 Cu 的  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu})_5$  胞壁相。有关  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_2$  永磁体胞状组织的精细结构可用图 12.1-44 给出的示意图加以表示。

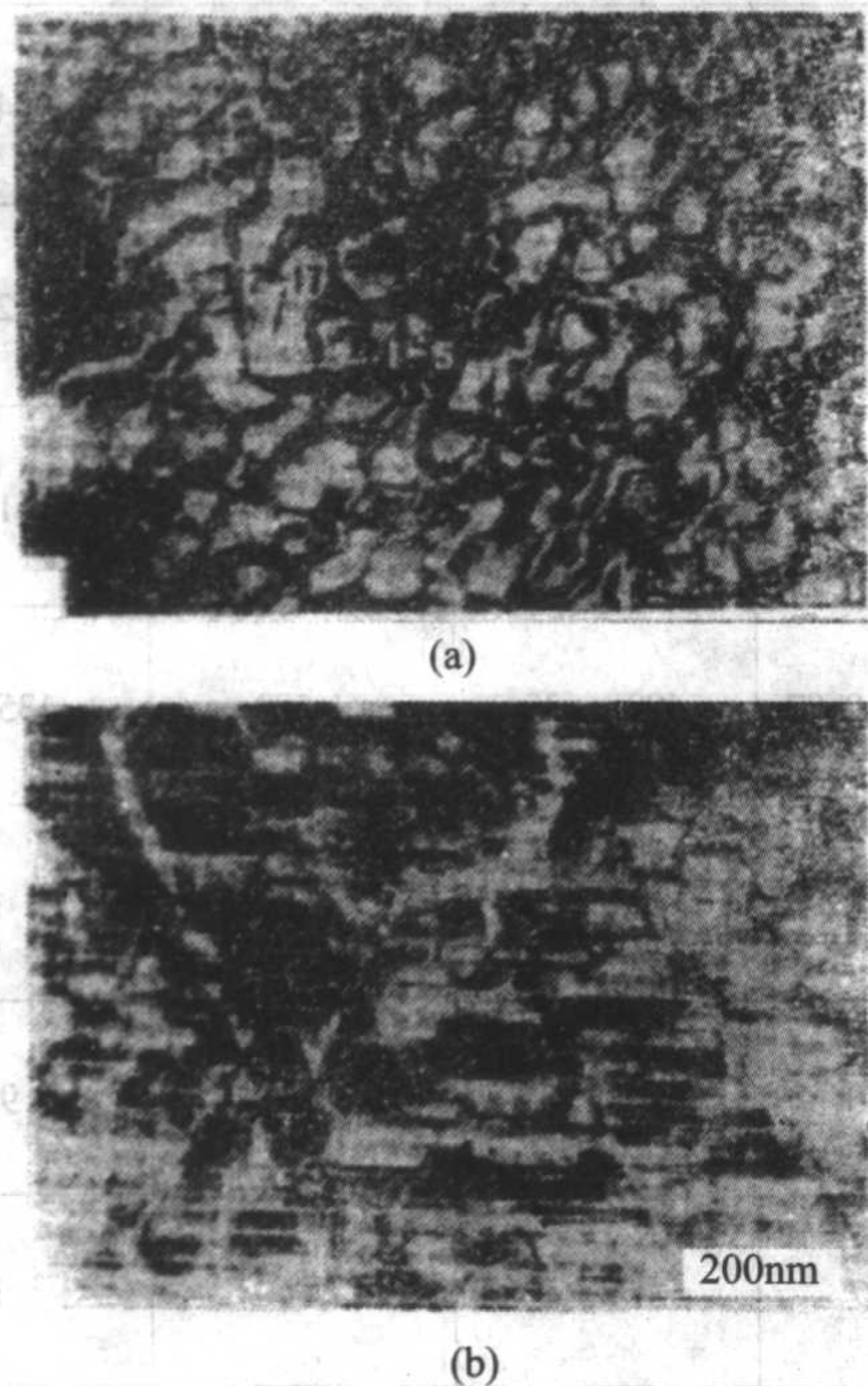


图 12.1-43  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_{17}$  永磁体的透射电镜照片  
(a) 垂直于磁场方向；(b) 平行于磁场方向

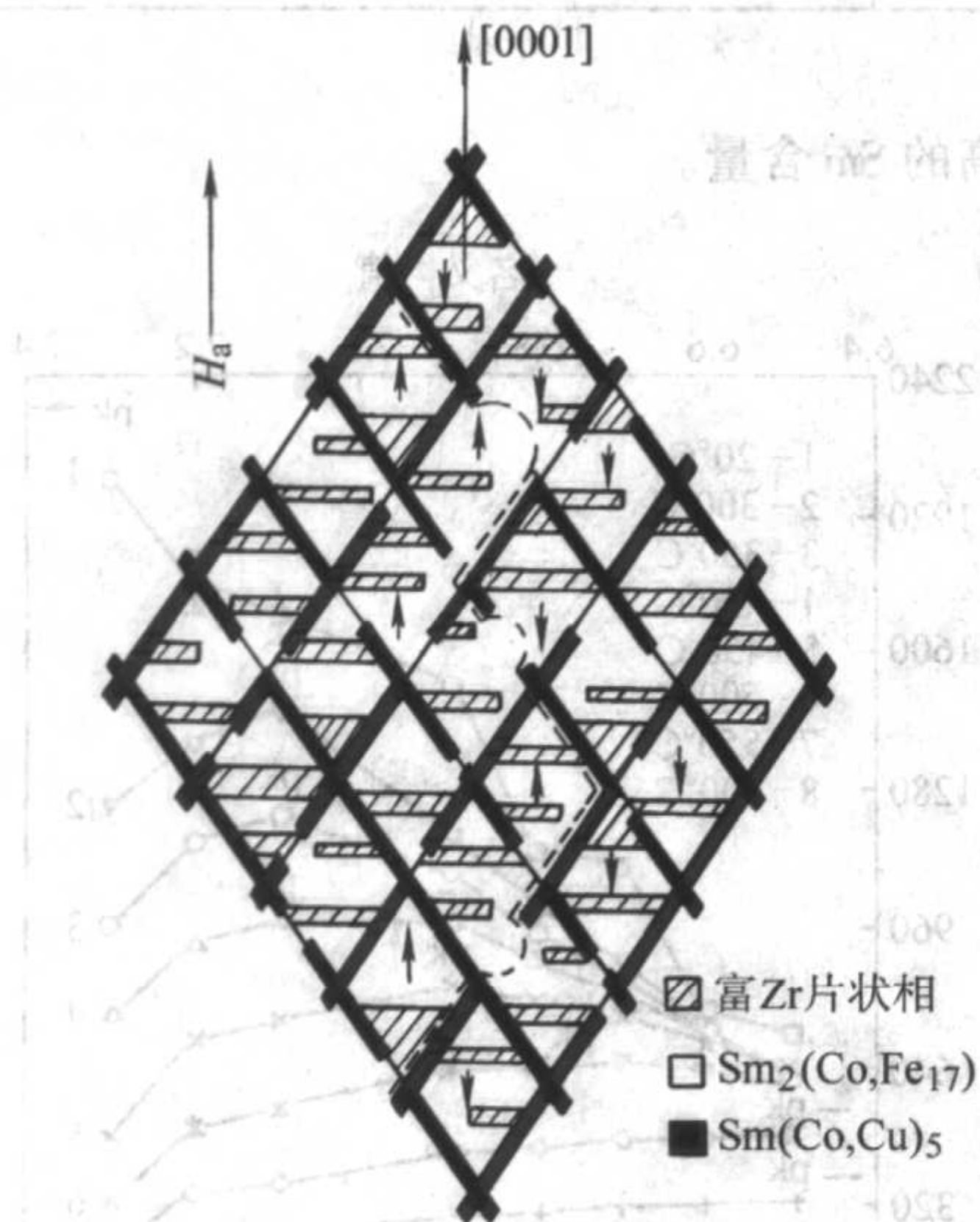


图 12.1-44  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_2$  永磁体的胞状结构示意图  
图中虚线为畴壁，箭头表示磁化强度方向

#### 2.2.4 低磁感温度系数 2:17 稀土钴永磁材料

与制备低磁感温度系数  $\text{RCO}_5$  永磁材料的补偿原理相同，用重稀土元素 HR 取代  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_2$  永磁体中的部分 Sm 可以制备出具有低磁感温度系数的 2:17 型 ( $\text{Sm}, \text{HR}$ )

( $\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr}$ )<sub>2</sub> 永磁材料。这种永磁材料与不含重稀土元素的  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_2$  在合金成分、制备工艺及显微组织方面大体相近，只是随着永磁体中 HR 取代 Sm 量的增加，在逐步改善磁感温度系数的同时，将会引起磁性能的改变，其中不可避免地使  $B_r$ 、 $(BH)_{\text{max}}$  有一定程度的降低。

在低  $H_{\text{cj}}$  型  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_2$  永磁体中，用 Er、Gd、Ho、Tb、Dy 单一重稀土元素取代部分 Sm 的研究结果表明，用 Er 取代部分 Sm 显示出良好的综合效果。例如，成分为  $(\text{Sm}_{0.6}\text{Er}_{0.4})(\text{Co}_{0.671}\text{Cu}_{0.10}\text{Fe}_{0.215}\text{Zr}_{0.014})_{7.45}$  的永磁体，在  $20 \sim 80^\circ\text{C}$  的范围内磁感温度系数接近为零， $B_r$  仍可保持  $0.94\text{T}$ ， $(BH)_{\text{max}}$  为  $143.2\text{ kJ/m}^3$ ，如表 12.1-13 所示。在表 12.1-13 中主要给出了用单一重稀土元素 Er、Gd 或复合重稀土元素 Gd+Dy，Er+Dy 取代部分 Sm 的高  $H_{\text{cj}}$  型永磁体的磁感温度系数及磁性能。这些成分的永磁体总体来说在获得较低磁感温度系数的同时，仍可保持较高的室温永磁性能。其中成分为  $\text{Sm}_{0.6}\text{Er}_{0.4}(\text{Co}_{0.68}\text{Cu}_{0.08}\text{Fe}_{0.22}\text{Zr}_{0.02})_{7.22}$  的永磁体在  $25\% \sim 100\%$  范围内磁感温度系数为  $+0.0009$ ，同时磁性能可达  $B_r = 0.88 \sim 0.93\text{ T}$ ， $(BH)_{\text{max}} = 143.2 \sim 159.2\text{ kJ/m}^3$ ， $H_{\text{cj}} = 1273.0 \sim 1353.2\text{ kA/m}$ 。成分为  $\text{Sm}_{0.6}\text{Gd}_{0.25}\text{Dy}_{0.15}(\text{Co}_{0.68}\text{Cu}_{0.08}\text{Fe}_{0.21}\text{Zr}_{0.03})_{7.22}$  的永磁体在  $20 \sim 200^\circ\text{C}$  范围内的磁感温度系数为  $-0.0098$ ， $B_r$ 、 $(BH)_{\text{max}}$  虽比前者稍低，但却具有更高的矫顽力， $H_{\text{cj}} = 1772 \sim 1872\text{ kA/m}$ 。应当指出的是，表中所列举的结果出处不同，由于制备工艺有所不同，各永磁体中 Co、Cu、Fe、Zr 的含量有一定差异。此外，磁感温度系数的测定条件，如测量的温度范围，永磁体的尺寸比 ( $L/D$ ) 也不尽一致，这些都会对实验结果产生一定影响，因此，表中提供的数据只能作为评价重稀土元素对磁感温度系数及磁性能作用时的参考。

#### 2.2.5 高温 2:17 稀土钴永磁材料

这里所说的高温永磁材料是指在某一高温 ( $\geq 400^\circ\text{C}$ ) 工作时  $B \sim H$  退磁曲线仍可保持为直线的永磁体。从现有的商用永磁材料来看，Alnico 永磁体具有高的居里温度和低的  $H_{\text{cj}}$  温度系数，但其  $H_{\text{cj}}$  很低， $B \sim H$  曲线为非线性曲线。具有最高磁能积的烧结 Nd-Fe-B 永磁体居里温度低，一般最高使用温度为  $100^\circ\text{C}$  左右，通过调整成分和改进制作工艺，也只能使其使用温度的上限提高到  $250^\circ\text{C}$ 。Sm-Co 永磁体具有足够高的居里温度和大的各向异性场， $H_{\text{cj}}$  的温度系数也不太大，不过  $\text{SmCo}_5$  永磁体的最高使用温度为  $250^\circ\text{C}$  左右，可供调整的成分十分有限，而多元的 2:17 型  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_2$  永磁体，最高使用温度可达  $300^\circ\text{C}$  左右，同时有可能对多种合金元素的含量加以调整，存在能满足高温使用要求的最大可能性，因此成为研发这种高温永磁材料的最佳候选者。

从式 (12.1-22) 可以看出，提高永磁材料的最高使用温度可以采用两种途径：一种是在保持  $\alpha_{H_{\text{cj}}}$  不变的条件下，提高永磁体的  $H_{\text{cj}}$ ，这属于一种常规的方法。对于高  $H_{\text{cj}}$  型  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_2$  永磁体来说，进一步提高  $H_{\text{cj}}$  虽有可能，但提高幅度有限。另一种是在保持一定室温  $H_{\text{cj}}$  的情况下，降低  $H_{\text{cj}}$  的温度系数  $\alpha_{H_{\text{cj}}}$ ，这是制备  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_2$  高温永磁体的主要方法。

研究表明， $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_2$  永磁体每个合金元素含量对其内禀矫顽力  $H_{\text{cj}}$  及  $H_{\text{cj}}$  的温度系数  $\alpha_{H_{\text{cj}}}$  都有某种程度的影响。永磁体中各合金元素的含量应当根据它的最高使用温度  $T_m$  及这一温度下的磁性能来加以确定，也就是说，永磁体的最高使用温度  $T_m$  及磁性能取决于各合金元素的最佳组合。



表 12.1-13 某些 (Sm、HR) (Co、Cu、Fe、Zr)<sub>z</sub> 永磁体的成分、磁感温度系数 $\bar{\alpha}$ 及磁性能

| 永磁体成分 <sup>①</sup>   | 磁感温度系数<br>$\bar{\alpha}/10^{-2} \text{K}^{-1}$ | 磁性能            |                                      |                                      |   |
|--|--|----------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---|
|  |  | $B_r/\text{T}$ | $H_{cb}/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ | $H_{cj}/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ | $(BH)_{\max}/\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ |
| $\text{Sm}_{0.8}\text{Er}_{0.2}(\text{Co}_{0.671}\text{Cu}_{0.10}\text{Fe}_{0.215}\text{Zr}_{0.014})_{7.45}$<br>20.3Sm-5.6Er-49.6Co-8Cu-15Fe-1.5Zr                           | -0.006 (50~100℃)<br>-0.018 (-50~100℃)          | 0.99           | —                                    | 461.6                                | 179.8                                     |
| $\text{Sm}_{0.6}\text{Er}_{0.4}(\text{Co}_{0.671}\text{Cu}_{0.10}\text{Fe}_{0.215}\text{Zr}_{0.014})_{7.45}$<br>15.1Sm-11.2Er-49.3Co-8Cu-14.9Fe-1.5Zr                        | 0.000 (50~100℃)<br>-0.002 (20~80℃)             | 0.94           | —                                    | 413.9                                | 143.2                                     |
| $\text{Sm}_{0.8}\text{Er}_{0.2}(\text{Co}_{0.68}\text{Cu}_{0.08}\text{Fe}_{0.22}\text{Zr}_{0.02})_{7.22}$<br>20.7Sm-5.7Er-49.7Co-6.3Cu-15.3Fe-2.3Zr                          | -0.012 (25~100℃)                               | 0.96~1.03      | 573.1~700.4                          | 955.2~<br>1 671.6                    | 119.4~183.0                               |
| $\text{Sm}_{0.6}\text{Er}_{0.4}(\text{Co}_{0.68}\text{Cu}_{0.08}\text{Fe}_{0.22}\text{Zr}_{0.02})_{7.22}$<br>15.4Sm-11.4Er-49.4Co-6.3Cu-15.2Fe-2.3Zr                         | +0.000 9 (25~100℃)                             | 0.88~0.93      | 605~636.8                            | 1 273.0~<br>1 353.2                  | 143.2~159.2                               |
| $\text{Sm}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}(\text{Co}_{0.65}\text{Cu}_{0.078}\text{Fe}_{0.25}\text{Zr}_{0.022})_{7.4}$<br>19.0Sm-6.7Gd-48Co-6Cu-17.5Fe-2.8Zr                           | -0.008 (25~100℃)<br>-0.019 (25~200℃)           | 0.92~0.98      | 680~720                              | 1 200~1 360                          | 161~175                                   |
| $\text{Sm}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}(\text{Co}_{0.65}\text{Cu}_{0.078}\text{Fe}_{0.25}\text{Zr}_{0.022})_{7.4}$<br>15.3Sm-10.6Gd-47.9Co-6Cu-17.4Fe-2.8Zr                          | -0.005 (25~100℃)<br>-0.013 (25~200℃)           | 0.85~0.87      | 600~635                              | 1 580                                | 135~143                                   |
| $\text{Sm}_{0.8}\text{Gd}_{0.125}\text{Dy}_{0.075}(\text{Co}_{0.68}\text{Cu}_{0.08}\text{Fe}_{0.21}\text{Zr}_{0.03})_{7.22}$<br>20.6Sm-3.4Gd-2.1Dy-48.7Co-6.3Cu-14.5Fe-3.4Zr | -0.026 (20~200℃)                               | 0.94           | 724                                  | >1 353                               | 172                                       |
| $\text{Sm}_{0.6}\text{Gd}_{0.25}\text{Dy}_{0.15}(\text{Co}_{0.68}\text{Cu}_{0.08}\text{Fe}_{0.21}\text{Zr}_{0.03})_{7.22}$<br>15.4Sm-6.7Gd-4.2Dy-49.5Co-6.3Cu-14.5Fe-3.4Zr   | -0.009 8 (20~200℃)                             | 0.87~0.91      | 629~660                              | 1 772~1 892                          | 136.9~155.2                               |
| $\text{Sm}_{0.8}\text{Er}_{0.1}\text{Dy}_{0.1}(\text{Co}_{0.675}\text{Cu}_{0.08}\text{Fe}_{0.22}\text{Zr}_{0.025})_{7.22}$<br>20.7Sm-2.9Er-2.8Dy-49.3Co-6.3Cu-15.2Fe-2.8Zr   | -0.024 (20~100℃)                               | 0.97           | 723                                  | >1 602                               | 176                                       |
| $\text{Sm}_{0.7}\text{Er}_{0.2}\text{Dy}_{0.1}(\text{Co}_{0.675}\text{Cu}_{0.08}\text{Fe}_{0.22}\text{Zr}_{0.025})_{7.22}$<br>18Sm-5.7Er-2.8Dy-49.2Co-6.3Cu-15.2Fe-2.8Zr     | -0.015 (20~100℃)                               | 0.95           | 697                                  | >1 579                               | 168                                       |

① 均为质量分数。

在不同温度下,  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.755}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.09}\text{Zr}_{0.025})_z$  永磁体的  $H_{cj}$  与  $z$  值的关系示于图 12.1-45。图中同时标出了名义  $z$  值和扣除因氧化而损失部分 Sm 后的有效  $z$  值。可见其室温  $H_{cj}$  随  $z$  值的变化规律与图 12.1-32 给出的结果基本一致, 即随  $z$  值的增加,  $H_{cj}$  不断增加, 只是增加的幅度有所不同。随着温度的提高, 特别是温度大于等于 500℃ 时,  $H_{cj}$  对  $z$  值变得不太敏感。在 300~500℃ 的温度范围内, 每条曲线都存在一个峰值 (以 pk 表示)。当  $z$  值小于  $H_{cj}$  峰值对应的  $z$  值时, 内禀矫顽力  $H_{cj}$  随  $z$  值的增加而增加; 当  $z$  值大于  $H_{cj}$  峰值对应的  $z$  值时, 内禀矫顽力  $H_{cj}$  随  $z$  值的增加而降低。而且, 随着温度的升高, 与峰值矫顽力对应的  $z$  值向低  $z$  值一侧移动。与 300、450、500℃ 内禀矫顽力  $H_{cj}$  峰值对应的有效  $z$  值分别为 7.86、7.62 和 7.38。室温下  $H_{cj}$  的峰值应出现在  $z \geq 8.10$ , 而 550℃ 和 600℃ 这一峰值应出现在  $z \leq 7.14$ 。另外, 从该图还可以看出, 当有效  $z = 7.14$  时, 在 300~450℃ 的温度范围内,  $H_{cj}$  随温度的提高反而稍有增加, 表明  $H_{cj}$  的温度系数为正。在有效  $z = 7.62$  之前, 随着  $z$  值的增加, 在 300~450℃ 范围内,  $H_{cj}$  均逐步提高, 且  $\alpha_{H_{cj}}$  为负, 数值增大。进一步增加  $z$  值, 负的温度系数值明显变大。当  $z$  值超过 7.86 时, 在 300~600℃ 的整个温度范围内,  $H_{cj}$  随  $z$  值的增加均下降。由此看来, 高温下使用的永磁体一般要比普通的高  $H_{cj}$  型  $\text{Sm}(\text{Co}、\text{Cu}、\text{Fe}、\text{Zr})_z$  永磁体具有较低的  $z$  值, 也就

是具有更高的 Sm 含量。

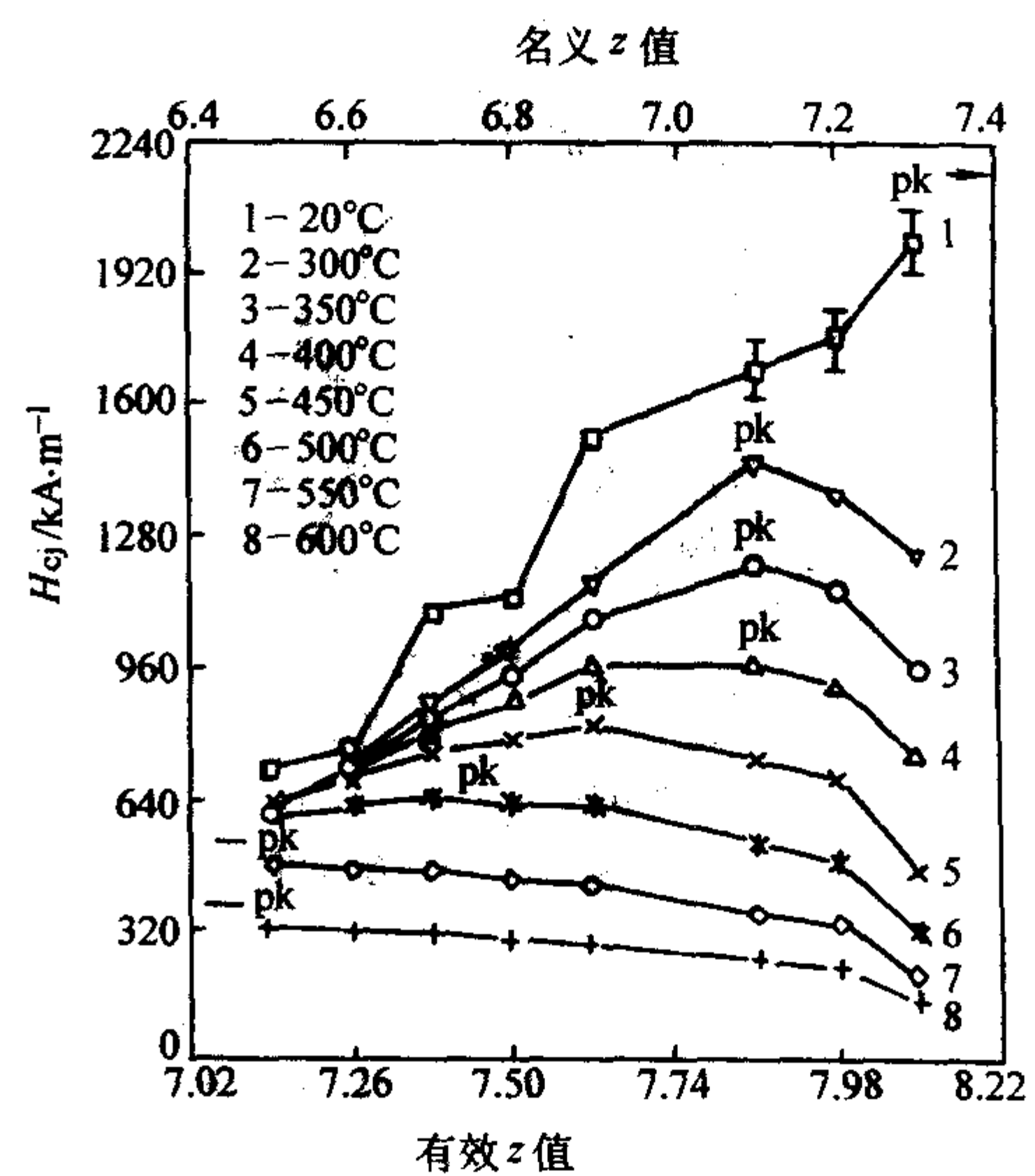


图 12.1-45 不同温度下  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.755}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.09}\text{Zr}_{0.025})_z$  永磁体的  $H_{cj}$  与  $z$  值的关系



图 12.1-46 示出了 Fe 含量和  $z$  值不同的  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.892-y}\text{Cu}_{0.078}\text{Fe}_y\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$  永磁体的  $H_{cj}$  与温度的关系。其中,有效  $z = 7.6 \sim 8.5$ , Fe 含量  $y = 0, 0.1$  和  $0.244$ 。可见  $y$  值越大,在同一温度区间内  $H_{cj}$  下降的越大,亦即  $H_{cj}$  的温度系数  $\alpha_{H_{cj}}$  越大。这可能是因为 Fe 取代 Co 的数量越多,基体 2:17 相的居里温度越低以及各向异性常数随温度的变化越大所致。另外,  $z$  值越小,  $H_{cj}$  受温度的影响就越小。在这种永磁体中加入适量的 Fe,如  $y = 0.1$  时,虽然使内禀矫顽力受温度的影响加大,  $\alpha_{H_{cj}}$  值升高,但其高温  $H_{cj}$  值却较高,因此有益于  $T_m$  的提高。

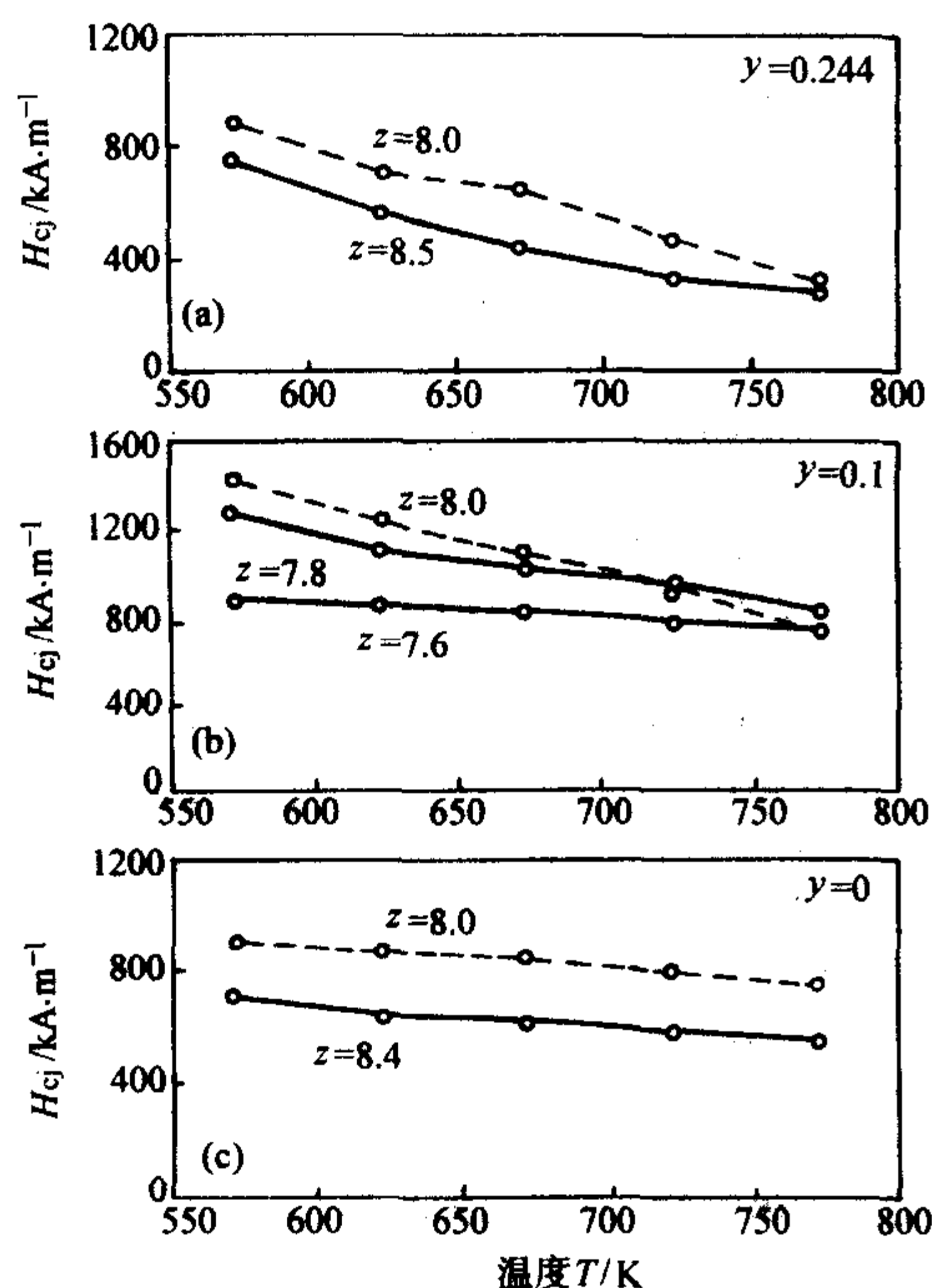


图 12.1-46 Fe 含量和  $z$  值不同的  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.892-y}\text{Cu}_{0.078}\text{Fe}_y\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$  永磁体的  $H_{cj}$  与温度的关系

对有效成分为  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.88-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{0.1}\text{Zr}_{0.02})_{7.5}$  永磁体的研究表明, Cu 含量对不同温度下内禀矫顽力  $H_{cj}$  的影响有所不同。如图 12.1-47 所示,当  $x = 0.068$  时,随着温度的升高,  $H_{cj}$  逐渐增加,亦即  $H_{cj}$  的温度系数  $\alpha_{H_{cj}}$  值为正,然而,在所有温度下的  $H_{cj}$  值都不高。当  $x = 0.128$  时,在较低的温度下具有较高的  $H_{cj}$ ,但因  $\alpha_{H_{cj}}$  值为负,超过  $450^\circ\text{C}$  后,  $H_{cj}$  已低于  $x = 0.088$  的永磁体。可见,在  $450^\circ\text{C}$  以下,这种永磁体的 Cu 含量选用  $x = 0.128$  更为有益,而 Cu 含量为  $x = 0.088$  的永磁体比其他两种 Cu 含量的永磁体呈现出了更好的高温性能。

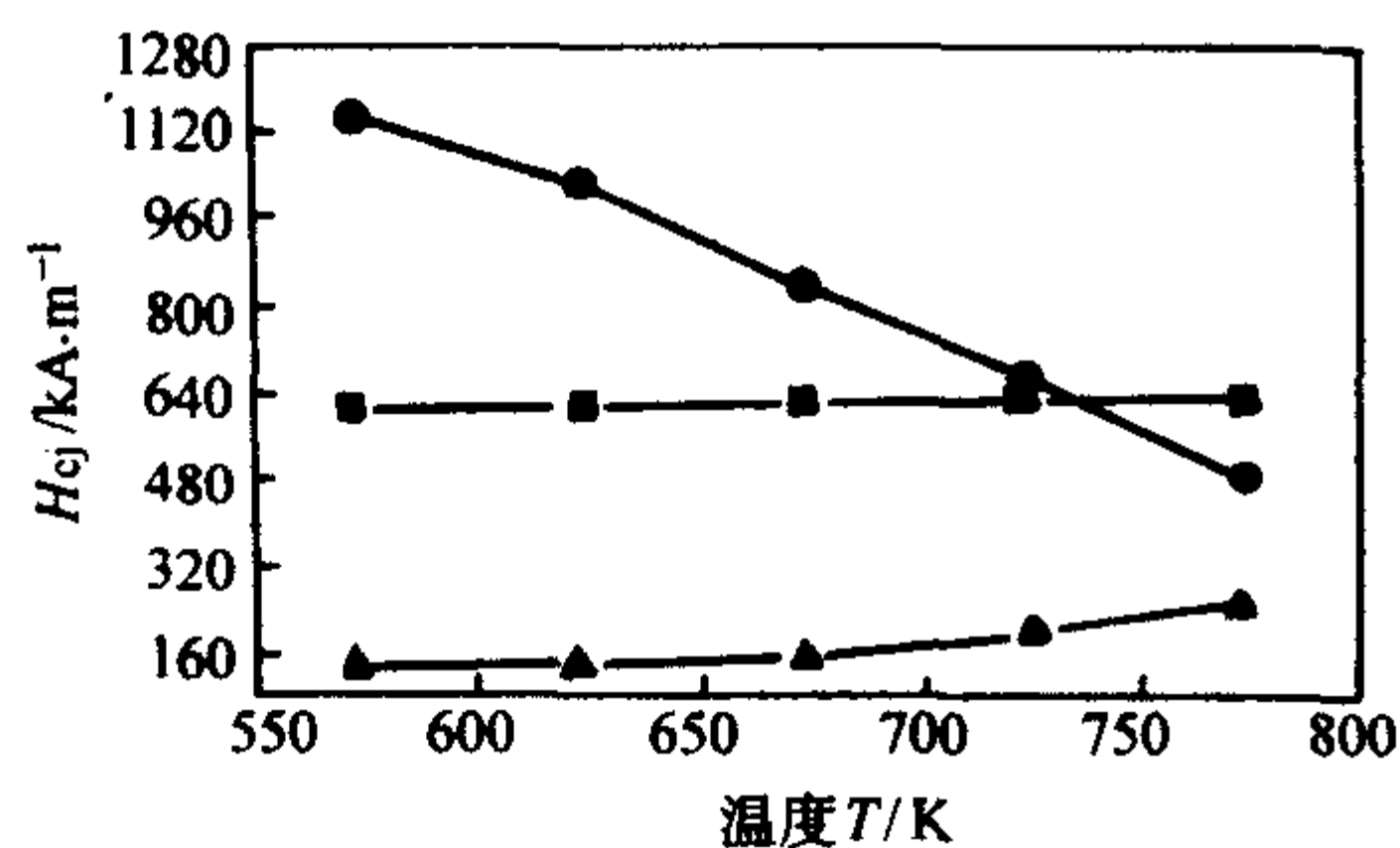


图 12.1-47 不同 Cu 含量的  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.88-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{0.1}\text{Zr}_{0.02})_{7.5}$  永磁体的  $H_{cj}$  与温度的关系  
 $x = 0.068$  ( $\Delta$ );  $0.088$  ( $\blacksquare$ );  $0.128$  ( $\bullet$ )

正如前面的图 12.1-37 所示,  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.812-u}\text{Cu}_{0.068}\text{Fe}_{0.1}\text{Zr}_u)_{8.5}$  永磁体中的 Zr 含量在  $u = 0.02 \sim 0.06$  的范围内具有相当高的室温内禀矫顽力,同时其  $500^\circ\text{C}$  时的  $H_{cj}$  值也比较高。当  $u = 0.04$  时,  $500^\circ\text{C}$  的  $H_{cj} = 652.7 \text{ kA/m}$ ;  $u = 0.06$  时,  $500^\circ\text{C}$  的  $H_{cj} = 684.6 \text{ kA/m}$ ;而在  $u$  超过  $0.08$  时,室温及高温的  $H_{cj}$  值都明显下降,这可能与 2:7 相的形成有关。图 12.1-48 示出了不同 Zr 含量对这种永磁体  $H_{cj}$  温度系数  $\alpha_{H_{cj}}$  的影响。随着 Zr 含量的增加,  $\alpha_{H_{cj}}$  值逐渐降低,当 Zr 含量  $u$  从  $0.02$  增加至  $0.08$  时,  $25 \sim 500^\circ\text{C}$  的  $\alpha_{H_{cj}}$  从  $-0.18\%/^\circ\text{C}$  降低到  $-0.12\%/^\circ\text{C}$ 。

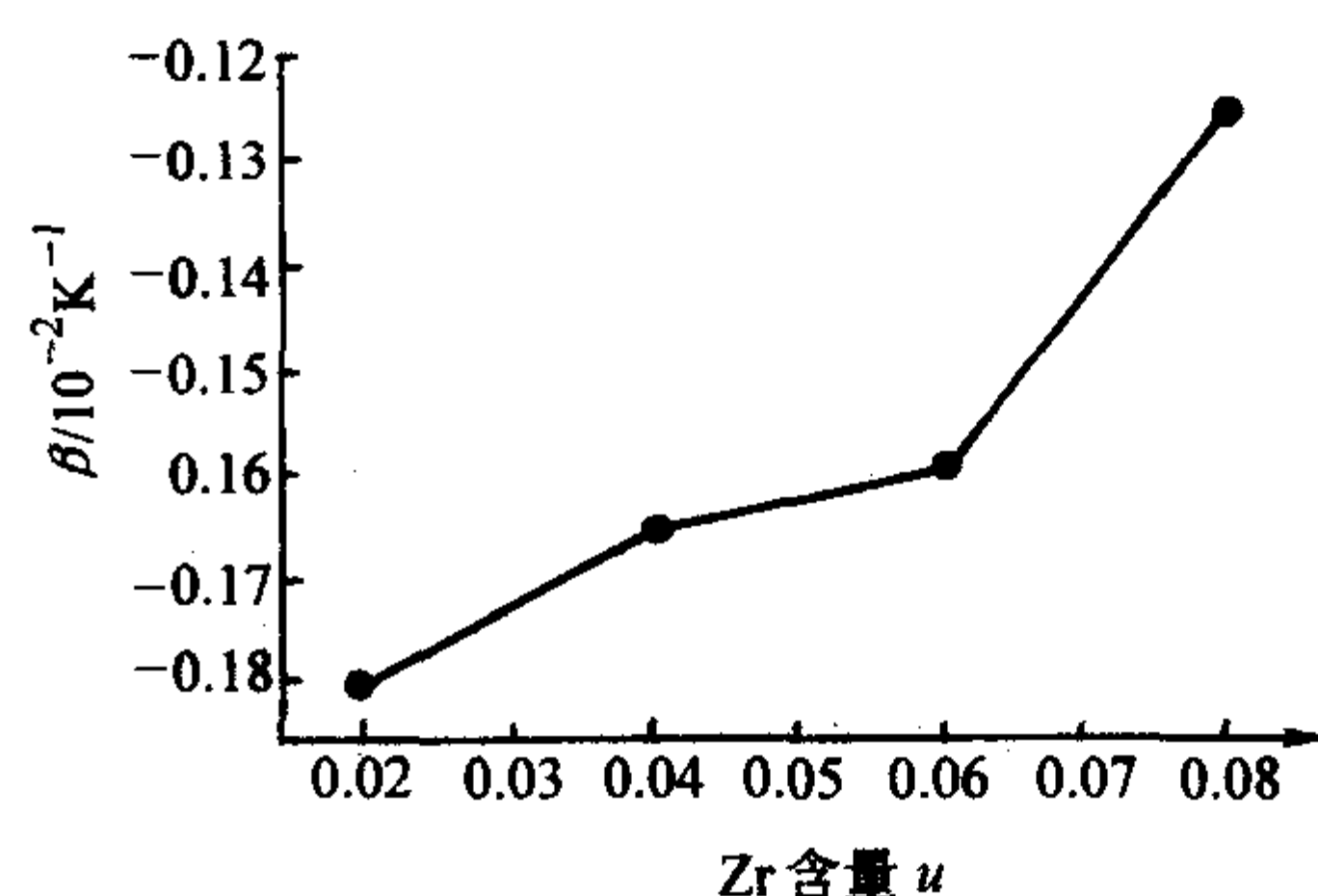


图 12.1-48 不同 Zr 含量的  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.812-u}\text{Cu}_{0.068}\text{Fe}_{0.1}\text{Zr}_u)_{8.5}$  永磁体的  $H_{cj}$  温度系数  $\alpha_{H_{cj}}$  ( $25 \sim 500^\circ\text{C}$ )

综上所述可以认为,与普通高  $H_{cj}$   $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_{7.5}$  永磁体相比,高温永磁体的成分原则上应含有更高的 Sm 含量(低的  $z$  值)和 Co 含量,保持高的 Zr 含量并具有相对较高的 Cu 含量,低的 Fe 含量。

在显微组织方面,高温永磁体也由胞状组织和片层组织所组成。不过,高温永磁体的胞状组织比较细小,尺寸分布范围也比较窄,胞壁比较薄,片层相密度较大。这种尺寸相对细小、分布均匀的胞状结构以及这种永磁体由于成分与普通高  $H_{cj}$  永磁体的差异而导致 2:17 相和 1:5 相成分的改变可能是高温永磁体在高温下具有较高  $H_{cj}$  的原因。

目前已研制出了最高使用温度  $T_m$  在  $400^\circ\text{C}$  以上,甚至可达  $550^\circ\text{C}$  的  $\text{Sm}(\text{Co}_{1-x-y-u}\text{Cu}_x\text{Fe}_y\text{Zr}_u)_{7.5}$  永磁材料。这种永磁体室温  $H_{cj}$  仍保持在足够高的水平,但具有较低的负  $H_{cj}$  温度系数。表 12.1-14 示出了这种新型高温永磁材料的主要成分,最高使用温度及  $25 \sim 600^\circ\text{C}$  的磁性能。为了比较,表中还给出了普通高  $H_{cj}$   $\text{Sm}(\text{Co}_{1-x-y-u}\text{Cu}_x\text{Fe}_y\text{Zr}_u)_{7.5}$  永磁材料的相关数据。

#### 2.2.6 2:17 稀土钴永磁材料的特点及应用

2:17 稀土钴永磁材料具有优异的综合永磁特性。这种永磁材料的  $B_r$  和  $(BH)_{max}$  均优于 1:5 稀土钴永磁材料,其内禀矫顽力与  $\text{SmCo}_5$  相近,  $\mu_{rec}$  也接近于 1。因此使用这种永磁体可进一步缩小所用永磁体的体积,有利于磁性器件的小型化、轻量化。与 1:5 稀土钴永磁材料相比,这种永磁体具有更高的居里温度和更低的磁感温度系数,在稀土永磁材料中,其温度稳定性最好,可以在较高的温度下使用,尤其是近年来开发出的 2:17 型高温永磁体,最高使用温度可达  $550^\circ\text{C}$ 。2:17 型  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_{7.5}$  永磁体的 Sm 含量约为 25% (质量分数) 左右, Co 含量约为 50% (质量分数) 左右,都比 1:5 型  $\text{SmCo}_5$  永磁体低得多,因此其原材料成本相对较低。当然,它的制备工艺要比  $\text{SmCo}_5$  永磁体复杂。

鉴于 2:17 型  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_{7.5}$  永磁材料具有诸多优点,因此,在不少应用领域逐渐取代了  $\text{SmCo}_5$  永磁体和其他一些传统永磁体,在工业上获得了较为广泛的应用。Na-Fe-B 永磁材料的出现使其应用受到了限制,但在某些应用领



表 12.1-14  $\text{Sm}(\text{Co}_{1-x-y-u}\text{Cu}_x\text{Fe}_y\text{Zr}_u)_2$  永磁体的最高使用温度  $T_m$  及 25 ~ 600℃ 的磁性能

| 磁性<br>体能       | $T_m/^\circ\text{C}$ | 有效<br>$z$ 值 | Co 含量<br>$1-x-y-u$ | 永磁体  |   |  |   |  |   |  |   |  |   |
|----------------|----------------------|-------------|--------------------|--|---|--|---|--|---|--|---|--|---|
|                |                      |             |                    | 25℃  |   | 300℃                                       |   | 400℃                                       |   | 500℃                                       |   | 600℃                                       |   |
|                |                      |             |                    | $H_{cj}/$<br>$\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ | $(BH)_{\max}/$<br>$\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ | $H_{cj}/$<br>$\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ | $(BH)_{\max}/$<br>$\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ | $H_{cj}/$<br>$\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ | $(BH)_{\max}/$<br>$\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ | $H_{cj}/$<br>$\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ | $(BH)_{\max}/$<br>$\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ | $H_{cj}/$<br>$\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ | $(BH)_{\max}/$<br>$\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ |
| A <sup>①</sup> | 250                  | 7.9         | 0.64               | 1 990.0                                    | 250.7   | 644.7                                      | 188.7   | 270.6                                      | 109.8   | 119.4                                      | 47.0  | 55.7                                       | 18.3  |
| B <sup>①</sup> | 330                  | 7.8         | 0.68               | 2 626.8                                    | 218.9   | 923.4                                      | 167.2   | 429.8                                      | 132.9   | 230.8                                      | 69.3  | 95.5                                       | 27.9  |
| C              | 400                  | 7.7         | 0.73               | 2 706.4                                    | 195.8   | 1 162.2                                    | 149.6   | 700.5                                      | 131.3   | 374.1                                      | 99.5  | 167.2                                      | 44.6  |
| D              | 500                  | 7.6         | 0.78               | 2 308.4                                    | 165.6   | 1 329.3                                    | 124.2   | 987.0                                      | 105.1   | 581.1                                      | 82.8  | 286.6                                      | 54.1  |
| E              | 550                  | 7.6         | 0.81               | 1 990.0                                    | 130.5   | 1 353.2                                    | 95.5  | 1 050.7                                    | 78.8  | 700.5                                      | 60.5  | 374.1                                      | 41.4  |

① 普通高  $H_{cj}\text{Sm}(\text{Co}_{1-x-y-u}\text{Cu}_x\text{Fe}_y\text{Zr}_u)_2$  永磁体。

域，特别是在微波器件中的大功率行波管，航空、航天系统中的许多重要器件，如飞行器的电机和发电机、传动装置、传感器、动能转换器、磁性轴承、飞行控制表面的控制器、惯性导航装置等都需要使用这种永磁体，同时也进一步促进和推动了在较高工作温度下使用的 2:17 型  $\text{Sm}(\text{Co}、\text{Cu}、\text{Fe}、\text{Zr})_2$  永磁材料的研究和开发。

2.3 Nd-Fe-B 系永磁材料

2.3.1 材料的种类及制备新工艺

从表 12.1-2 给出的各种  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  化合物的内禀磁性能中可以看出， $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  两种化合物具有相当高的饱和磁极化强度  $J_s$ ，较高的各向异性场  $H_A$ ，虽然居里温度  $T_c$  不很高，但基本上可满足作为永磁材料的要求。特别是  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  化合物，其  $J_s$  值在  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  化合物中是最高的，达

1.6 T，理论最大磁能积为  $509.4\text{ kJ/m}^3$ ，因此成为开发稀土铁系高性能实用永磁材料主要化合物。这种永磁材料自 1983 年问世以来，其品种和产量都得到迅速的发展，到目前已经成为品种多样、性能各异的重要商用永磁体。

烧结 Nd-Fe-B 系永磁材料按成分可以分为三元 Nd-Fe-B 永磁材料和以 Pr、Dy、Tb 取代部分 Nd，以 Co、Al、Cu、Nb、Gd 等取代部分 Fe 而形成的三元以上的  $(\text{Nd-R})-(\text{Fe-M}_1\text{-M}_2)-\text{B}$  永磁材料。按磁性能可以分为矫顽力  $H_{cj}$  不同的 N 型、M 型、H 型、SH 型、UH 型和 EH 型永磁体；此外，还有低磁感温度系数的永磁体。最近，日本佳友特殊金属公司为满足电动汽车和混合驱动电动汽车等方面应用的需要，研发出了磁性能各异的 VH 系列和 AH 系列烧结 Nd-Fe-B 永磁产品。表 12.1-15 给出了国家标准 (GB/T 13560—2000) 中规定的烧结 Nd-Fe-B 永磁材料的种类及磁性能。

表 12.1-15 烧结钕铁硼永磁材料的种类及 23℃ ± 3℃ 下的磁性能 (GB/T 13560—2000)

| 材料 |        |              | 主要磁性能   |  |  |   | 温度系数                                  |  | 回复磁导率              |
|----|--------|--------------|---------|--|--|---|---------------------------------------|--|--------------------|
| 种类 | 数字牌号   | 字符牌号         | $B_r/T$ | $H_{cj}/$<br>$\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ | $H_{\delta}/$<br>$\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ | $(BH)_{\max}/$<br>$\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ | $\alpha_B/$<br>$10^{-2}\text{K}^{-1}$ | $\alpha_{H_{cj}}/$<br>$10^{-2}\text{K}^{-1}$ | $\mu_{\text{rec}}$ |
|    |        |              | 最小值     | 最小值  | 最小值  | 范围值   |                                       |  |                    |
| N  | 048021 | NdFeB380/80  | 1.38    | 800  | 677  | 366 ~ 398                                       | -0.12                                 | -0.6   | 1.05               |
|    | 048022 | NdFeB350/96  | 1.33    | 960  | 756  | 335 ~ 366                                       |                                       |  |                    |
|    | 048023 | NdFeB320/96  | 1.27    | 960  | 876  | 302 ~ 335                                       |                                       |  |                    |
|    | 048024 | NdFeB300/96  | 1.23    | 960  | 860  | 287 ~ 318                                       |                                       |  |                    |
|    | 048025 | NdFeB280/96  | 1.18    | 960  | 860  | 263 ~ 295                                       |                                       |  |                    |
|    | 048026 | NdFeB260/96  | 1.14    | 960  | 836  | 247 ~ 279                                       |                                       |  |                    |
|    | 048027 | NdFeB240/96  | 1.08    | 960  | 796  | 223 ~ 255                                       |                                       |  |                    |
| M  | 048031 | NdFeB320/110 | 1.27    | 1 110                                      | 910  | 302 ~ 335                                       |                                       |  |                    |
|    | 048032 | NdFeB300/110 | 1.23    | 1 100                                      | 876  | 287 ~ 318                                       |                                       |  |                    |
|    | 048033 | NdFeB280/110 | 1.18    | 1 100                                      | 860  | 263 ~ 295                                       |                                       |  |                    |
| H  | 048041 | NdFeB300/135 | 1.23    | 1 350                                      | 890  | 287 ~ 320                                       |                                       |  |                    |
|    | 048042 | NdFeB280/135 | 1.18    | 1 350                                      | 876  | 263 ~ 295                                       |                                       |  |                    |
|    | 048043 | NdFeB260/135 | 1.14    | 1 350                                      | 844  | 247 ~ 279                                       |                                       |  |                    |
|    | 048044 | NdFeB240/135 | 1.08    | 1 350                                      | 812  | 223 ~ 255                                       |                                       |  |                    |
| SH | 048051 | NdFeB280/160 | 1.18    | 1 600                                      | 876  | 263 ~ 295                                       |                                       |  |                    |
|    | 048052 | NdFeB260/160 | 1.14    | 1 600                                      | 836  | 247 ~ 279                                       |                                       |  |                    |
|    | 048053 | NdFeB240/160 | 1.08    | 1 600                                      | 796  | 223 ~ 255                                       |                                       |  |                    |
|    | 048054 | NdFeB220/160 | 1.05    | 1 600                                      | 756  | 207 ~ 239                                       |                                       |  |                    |
| UH | 048061 | NdFeB240/200 | 1.08    | 2 000                                      | 756  | 223 ~ 255                                       |                                       |  |                    |
|    | 048062 | NdFeB220/200 | 1.05    | 2 000                                      | 756  | 207 ~ 239                                       |                                       |  |                    |
|    | 048063 | NdFeB210/200 | 1.02    | 2 000                                      | 732  | 191 ~ 223                                       |                                       |  |                    |



续表 12.1-15

| 材料 |        |              | 主要磁性能   |                          |                              |                              | 温度系数                     |                                 | 回复导磁率       |
|----|--------|--------------|---------|--------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------|---------------------------------|-------------|
| 种类 | 数字牌号   | 字符牌号         | $B_r/T$ | $H_{cj}/kA \cdot m^{-1}$ | $H_{\delta}/kA \cdot m^{-1}$ | $(BH)_{max}/kJ \cdot m^{-3}$ | $\alpha_B/10^{-2}K^{-1}$ | $\alpha_{H_{cj}}/10^{-2}K^{-1}$ | $\mu_{rec}$ |
|    |        |              | 最小值     | 最小值                      | 最大值                          | 范围值                          |                          |                                 |             |
| EH | 048071 | NdFeB240/240 | 1.08    | 2 400                    | 756                          | 223 ~ 255                    | -0.12                    | -0.6                            | 1.05        |
|    | 048072 | NdFeB220/240 | 1.05    | 2 400                    | 756                          | 207 ~ 239                    |                          |                                 |             |

注：1.  $\alpha_B$ 、 $\alpha_{H_{cj}}$ 的测量温度范围是 298 ~ 413 K，但并不排除这些材料可以在这个温度范围以外使用。

2. 厂商可提供其他补充牌号的材料，如低温温度系数等牌号的材料。

采用图 12.1-18 所示的传统工艺难以制备高性能的烧结 Nd-Fe-B 永磁体，例如磁性能优于牌号为 NdFeB350/96 的永磁体。为了获得高性能的烧结 Nd-Fe-B 永磁体，需要在技术上解决以下几个问题：

- 1) 消除永磁体中的  $\alpha$ -Fe 相；
- 2) 减少永磁体中不必要的非磁性相，控制适当的富 Nd 相数量，提高  $Nd_2Fe_{14}B$  主相的体积占有率；
- 3) 提高主相的晶体取向度，使其达到极限值；
- 4) 将烧结永磁体的密度提高到理论密度值；
- 5) 为了获得尽可能高的矫顽力，应使其晶粒细小均匀，并使富 Nd 相沿晶界均匀分布。

为此，对原有制备工艺的各个环节进行了很多重大改进，现将最通用的制备新工艺示于图 12.1-49。

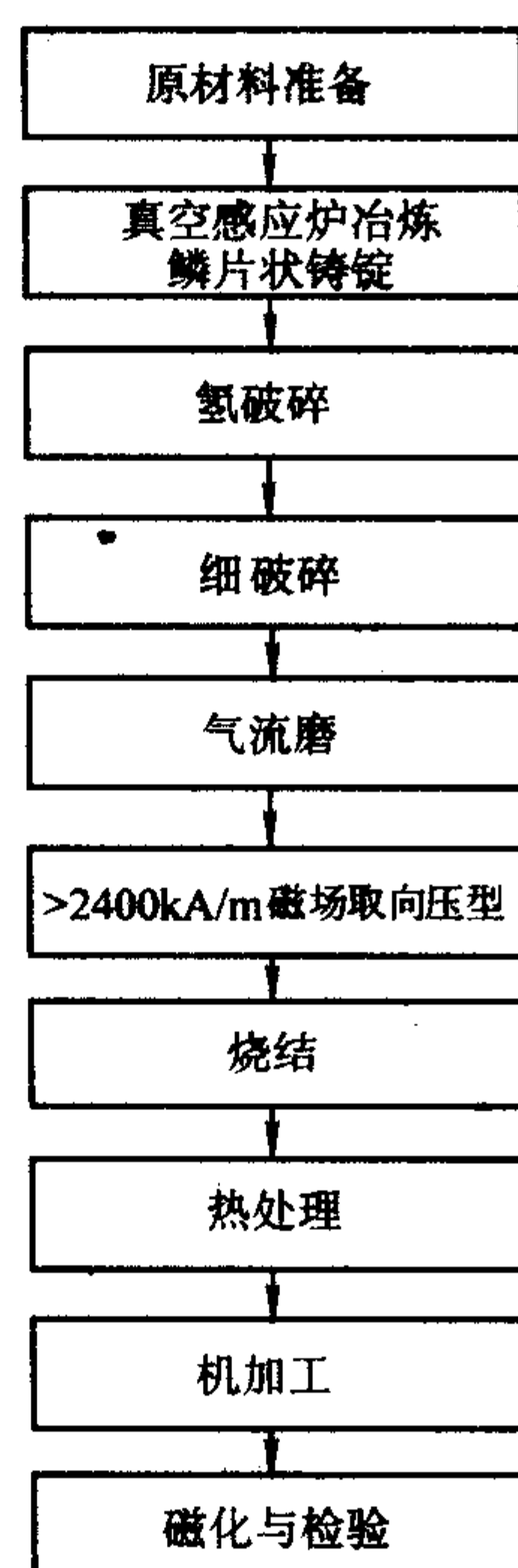
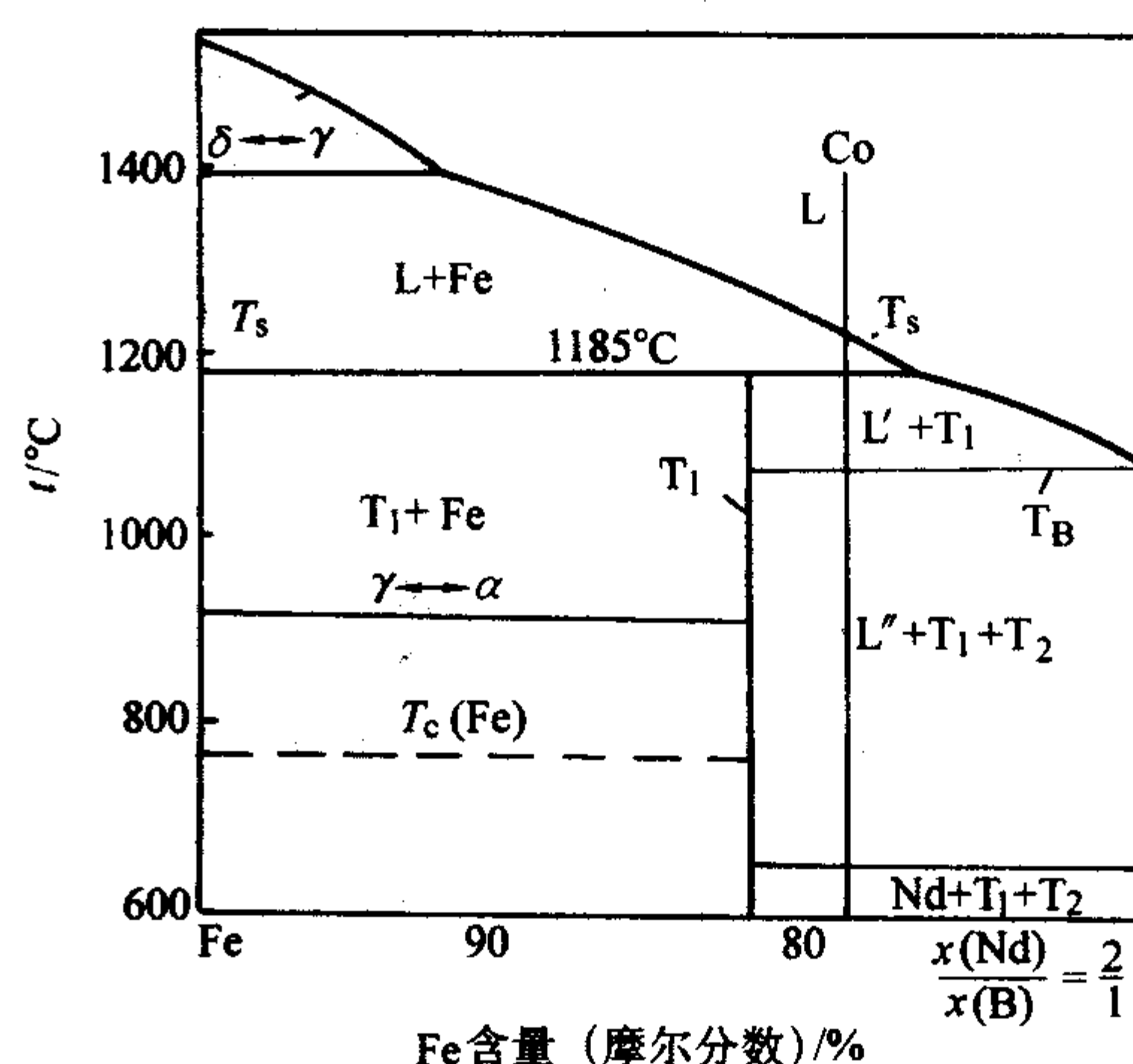


图 12.1-49 制备烧结 Nd-Fe-B 永磁体的新工艺流程

铸锭组织是制约这种永磁体磁性能的关键技术之一。良好的铸锭组织应当是柱状晶生长良好，尺寸细小，富 Nd 相沿晶界均匀分布，不得有大块的富 Nd 相，不存在  $\alpha$ -Fe。

图 12.1-50 示出了三元 Nd-Fe-B 合金相图的 Nd:B=2:1 的纵截面。在 Nd 的摩尔分数为 11.76% ~ 1.5% 的范围内，液态合金以包晶反应方式凝固。例如，成分为 Co 的合金液体，冷却到  $T_s$  时，首先结晶的是  $\gamma$ -Fe，冷却到 1185℃ 时， $Nd_2Fe_{14}B$  相通过包晶反应形成并且包围在  $\gamma$ -Fe 周围。Nd 含量越靠近  $Nd_2Fe_{14}B$  四方相，Fe 含量越高，液相线与包晶反

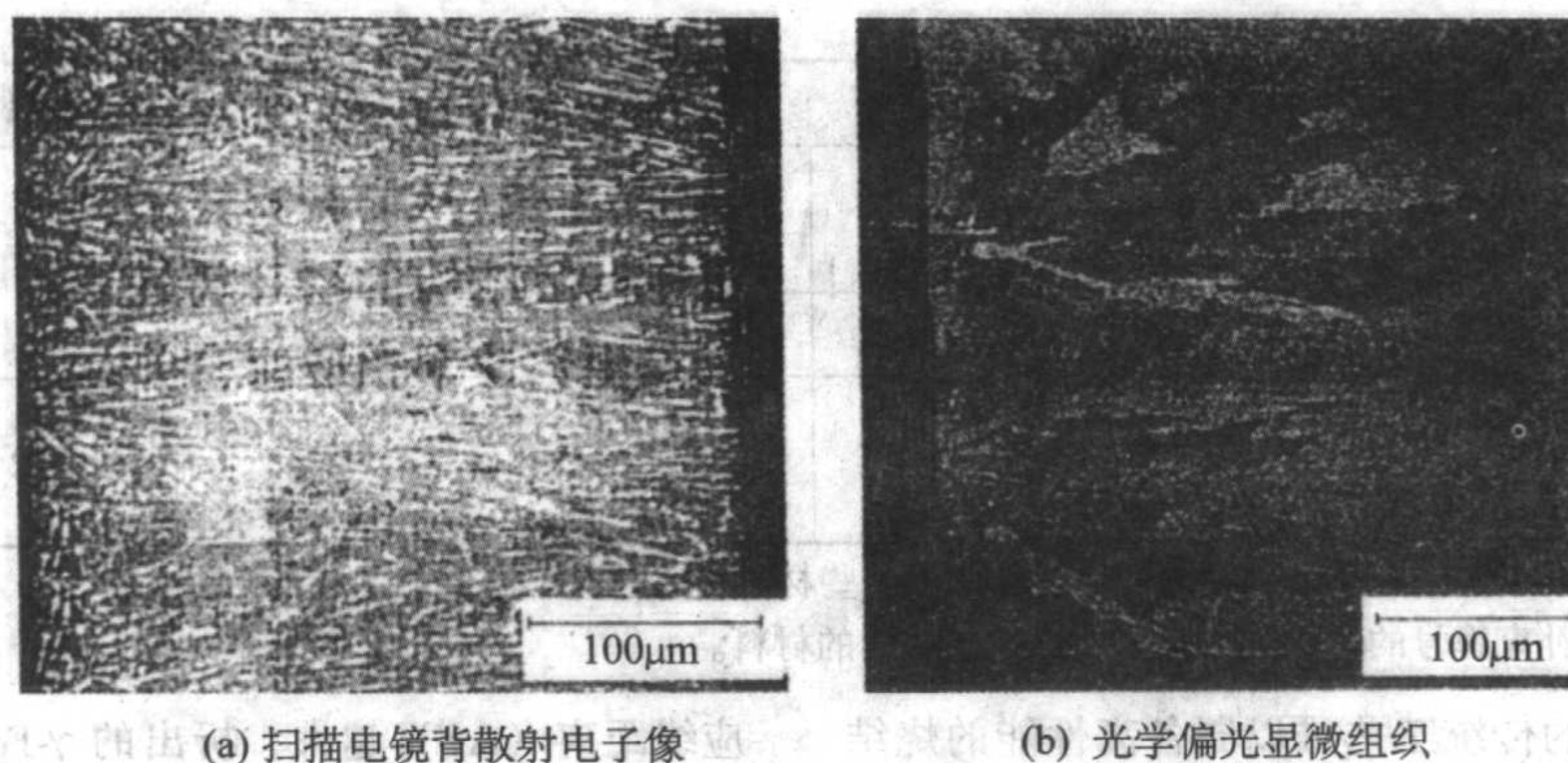
应线距离 ( $\Delta T$ ) 越大，析出的  $\gamma$ -Fe 就越多。工业生产 Nd-Fe-B 系合金铸锭的结晶过程是非平衡结晶过程，通过快速冷却的方法可以抑制  $\gamma$ -Fe 的析出，即可防止在室温下  $\alpha$ -Fe 的出现。采用传统的水冷铸模工艺，由于冷却速度不够大， $Nd_2Fe_{14}B$  相片状晶的尺寸比较粗大，其厚度约 30 ~ 50  $\mu m$ ，宽度约 200 ~ 1500  $\mu m$ 。富 Nd 相分布也不均匀，对低 Nd，高 Fe 合金不能完全抑制  $\alpha$ -Fe 的出现。而低 Nd、高 Fe 合金则是提高  $Nd_2Fe_{14}B$  主相体积占有率的必要条件。为此，近年来发展了一种近快速凝固技术，用于制备 Nd-Fe-B 合金厚带或鳞片状铸锭，以便使用其来生产高性能的烧结 Nd-Fe-B 永磁材料。

图 12.1-50 Nd-Fe-B 三元系合金相图，Nd:B=2:1 的部分纵截面图  
 $T_1$ — $Nd_2Fe_{14}B$  相； $T_2$ —富 B 相

制造鳞片铸锭的工艺就是将真空冶炼后的 Nd-Fe-B 合金溶液喷射到以一定线速度转动的水冷铜辊表面上，其冷却速度通常控制在  $10^3 \sim 10^4$  K/s，使之获得厚 0.3 mm 左右、宽度数十毫米的鳞片。采用这种技术可使  $Nd_2Fe_{14}B$  相片状晶厚度保持在 5 ~ 10  $\mu m$ ，富 Nd 相沿片状晶界均匀分布并可有效地抑制  $\alpha$ -Fe 的出现。成分为 30.0Nd-69.0Fe-1.0B (质量分数) 合金鳞片铸锭的显微组织示于图 12.1-51。

采用鳞片铸锭与氢破碎 (HD) + 气流磨 (JM) 制粉相配合才可获得理想的磁粉。原因在于鳞片铸锭组织结构细小，采用机械破碎会使某些富 Nd 相存在于粉末颗粒内部，在烧结时不能充分发挥这部分富 Nd 相的液相烧结作用。在 Nd-Fe-B 合金吸氢后产生氢破碎的原因与  $Nd_2Fe_{14}B$  氢化物和富 Nd 相氢化物两者的体积膨胀率不同有关。由于两者膨胀率不同而产生内应力，当内应力足够大时便会产生氢爆效应。通常富 Nd 相氢化引起晶界断裂， $Nd_2Fe_{14}B$  相氢化引起穿晶断裂。由于富 Nd 相首先氢化，因此 HD 粉末大部分是单晶颗粒，并且每一个粉末颗粒表面都有富 Nd 相薄层，因





(a) 扫描电镜背散射电子像

(b) 光学偏光显微组织

图 12.1-51 30.0Na-69.0Fe-1.0B 合金鳞片铸锭的显微组织

此可保证在烧结时是完全的液相烧结。HD 粉末经适当脱氢，并细粉碎后便可进行气流磨。采用上述工艺还有如下优点，如因 HD 粉很脆，可缩短气流磨时间；由于氢的作用，烧结时可减少炉料氧化，降低烧结温度，避免晶粒长大等。此外，原始粉末的粒度分布会对最终烧结永磁体的磁性能产生影响，因此，在气流磨时，应设法使粉末颗粒尺寸分布越窄越好。

为了提高主相晶体的取向度，可进一步提高取向磁场，采用约为 2 400 kA/m 的恒定磁场或大于 3 200 kA/m 的脉冲磁场取向，也可采用脉冲磁场+恒定磁场取向。制备高性能商用烧结 Nd-Fe-B 永磁体，可用垂直模压或垂直模压+等静压技术压制。但采用近年来开发的橡皮模等静压技术更为有益。这种工艺使得在压制过程中粉末收缩是各向同性的，因此，粉末的取向能得以很好地保持，不致受到破坏。

低 Nd (R) 合金富 Nd 相数量相对较少，在烧结时晶粒易于长大，因此必需采用低温烧结工艺。

### 2.3.2 三元 Nd-Fe-B 系永磁材料

#### (1) 三元 Nd-Fe-B 系永磁材料的成分

三元 Nd-Fe-B 系烧结永磁体是以  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  化合物为基体的永磁材料，其磁性能直接与  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  化合物的内禀磁参量有关。一般说来，这种材料的成分应当与  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  化合物的分子式相近。该化合物按摩尔分数计应为 11.76% Nd, 82.35% Fe 和 5.88% B。按质量分数计应为 26.68% Nd, 72.32% Fe 和 1.0% B。

实际上，用上述成分制备的永磁体的磁性能相当低。只有当烧结永磁体的 Nd 含量和 B 含量适量地高于  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  化合物中的 Nd 含量和 B 含量时，才可以获得良好的永磁性能。如果将烧结永磁体的成分表示为  $\text{Nd}_{11.76+x}\text{Fe}_{82.35-x-y}\text{B}_{5.88+y}$  (摩尔分数)，当  $x=0$ ,  $y=0$  时，其成分相当于单相  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  的成分，若令  $y=0$ ,  $x$  从零开始增加，或令  $x=0$ ,  $y$  从零开始增加，所增加的 Nd 含量（除去因氧化造成的 Nd 损失之外）或所增加的 B 含量要分别形成富 Nd 相和富 B 相。通常在 Nd-Fe-B 永磁体中，这些相都是非铁磁性相，其数量的增加将导致  $J_s$  的降低。可见在这种永磁体中的 Nd 含量和 B 含量既不能太低，又不能过高。它们的最佳含量，特别是 Nd 含量，应根据具体制备条件的不同，通过实验来加以确定。

在三元 Nd-Fe-B 烧结永磁体中，通常含有以下四种主要相结构：即  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  主相，富 Nd 相，富 B 相和稀土氧化物  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 。烧结永磁体的磁性能主要与  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  主相和富 Nd 相的数量密切相关，随着主相体积分数所占比例的增加， $B_r$  值呈线性增加，而  $H_{cj}$  则逐渐降低，当主相体积分数超过 93% 时，矫顽力  $H_{cj}$  明显下降（见图 12.1-52）。在主相数量增加时，与其相平衡的富 Nd 相就会相应减少。

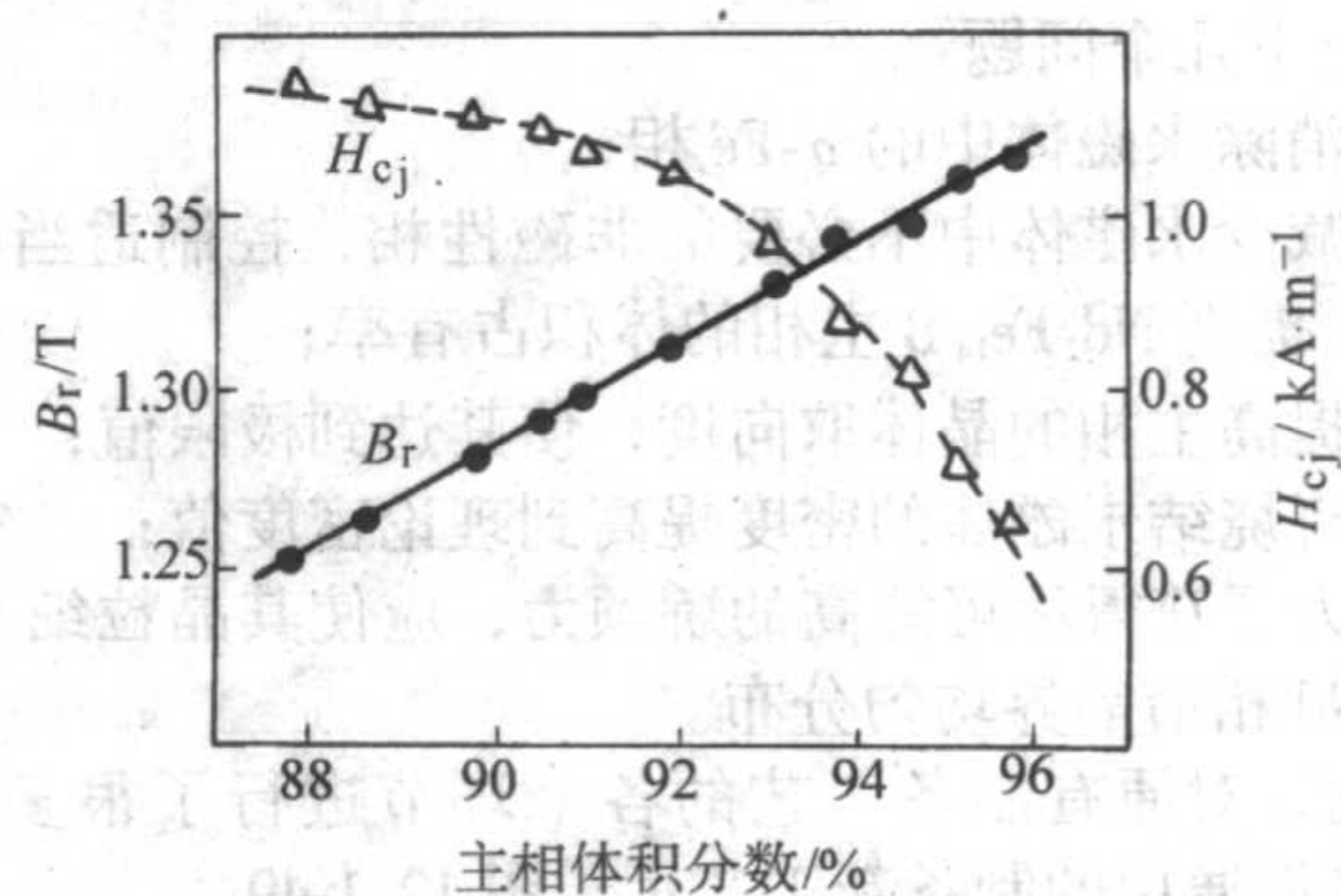
图 12.1-52  $B_r$ ,  $H_{cj}$  与烧结 Nd-Fe-B 永磁体主相体积分数的关系

图 12.1-53 示出了富 Nd 相的体积分数与烧结 Nd-Fe-B 永磁体相对密度的关系。可以看出，富 Nd 相对烧结永磁体的烧结起着十分重要的作用。只有富 Nd 相的体积分数高于 3% 时，烧结永磁体才可以获得足够高的烧结密度，使其相对密度达到 98%。随着富 Nd 相的进一步减少，相对密度则开始下降，当富 Nd 相的体积分数小于 2% 时，相对密度大幅度下降，从而导致  $B_r$  值的明显降低。

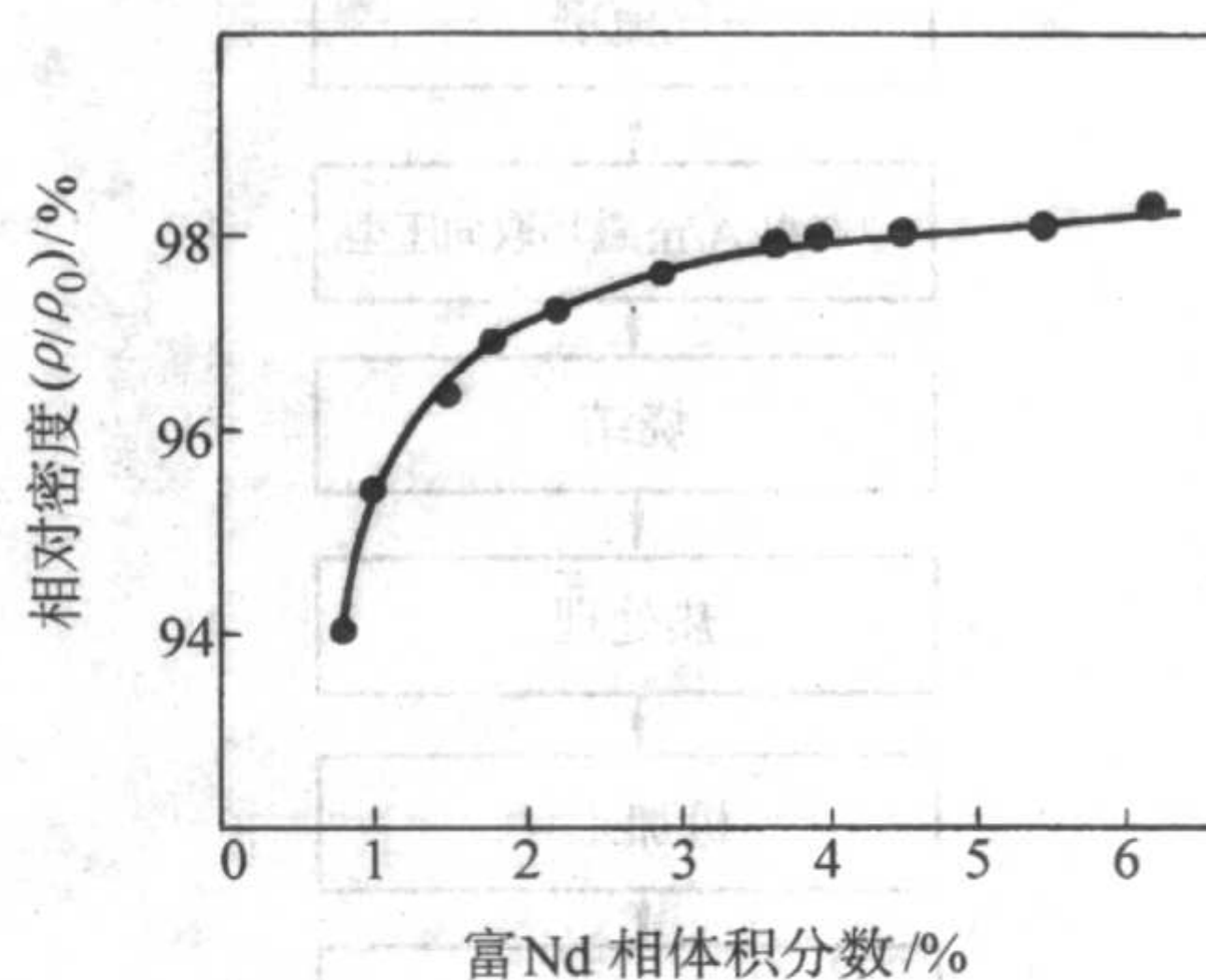


图 12.1-53 富 Nd 相的体积分数与烧结 Nd-Fe-B 永磁体相对密度的关系

当合金中的氧含量和 B 含量一定时，烧结永磁体  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  主相的体积分数随 Nd 含量的增加而减少，而富 Nd 相的体积分数则随 Nd 含量的增加而增加。可见，主相和富 Nd 相的体积分数与烧结永磁体磁性能的关系正是永磁体成分与磁性能关系的反映。图 12.1-54 示出了 Nd 含量对三元  $\text{Nd}_x\text{Fe}_{92-x}\text{B}_8$  烧结永磁体的  $B_r$  和  $H_{cj}$  的影响。这种永磁体的  $B_r$  最高值出现在 Nd 含量为 13% (摩尔分数) 时，Nd 含量过高，导致主相减少，富 Nd 相等非磁性相增加，从而使  $B_r$  下降。Nd 含量过低，例如小于 12% (摩尔分数) 时， $B_r$  也急剧降低。这与富 Nd 相过少，使永磁体烧结时收缩量少，



密度不高以及块状  $\alpha$ -Fe 软磁性相的析出有关。另一方面, 烧结永磁体的矫顽力随 Nd 含量的增加而提高。这是因为当 Nd 含量比较高时就会有足够的富 Nd 相沿晶界均匀分布, 有助于矫顽力的提高。因此可以通过调整 Nd 含量来对三元 Nd-Fe-B 永磁体的矫顽力作出适当调节。另有实验结果指出, 过高的 Nd 含量将会导致  $H_{cj}$  及  $H_k$  值的下降。

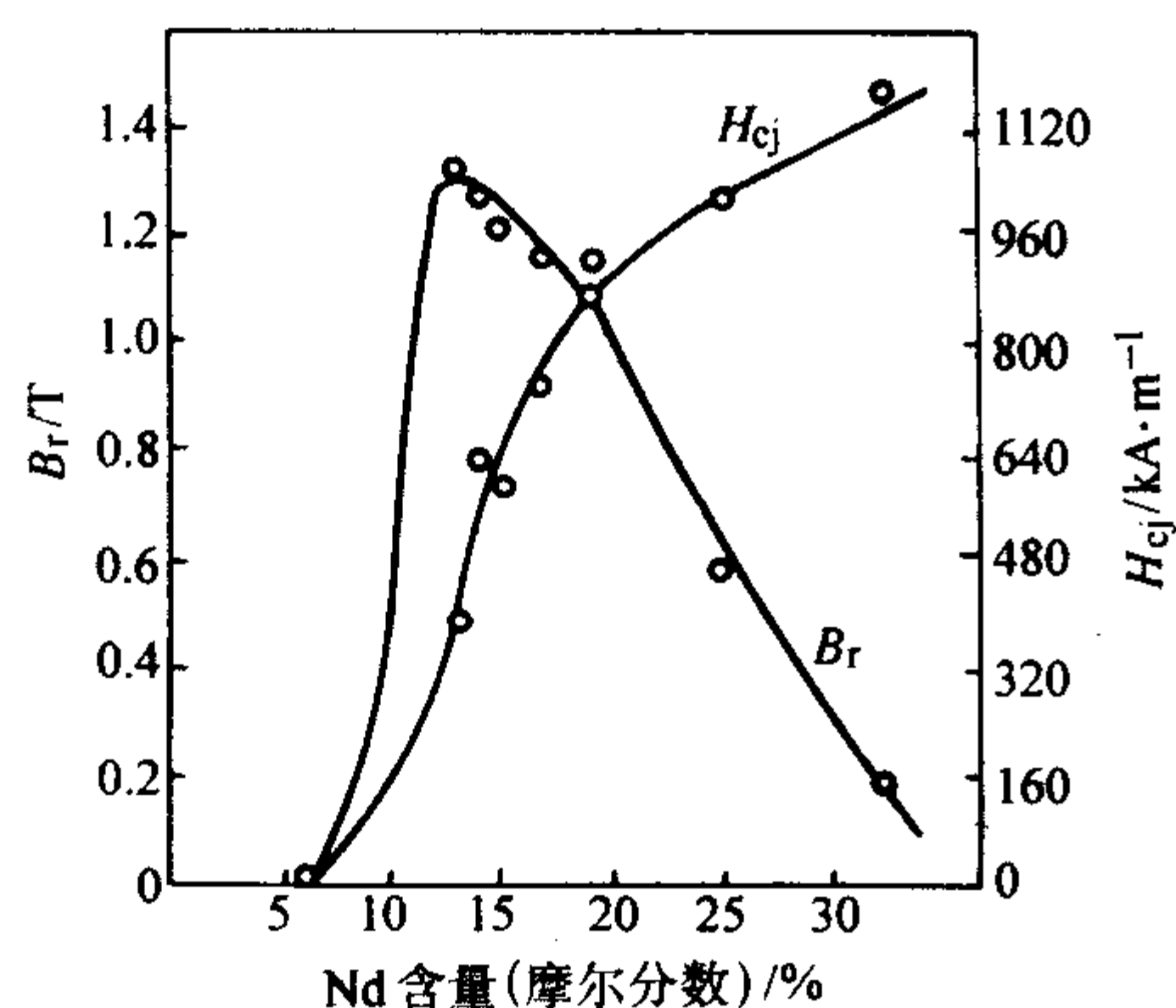


图 12.1-54  $Nd_xFe_{22-x}B_3$  烧结永磁体的  $B_r$ ,  $H_{cj}$  与 Nd 含量的关系

图 12.1-55 示出了  $Nd_{15}Fe_{85-x}B_x$  烧结永磁体的  $B_r$ ,  $H_{cj}$  与 B 含量的关系。B 是  $Nd_2Fe_{14}B$  相形成的关键元素, 因此在制备烧结 Nd-Fe-B 永磁体的合金中必须要保证有足够数量的 B, 通常不能低于 6% (摩尔分数)。B 含量过低时将会形成  $Nd_2Fe_{17}$  相, 导致永磁体的  $B_r$ ,  $H_{cj}$  都很低, 过量的 B 则会形成过量的非磁性富 B 相, 引起永磁体  $B_r$  的降低。

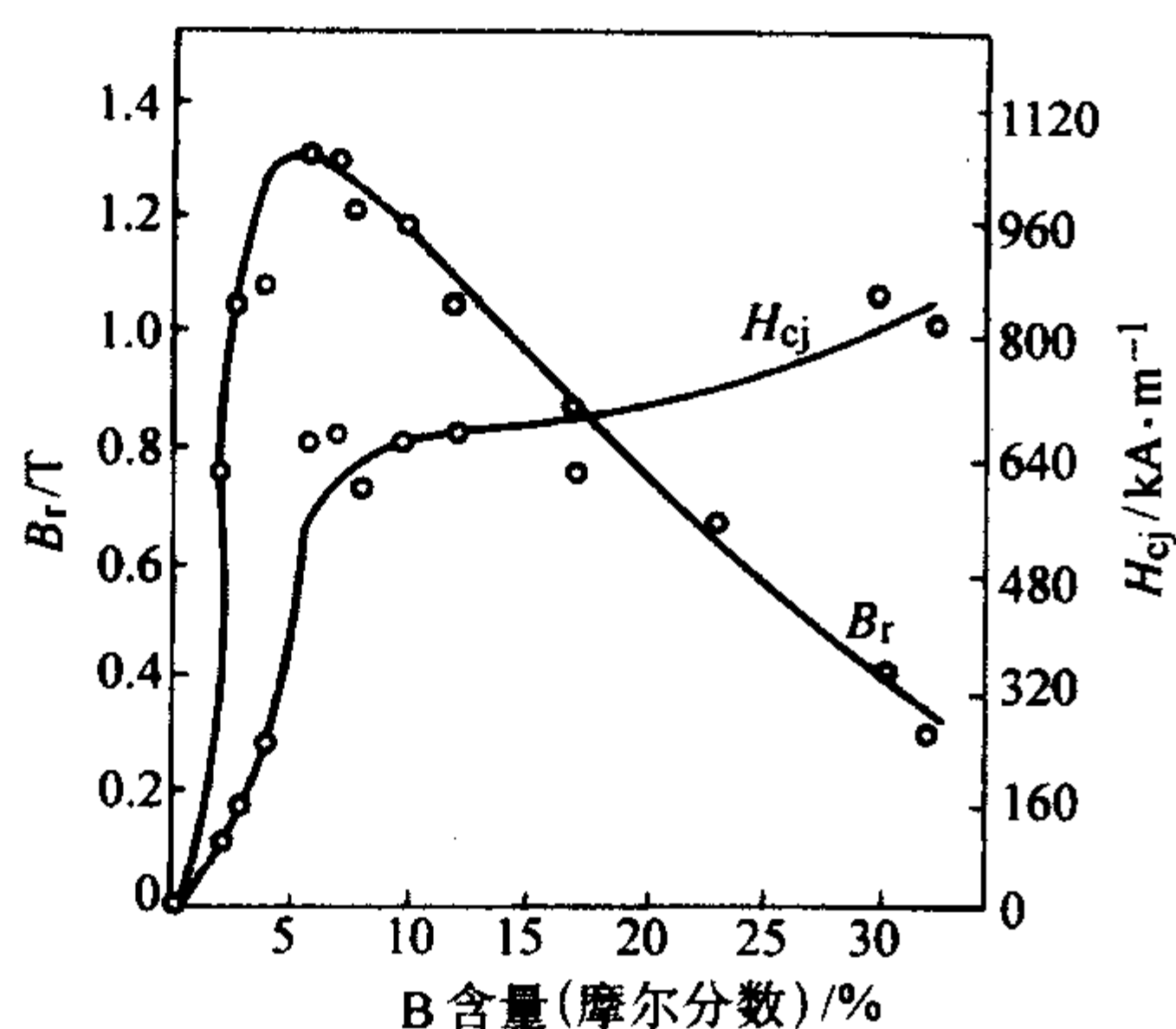


图 12.1-55  $Nd_{15}Fe_{85-x}B_x$  烧结永磁体的  $B_r$ ,  $H_{cj}$  与 B 含量的关系

从以上的讨论可知, 对于三元烧结 Nd-Fe-B 永磁体的成分设计应当遵循以下原则:

为了获得高矫顽力的 Nd-Fe-B 永磁体, 除 B 含量应适当 (摩尔分数约为 6.0% ~ 6.5%) 外, 可适当提高 Nd 含量。例如, 摩尔分数可提高到 14% ~ 15%, 同时为了确保晶粒细小、均匀, 要选择适当的烧结和热处理工艺。

为了获得高磁能积的 Nd-Fe-B 永磁体, 则需要尽可能地使 Nd 和 B 的含量接近  $Nd_2Fe_{14}B$  四方相的成分, 以确保永磁体具有尽可能高的 Fe 含量。图 12.1-56 示出了 Nd-Fe-B 永磁体的  $B_r$  和  $(BH)_{max}$  与 Fe 含量的关系。显然, Fe 含量越高, 永磁体的  $B_r$  和  $(BH)_{max}$  越高。例如, 成分为 29.19Nd-69.8Fe-1.002B (质量分数), 即  $Nd_{13.1}Fe_{80.9}B_6$  的永磁体可达到  $B_r = 1.495$  T,  $H_{cj} = 845.35$  kA/m,  $(BH)_{max} = 431.4$  kJ/m<sup>3</sup> 的磁性能。其 Nd 含量和 B 含量分别比  $Nd_2Fe_{14}B$  相仅高 2.51%

(质量分数) 和 0.003% (质量分数)。当然为制造这种高磁能积的永磁材料, 除了进行精确的成分控制之外, 晶体取向度, 粉末颗粒的尺寸与分布, 烧结体晶粒的尺寸与分布以及控制氧含量, 富 Nd 相的均匀分布等诸多因素都起着重要作用, 需要通过先进的制作工艺予以解决。

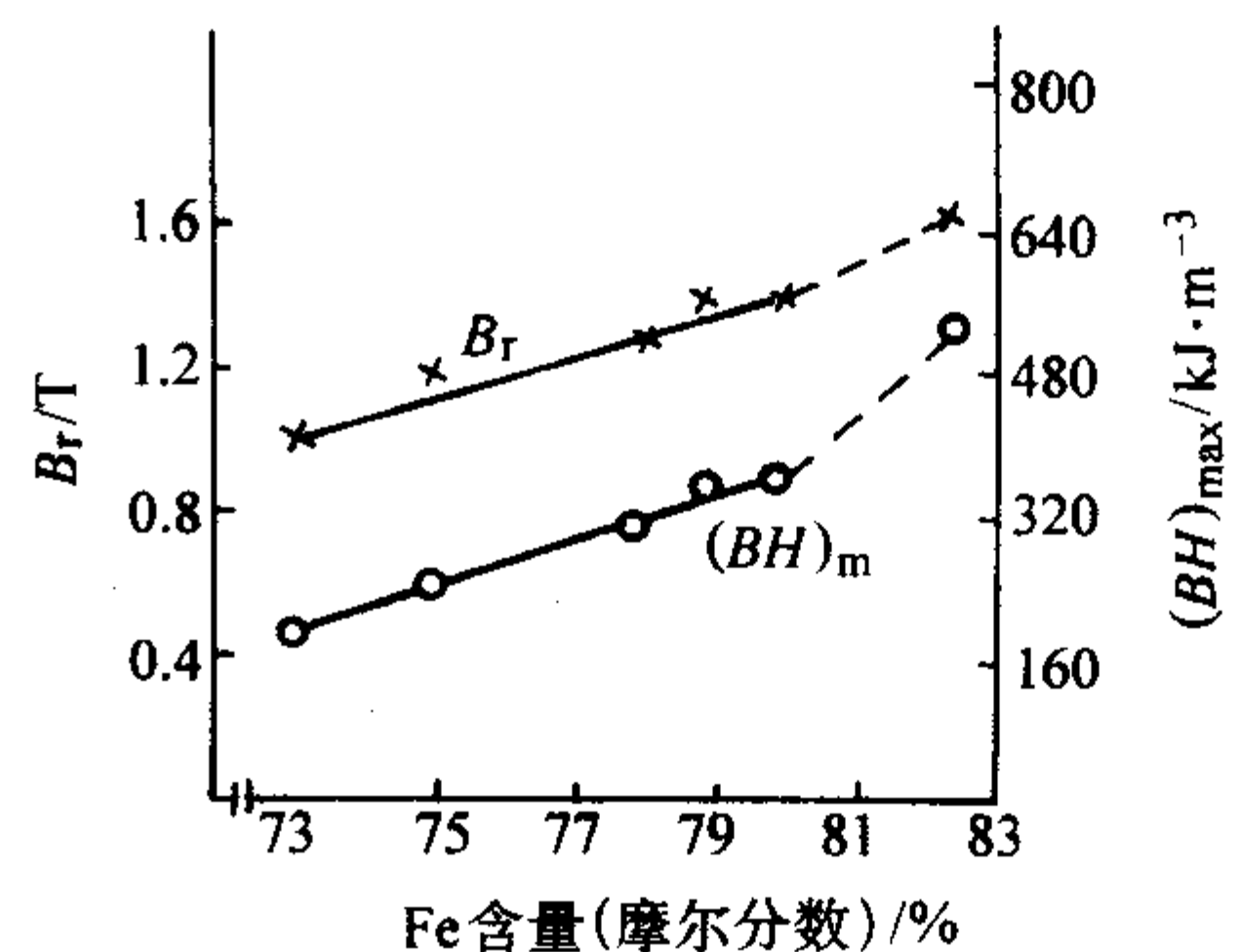


图 12.1-56 Nd-Fe-B 永磁体的磁性能随 Fe 含量的变化

应当指出, 在 Nd-Fe-B 永磁体的制作过程中, 不可避免会产生某种程度的氧化, 氧与 Nd 结合形成  $Nd_2O_3$ , 其结果是使永磁体中的有效 Nd 含量降低, 氧化越严重, 有效 Nd 含量就越低。实验结果表明, 当永磁体中的 Nd 含量足够高的情况下, 随着氧含量的增加,  $B_r$  值会稍有下降。而氧含量对矫顽力  $H_{cj}$  影响的有关数据并不一致。一般认为, 随着氧含量的增加,  $H_{cj}$  会有某种程度的下降, 但也有实验数据表明, 在一定的氧含量范围之内, 氧有助于  $H_{cj}$  的提高。其原因在于钕的氧化物  $Nd_2O_3$  的存在可以起到阻碍晶粒长大的作用, 另外氧进入富 Nd 相后, 使富 Nd 相由六方结构转变为面心立方结构, 这种结构的液态富 Nd 相与  $Nd_2Fe_{14}B$  固相晶粒的浸润角变小, 可增加其间的浸润性, 有助于富 Nd 相更均匀地沿  $Nd_2Fe_{14}B$  晶界分布, 从而导致矫顽力  $H_{cj}$  随氧含量而提高。对于 Nd 含量低的永磁体或当永磁体的 Nd 含量一定且氧含量已经较高时, 那么随着氧含量的增加,  $H_{cj}$  就会明显降低。这主要是由于烧结永磁体中的有效 Nd 含量过低, 而不能形成足够的富 Nd 相所致。过高的氧含量有可能使永磁体中的有效 Nd 含量降低到某一临界值, 使富 Nd 相消失, 永磁体烧结时不能致密化, 甚至会破坏  $Nd_2Fe_{14}B$  相, 出现  $\alpha$ -Fe 相。因此, 在制备烧结 Nd-Fe-B 永磁体时, 应根据具体合金的成分, 对其氧含量进行必要的控制, 特别是对制备高性能烧结永磁体的低 Nd、高 Fe 合金, 必须在整个工艺过程中设法采取一定的措施防止其氧化。

## (2) Nd-Fe-B 系永磁材料的烧结及热处理

烧结和热处理是制备烧结 Nd-Fe-B 永磁材料的重要工艺手段。图 12.1-57 示出了 Nd-Fe-B 永磁体的烧结与热处理工艺示意图。将 Nd-Fe-B 压坯在烧结后可采用一级回火 (图 11.1-57a) 或采用二级回火 (图 12.1-57b)。图中  $t_{烧}$ 、 $\tau_{烧}$  分别表示烧结温度和烧结时间;  $v_1$  表示烧结后的冷却速度。对于一级回火的工艺而言,  $t_{回}$ 、 $\tau_{回}$  分别表示回火温度和回火时间; 对于二级回火的工艺而言,  $t_1$ 、 $\tau_1$  分别表示第一级回火的温度和时间;  $v_2$  表示第一级回火后的冷却速度;  $t_2$ 、 $\tau_2$  分别表示第二级回火的温度和时间。以上各工艺参数对永磁体的最终磁性能均有重要影响。

图 12.1-58 示出了  $Nd_{15}Fe_{85}B_7$  粉末压制体在不同温度烧结后, 线性收缩率与烧结温度的关系。这种压制体的线性收缩率与烧结时液相的形成有关。图 12.1-59 示出了三元 Nd-Fe-B 非平衡态相图的 Nd:B = 2:1 纵截面图。不难发现, 压制体从 950 K 开始收缩, 随温度的提高, 收缩率逐渐提高。在



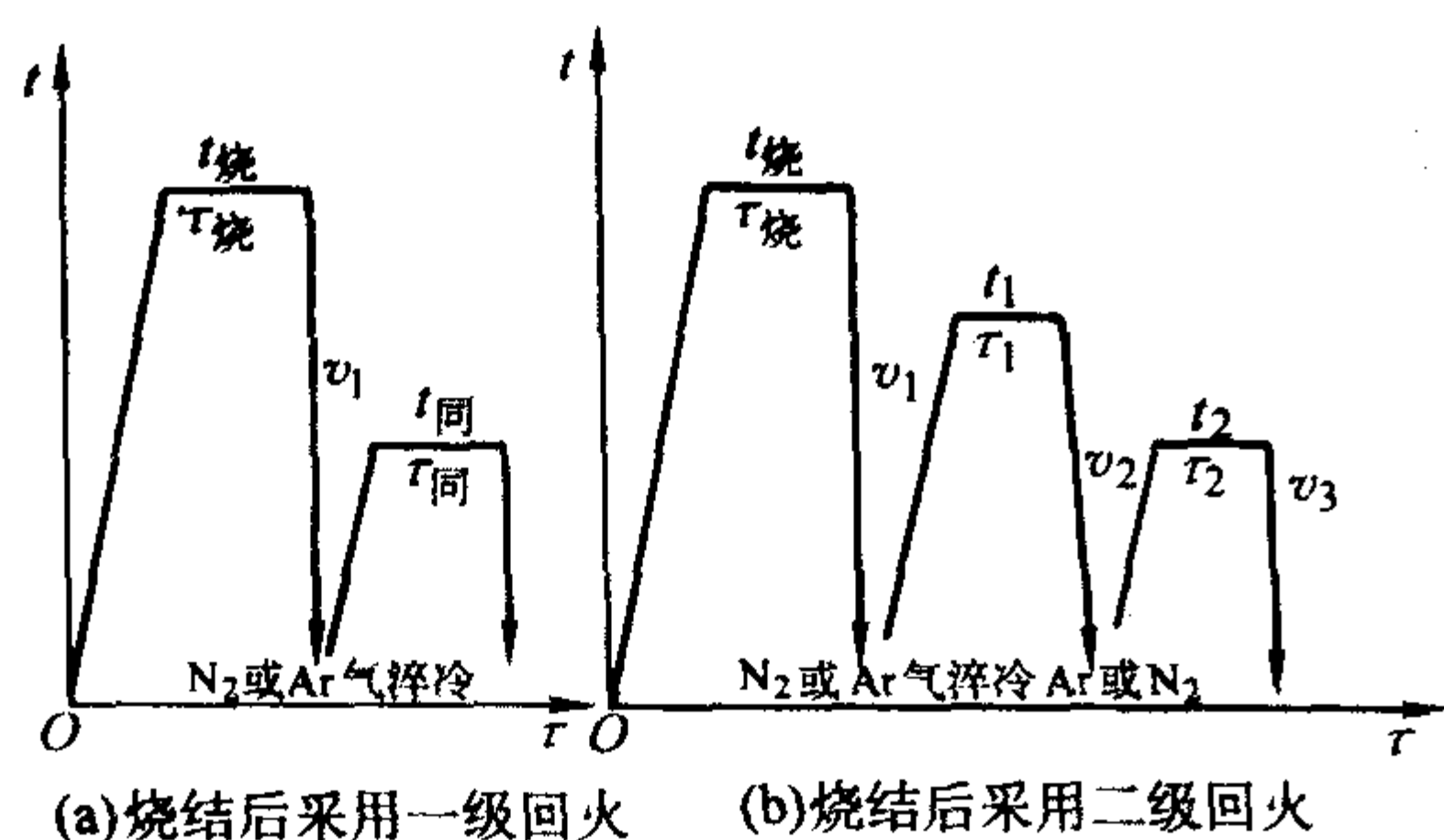
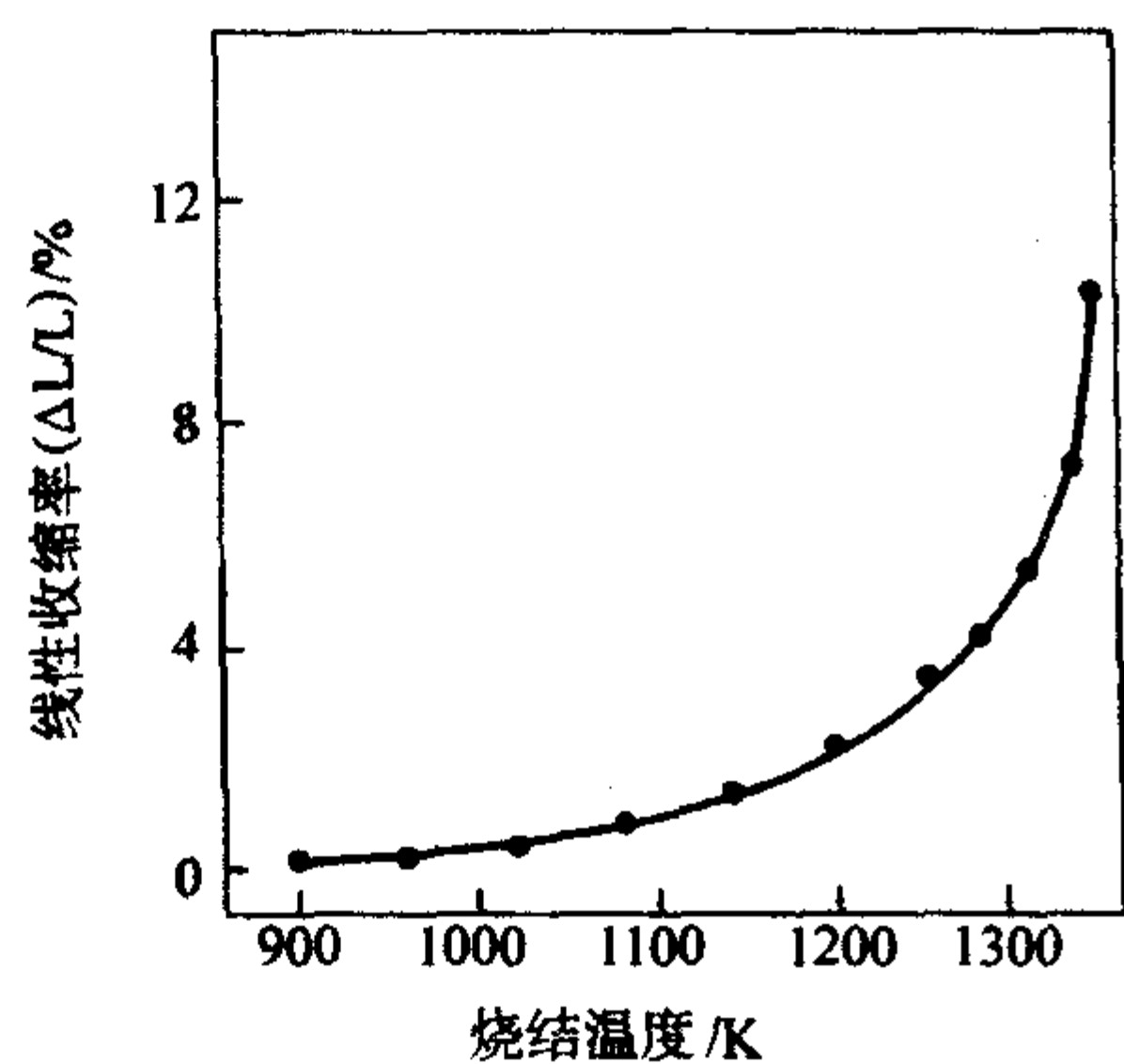
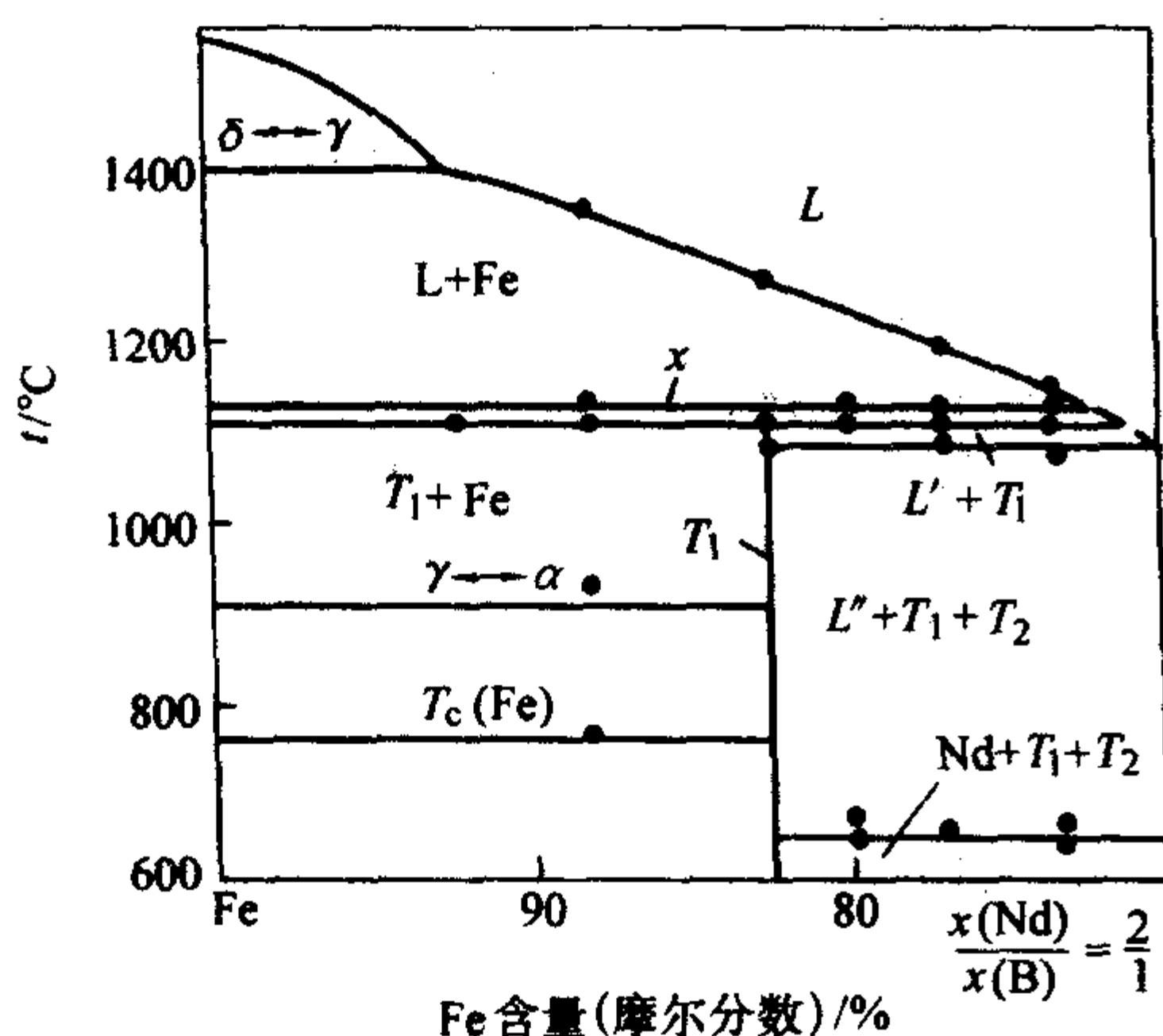


图 12.1-57 Nd-Fe-B 永磁材料的烧结和热处理工艺示意图

950 K 开始发生收缩是由于三相共晶  $Nd_2Fe_{14}B$  相 ( $T_1$ ) + 富 B 相 ( $T_2$ ) + 富 Nd 相开始转变为液相引起的。在此温度下液相数量有限，由液相流动造成的致密化也是有限的。随着温度的升高，共晶的  $Nd_2Fe_{14}B$  相 ( $T_1$ ) + 富 B 相 ( $T_2$ ) 开始熔化，并随  $T_1 + T_2 \rightarrow L$  反应的进行，在液相数量逐渐增加的同时，通过小颗粒溶解，液相扩散，然后在大颗粒表面结晶析出，从而使烧结体迅速达到致密化。由此看来，烧结体的致密度与液相的数量密切相关。在成分一定的情况下，随烧结温度的提高，其富 Nd 液相的体积分数随之增加，当烧结温度一定时，永磁体中的 Nd 含量越高，其富 Nd 液相就越多。烧结温度通常应比熔点低 55 ~ 75 °C。

图 12.1-58  $Nd_{15}Fe_{70}B_7$  粉末压制体烧结时的线性收缩率与烧结温度的关系图 12.1-59 三元 Nd-Fe-B 非平衡态相图的 Nd:B=2:1 的纵截面  
 $T_1$ — $Nd_2Fe_{14}B$  相;  $T_2$ —富 B 相

烧结 Nd-Fe-B 永磁体的矫顽力  $H_{cj}$  与其晶粒度的大小有明显的关系。随着晶粒尺寸的减小，矫顽力提高。烧结 Nd-Fe-B 永磁体的最终晶粒尺寸受诸多因素的制约。富 Nd 相体积分数越少，氧含量越低，晶粒长大的倾向就越明显。另

外，对于同一成分的合金，在烧结温度和烧结时间相同的条件下，原始粉末颗粒越粗，最终的晶粒越粗，从而导致矫顽力越低，如图 12.1-60 所示。而在原始粉末颗粒尺寸相同时，随着烧结温度的升高，晶粒尺寸增加，矫顽力随之下降。例如，成分为  $Nd_{15}Fe_{70}B_7$  的合金粉末压坯，在 1030 °C 烧结后平均晶粒尺寸为 4.6 μm， $H_{cj}$  为 875.6 kA/m，在 1080 °C 烧结后平均晶粒尺寸达到 23 μm， $H_{cj}$  仅为 103.5 kA/m。为了使烧结 Nd-Fe-B 永磁体即能获得较高的密度，又能保持较高的矫顽力，应选择适中的烧结温度并适当延长保温时间。这类永磁体在烧结后通常采用快速冷却的方法来进行冷却，以便为随后的回火准备必要的显微组织条件。

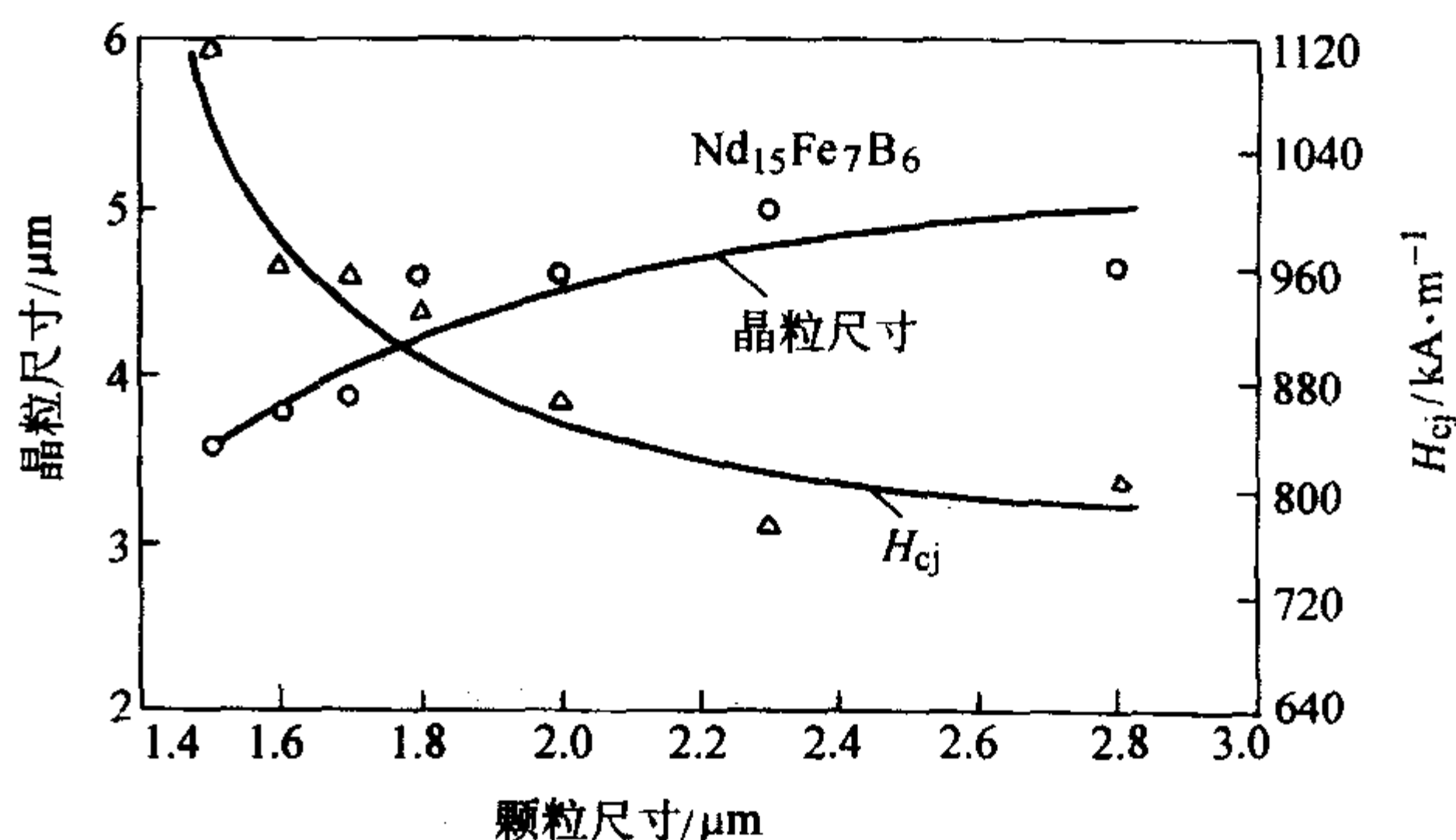
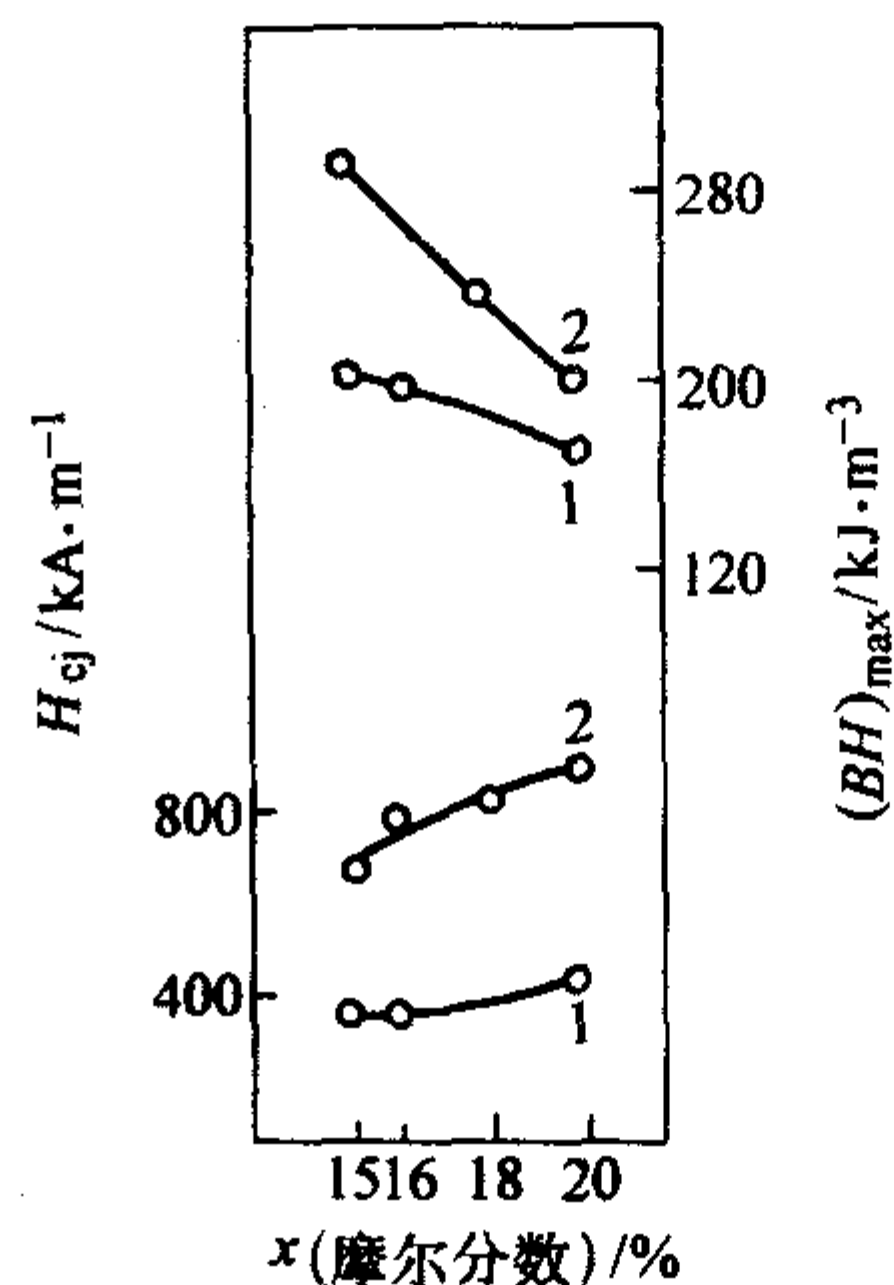


图 12.1-60 烧结 Nd-Fe-B 永磁体的晶粒尺寸、矫顽力与原始粉末颗粒尺寸的关系

制备 Nd-Fe-B 系永磁体通常采用单合金烧结法，实际上也可以采用双合金烧结工艺。对于三元 Nd-Fe-B 永磁体来说，双合金中的主合金成分应与  $Nd_2Fe_{14}B$  相的成分十分接近，辅合金为一种富 Nd（如 50% ~ 60% Nd，质量分数）的 Nd-Fe-B 合金，作为晶界相。经粗粉碎后，将两种合金粉末按一定比例混合，通过气流磨制成细粉，压制成型后进行烧结。采用双合金工艺制备的烧结永磁体含氧量比单合金法低，可保证在低 Nd 合金中具有足够的富 Nd 相，从而获得更高的  $H_{cj}$ 。

在烧结及快冷后，Nd-Fe-B 永磁体的磁性能一般说来尚处于较低的水平。图 12.1-61 比较了  $Nd_xFe_{92.5-x}B_{7.5}$  永磁体回火前后  $H_{cj}$  和  $(BH)_{max}$  的变化。十分明显，回火处理可以使 Nd-Fe-B 永磁体的磁性能得到进一步改善，尤其是矫顽力  $H_{cj}$  得到显著提高。

图 12.1-61  $Nd_xFe_{92.5-x}B_{7.5}$  永磁体回火前后磁性能的变化  
1—烧结后; 2—回火后

烧结后采用一级回火处理工艺时，回火温度和回火时间



对永磁体的磁性能都有一定程度的影响。图 12.1-62 示出了  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76.5}\text{B}_{7.5}$  永磁体的矫顽力  $H_{\text{cj}}$  随回火温度和回火时间的变化。可见, 对这一成分的永磁体, 在较低的回火温度和较长的回火时间进行回火较为适当。在较高的温度 (如 923 K) 回火, 不适当地延长回火时间将会引起矫顽力的明显下降。这可能与形成了对矫顽力不利的显微组织有关, 如形成过量的富 Nd 相及富 Nd 相的聚集等。

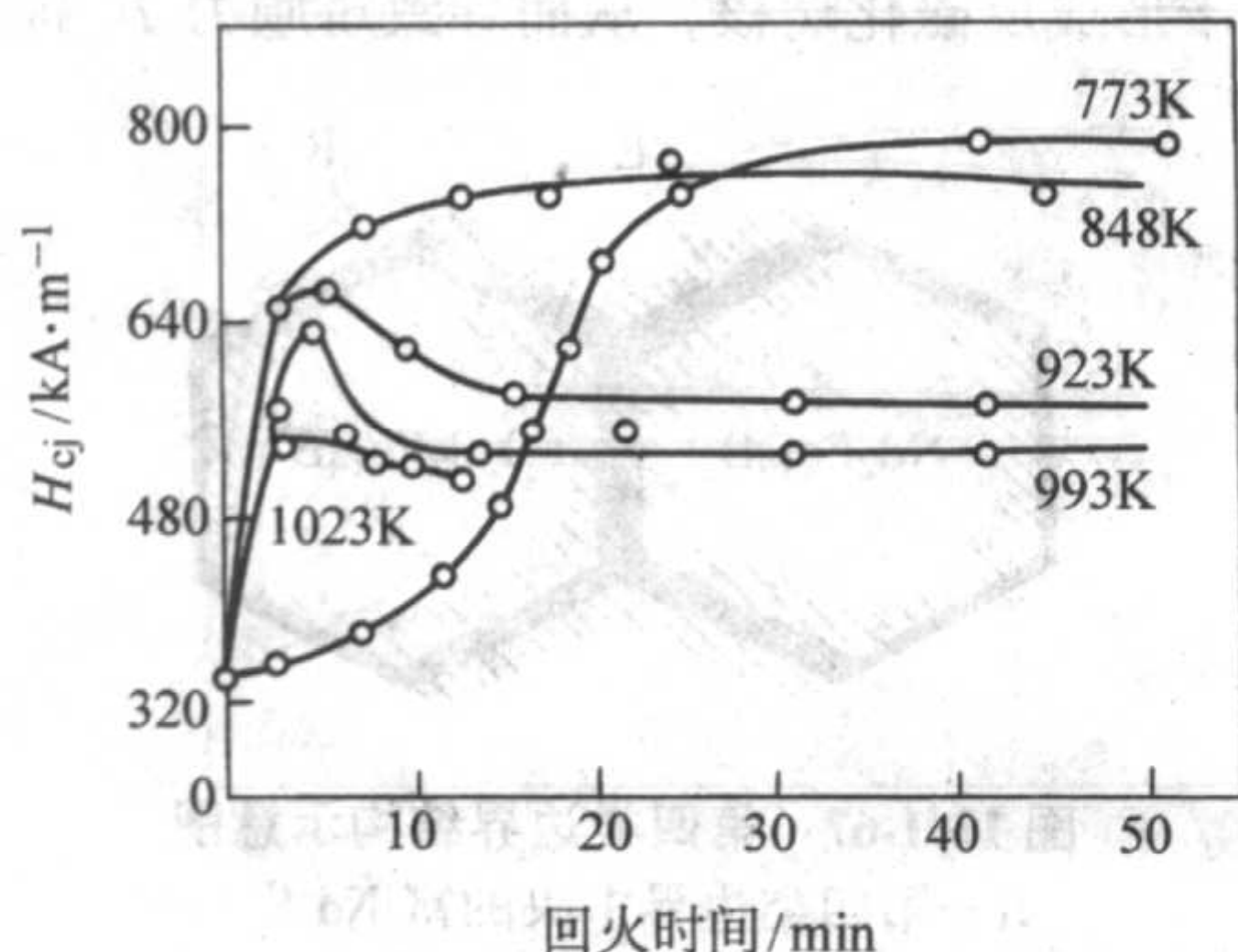


图 12.1-62  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76.5}\text{B}_{7.5}$  永磁体在不同温度下回火时  $H_{\text{cj}}$  随回火时间的变化

烧结后采用二级回火处理工艺有望获得更好的磁性能, 但所选择的回火工艺参数必须得当。图 12.1-63 示出了第一级回火温度  $t_1$  和第二级回火温度  $t_2$  对成分为  $\text{Nd}(\text{Fe}_{0.9}\text{B}_{0.1})_{5.5}$  (即相当于  $\text{Nd}_{15.4}\text{Fe}_{76.1}\text{B}_{8.5}$ ) 永磁体磁性能的影响。为获得较好的磁性能, 在第一级回火处理后应采用快速的冷却。图中烧结态的样品并未经第一级回火处理, 可见永磁体直接在  $t_2$  温度下回火所获得的磁性能比较低。当  $t_1 = 900 \sim 1000^\circ\text{C}$  时,  $t_2 = 600^\circ\text{C}$  回火 1 h 可获得较高的矫顽力。

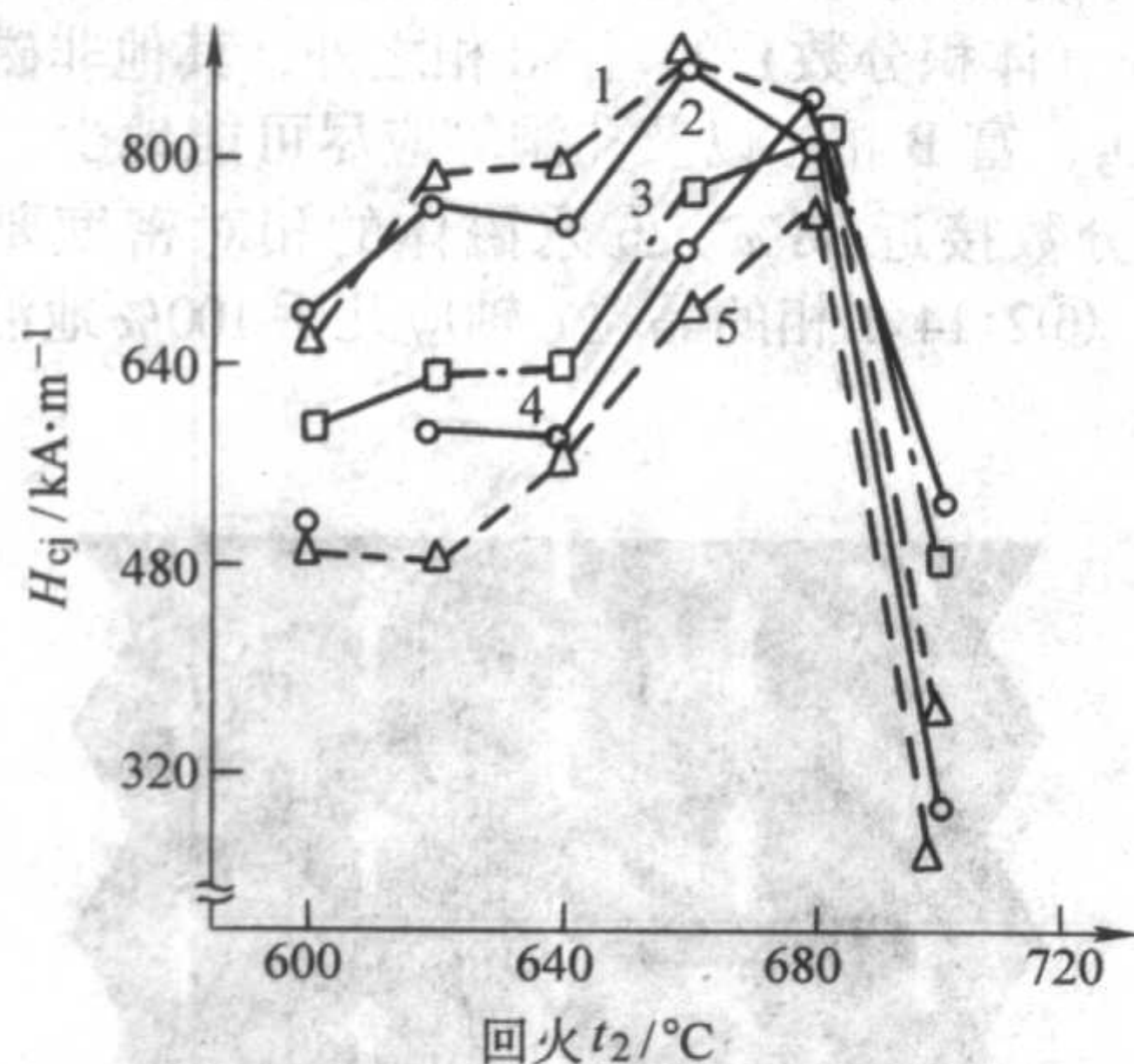


图 12.1-63  $\text{Nd}(\text{Fe}_{0.9}\text{B}_{0.1})_{5.5}$  永磁体的  $H_{\text{cj}}$  随回火温度  $t_1$  ( $V_1 = 1.3^\circ\text{C}$ ) 和  $t_2$  的变化

1— $t_1 = 900^\circ\text{C}$ ; 2— $t_1 = 1000^\circ\text{C}$ ; 3— $t_1 = 800^\circ\text{C}$ ;  
4— $t_1 = 700^\circ\text{C}$ ; 5— $1080^\circ\text{C} \times 40 \text{ min}$  烧结态

烧结 Nd-Fe-B 永磁体的最佳回火温度与其成分有关。图 12.1-64 示出了  $z = 5.0, 5.2, 5.4$  和  $6.0$  四种成分不同的  $\text{Nd}(\text{Fe}_{0.92}\text{B}_{0.08})_z$  永磁体经烧结并于  $900^\circ\text{C}$  一级回火后矫顽力  $H_{\text{cj}}$  与  $t_2$  的关系。可见  $z$  值 (Nd 含量) 不同, 获得最佳矫顽力的  $t_2$  也不同, 获得最佳  $H_{\text{cj}}$  的  $t_2$  随  $z$  值的提高 (Nd 含量降低) 而提高, 而不同成分永磁体的最佳  $H_{\text{cj}}$  值的大小则随  $z$  值的提高 (Nd 含量的降低) 而降低。对于成分为  $\text{Nd}(\text{Fe}_{0.92}\text{B}_{0.08})_{5.4}$  (即相当于  $\text{Nd}_{15.6}\text{Fe}_{77.6}\text{B}_{6.8}$  的永磁体, 于  $1080^\circ\text{C}$  烧结 1 h 后快冷并在  $900^\circ\text{C}$  回火 2 h, 快冷至  $t_2 = 575 \sim 675^\circ\text{C}$  回火时均可获得高的矫顽力,  $H_{\text{cj}}$  几乎不随  $t_2$  而变化。

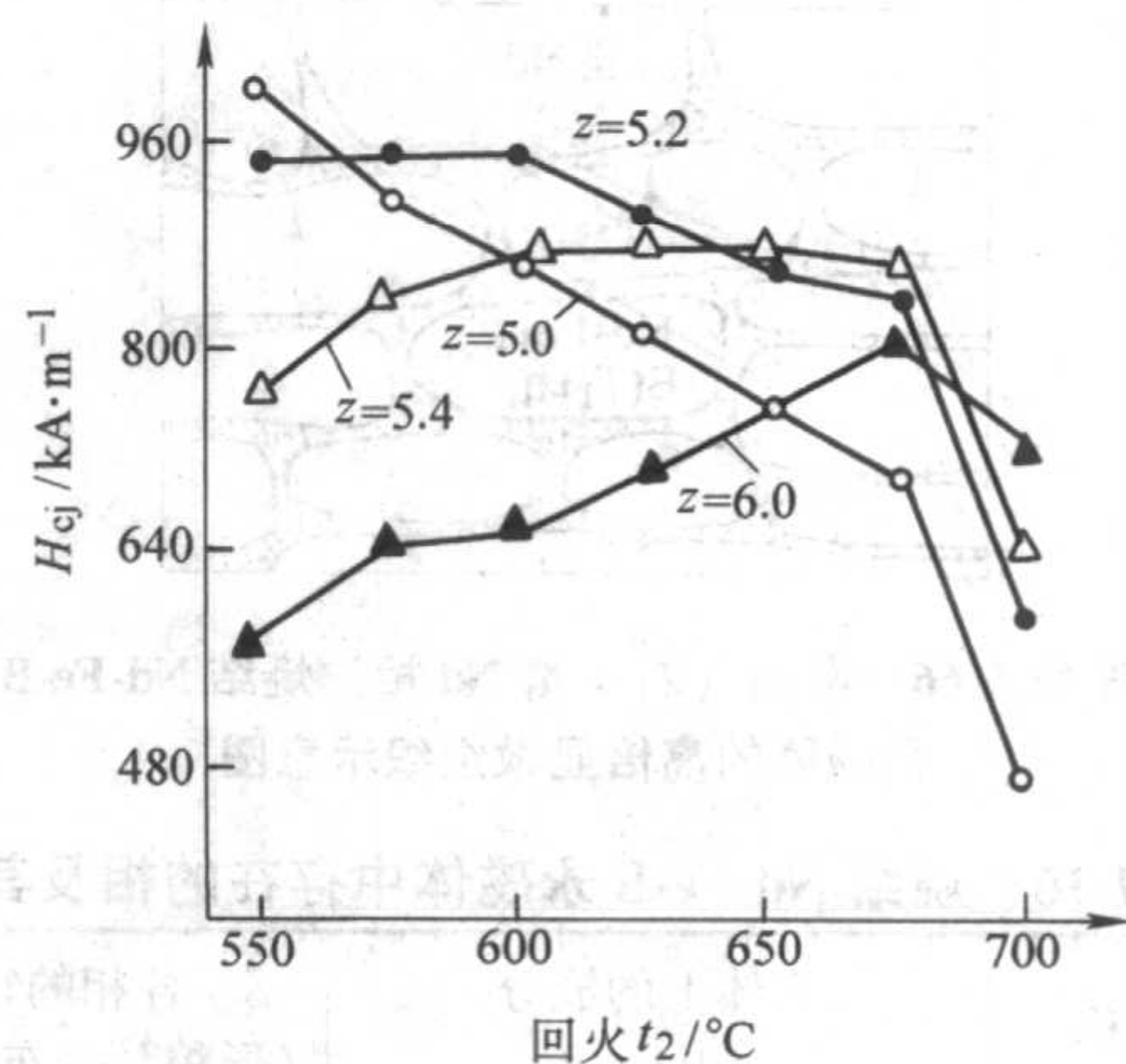


图 12.1-64  $\text{Nd}(\text{Fe}_{0.92}\text{B}_{0.08})_z$  ( $z = 5, 5.2, 5.4, 6.0$ ) 永磁体  $t_1 = 900^\circ\text{C}$  时,  $H_{\text{cj}}$  与  $t_2$  的关系

应当指出, 第二级回火温度  $t_2$  还可能对某些成分永磁体退磁曲线的方形度及磁性能的稳定性产生重要影响, 因此对第二级回火温度  $t_2$  的选择需经综合考虑后加以确定。

### (3) Nd-Fe-B 系永磁材料的显微组织

烧结 Nd-Fe-B 系永磁材料的磁性能, 尤其是矫顽力  $H_{\text{cj}}$  对其显微组织十分敏感, 所获得的实际  $H_{\text{cj}}$  与理论值各向异性场  $H_A$  有很大差距。一般认为, 造成这种差别的原因在于永磁的显微组织。烧结 Nd-Fe-B 永磁体的显微组织比单相  $\text{SmCo}_5$  的显微组织复杂得多, 整个制造工艺过程对其显微组织都有影响。

如前所述, 烧结 Nd-Fe-B 永磁体的成分一般处于  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  化合物附近。当 B 含量较高, 大于 7% (摩尔分数) 时, 室温下由  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相 ( $T_1$ )、富 B 相 ( $T_2$ ) 和富 Nd 相 (N) 等三个相组成。当 B 含量较低, 小于 6.5% (摩尔分数) 时, 实际上只有  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相 ( $T_1$ ) 和富 Nd 相, 并不存在单独的富 B 相 ( $T_2$ )。

烧结 Nd-Fe-B 永磁体典型的显微组织示于图 12.1-65。大量的组织观察表明, 它具有如下的特征: ①基体相 (或主相)  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  的晶粒呈多边形。②富 B 相以孤立的块状或颗粒状存在。③富 Nd 相沿晶界或晶界交隅处分布, 沿晶界分布的富 Nd 相呈薄层状, 把基体相晶粒包围, 如图 12.1-66 所示。沿晶界分布的薄层富 Nd 相对烧结 Nd-Fe-B 永磁体的磁硬化起着至关重要的作用。此外, 富 Nd 相也有的以颗粒状存在。④钕的氧化物  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  以颗粒状分布, 适量钕的氧化物的存在可以起到阻碍晶粒长大的作用。⑤在某些烧结 Nd-Fe-B 永磁体的显微组织中还可观察到  $\alpha\text{-Fe}$  相和外来掺杂物以及空洞等。现将其大体成分特征示于表 12.1-16。

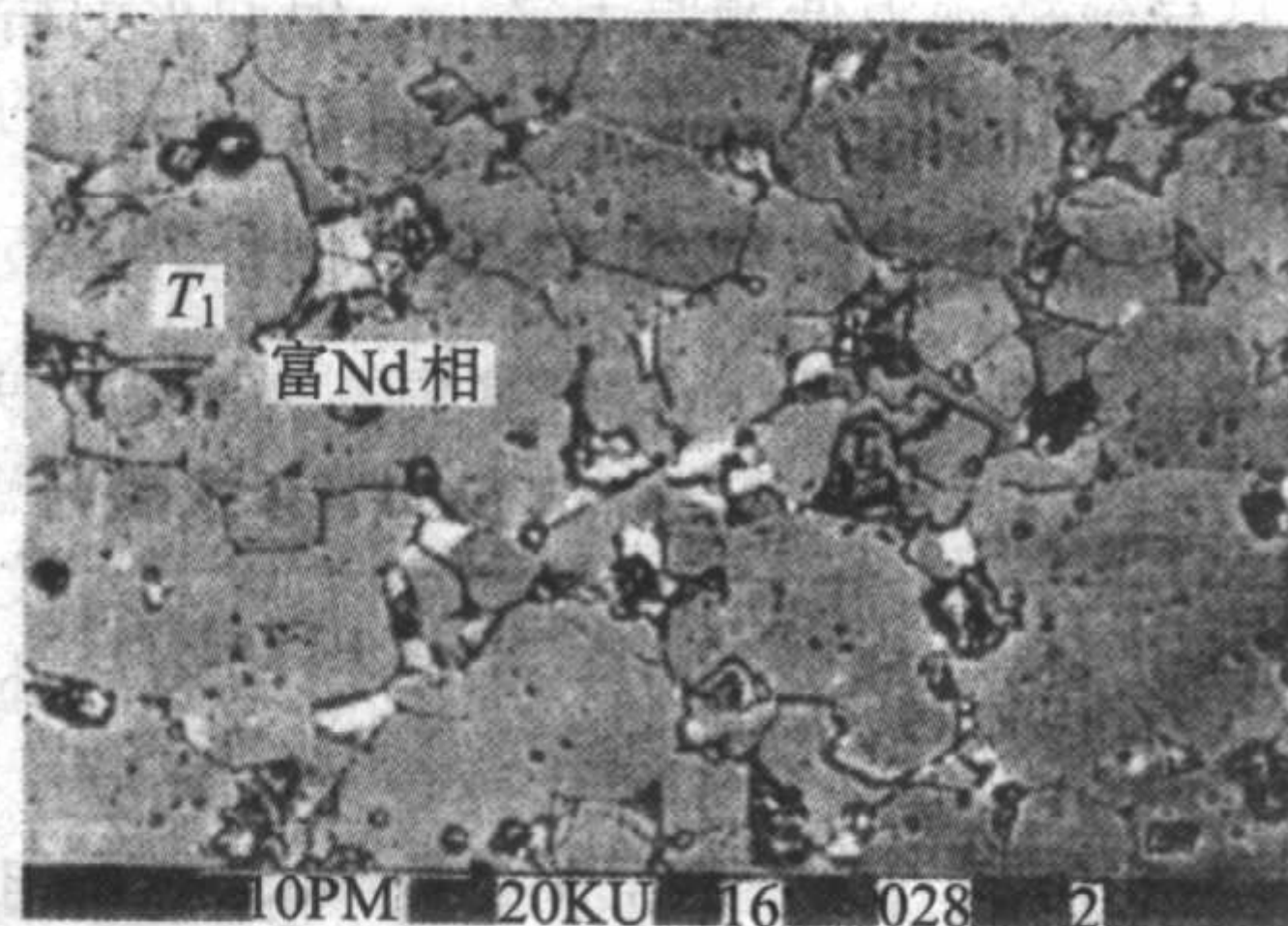


图 12.1-65 烧结 Nd-Fe-B 永磁体的显微组织特征  
 $T_1$ — $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相



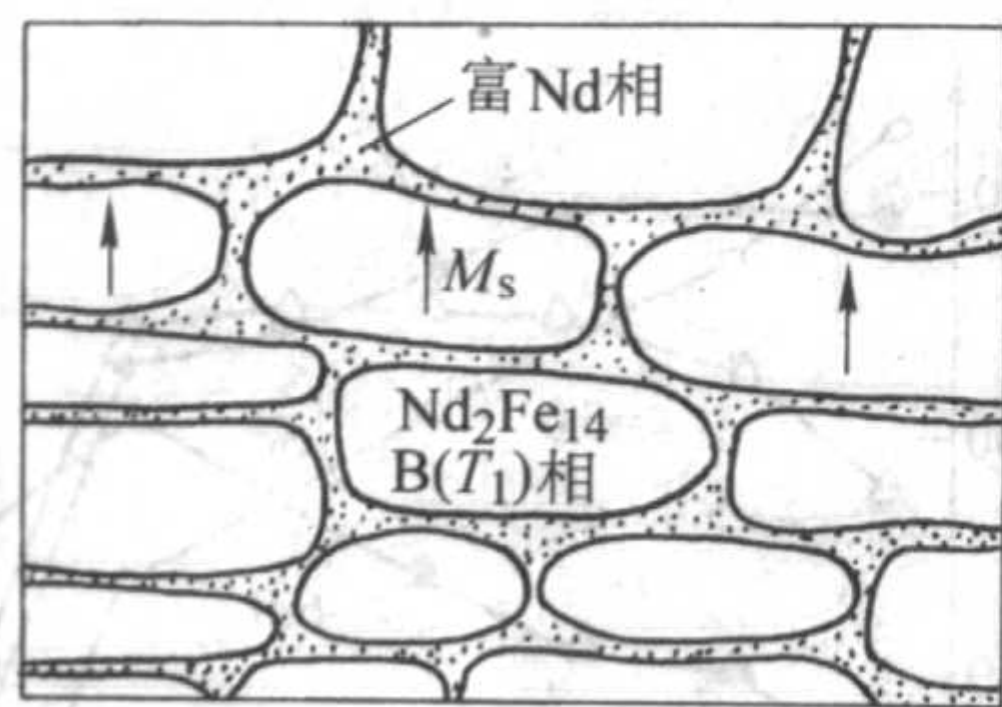


图 12.1-66 两相 ( $T_1$  + 富 Nd 相) 烧结 Nd-Fe-B 永磁体的高倍显微组织示意图

表 12.1-16 烧结 Nd-Fe-B 永磁体中存在的相及其特征

| 相的名称                                      | 大体上的成分<br>Nd:Fe:B  | 各相的特征<br>(形貌, 分布与取向)   |
|---|--|------------------------|
| 1 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 基体相 | 2:14:1 (摩尔分数)  | 多边形, 不同尺寸, 晶体取向不同      |
| 2 富 B 相                                   | 1:4:4 (摩尔分数)   | 大块或细小颗粒沉淀              |
| 3 富 Nd 相                                  | $\text{Nd:Fe} = 1:1.2 \sim 1.4$<br>$= 1:2 \sim 2.3$<br>$= 1:3.5 \sim 4.4$<br>$> 1:7$ | 颗粒状或薄层状, 沿晶界分布或处于晶界交隅处 |
| 4 Nd 的氧化物                                 | $\text{Nd}_2\text{O}_3$  | 大颗粒或小颗粒沉淀              |
| 5 富 Fe 相                                  | Nd-Fe 化合物或 $\alpha\text{-Fe}$  | 沉淀                     |
| 6 外来相                                     | 氯化物 (NaCl、Nd(OH)Cl 或 Fe-P-S 相)   | 颗粒状                    |

烧结 Nd-Fe-B 永磁体的基体相  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  的大部分晶粒相对具有完整的晶体结构, 回火前后晶粒内部没有明显的变化。而相对于烧结态的永磁体来说, 回火后其矫顽力  $H_{cj}$  却有显著提高。因此普遍认为晶界显微组织的变化是永磁体矫顽力提高的原因。周寿增等人通过电镜观察, 将烧结 Nd-Fe-B 永磁体的晶粒边界分为四类。第一类是  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  晶粒与非磁性相晶粒之间的边界。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  晶粒直接与富 Nd 相 (一般是面心立方结构的富 Nd 相) 或富 B 相晶粒接触。第二类是  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  晶粒之间直接接触的晶界, 不存在晶界相。第三类是存在一层相对薄的富 Nd 相层的  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  边界, 富 Nd 相厚度约为 2 nm, 这类边界直接与晶界交隅处的三角形富 Nd 相相连通。第四类是  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  晶粒之间存在一层较厚的富 Nd 相的边界。各种类型边界所占的百分数与永磁体的 Nd 含量有关, 随 Nd 含量的增加, 第三类、第四类边界的数量增加, 第二类边界的数量减少。在第二类边界内部不存在边界相, 这是导致矫顽力低的原因之一。但回火前后前两类边界并未发生明显的变化, 因此认为回火后矫顽力的提高与第三类, 特别是第四类边界结构的变化有关。实际上第四类边界由两个区域组成, 第一区是具有面心立方结构的边界中央的富 Nd 相区, B 含量较低, 有富集。烧结态中央富 Nd 相区厚度较薄, 约为 1~5 nm, 回火后其厚度增加。第二个区域是由边界中央富 Nd 相向  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相的成分过渡区, 其厚度约为 20~30 nm, 也可称之为  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  晶粒的外延层。这种第四类边界可用图 12.1-67 所示的模型来表示。在  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  晶粒的外延层中, Nd、氧等含量比  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相要高, 富 Nd 相与外延层之间界面即不平直, 又不清晰。外延层的各向异性场较低, 界面处的散磁场较高, 易于形成反磁化畴核。关于烧结 Nd-Fe-B 永磁体矫顽力的机制研究表明, 其矫

顽力主要由反磁化畴的形核场所控制。因此, 烧结态下 Nd-Fe-B 永磁体的矫顽力较低。为了提高矫顽力, 必须使  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  晶粒的外延层磁硬化。在回火时,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  晶粒外延层的 Nd、氧等原子要向富 Nd 相区扩散, 而富 Nd 相区的 Fe、B 原子向  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相扩散, 其结果是使  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  晶粒外延层的成分和结构向  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相的成分及结构过渡, 界面也变得更加平直和光滑, 使之具有  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相的各向异性场, 散磁场也降低, 难于形成反磁化畴核, 从而导致矫顽力  $H_{cj}$  提高。

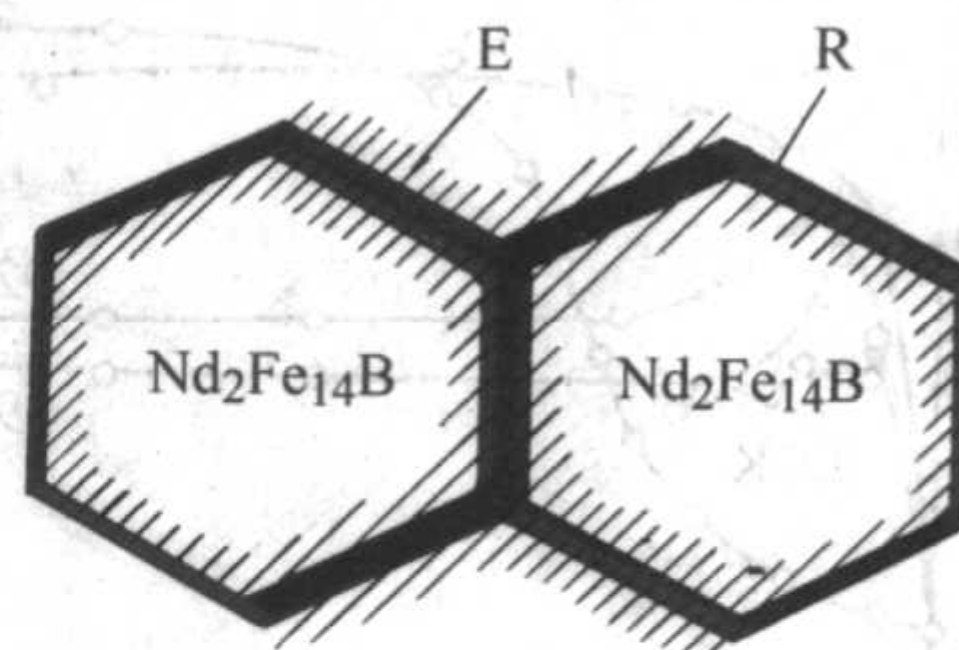


图 12.1-67 第四类边界结构示意图  
R—第四类边界中央的富 Nd 相;  
E— $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  晶粒表面外延层

烧结 Nd-Fe-B 永磁体的显微组织取决于成分及制备工艺等诸多因素。通过严格控制永磁体的成分和经改进的制作新工艺可以制备出显微组织结构较为理想的高性能烧结 Nd-Fe-B 永磁体。图 12.1-68 示出了高性能烧结 Nd-Fe-B 永磁体理想的显微结构模型。这种理想的显微组织应具有以下特征: ①基体相 (2:14:1 相) 的晶粒尺寸均匀一致, 其平均晶粒尺寸约为 5~6  $\mu\text{m}$ , 不存在大于 10  $\mu\text{m}$  和小于 1  $\mu\text{m}$  的晶粒。②2:14:1 相晶粒内部成分, 结构均匀一致, 其边界区与晶粒内部成分, 结构相同。③每一个 2:14:1 相的晶粒被薄层富 Nd 相所包围, 薄层富 Nd 晶界相的厚度在 2  $\mu\text{m}$  左右, 且要相互连续、分布均匀, 与 2:14:1 相的界面光滑。④除 2:14:1 相和 2% (体积分数) 的富 Nd 相之外, 其他非磁性的掺杂相如  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , 富 B 相, 以及孔洞等应尽可能地少, 使 2:14:1 相的体积分数接近 98%。⑤永磁体的相对密度要高, 应接近 100%。⑥2:14:1 相的晶粒 c 轴应几乎 100% 地沿磁场方向取向等。

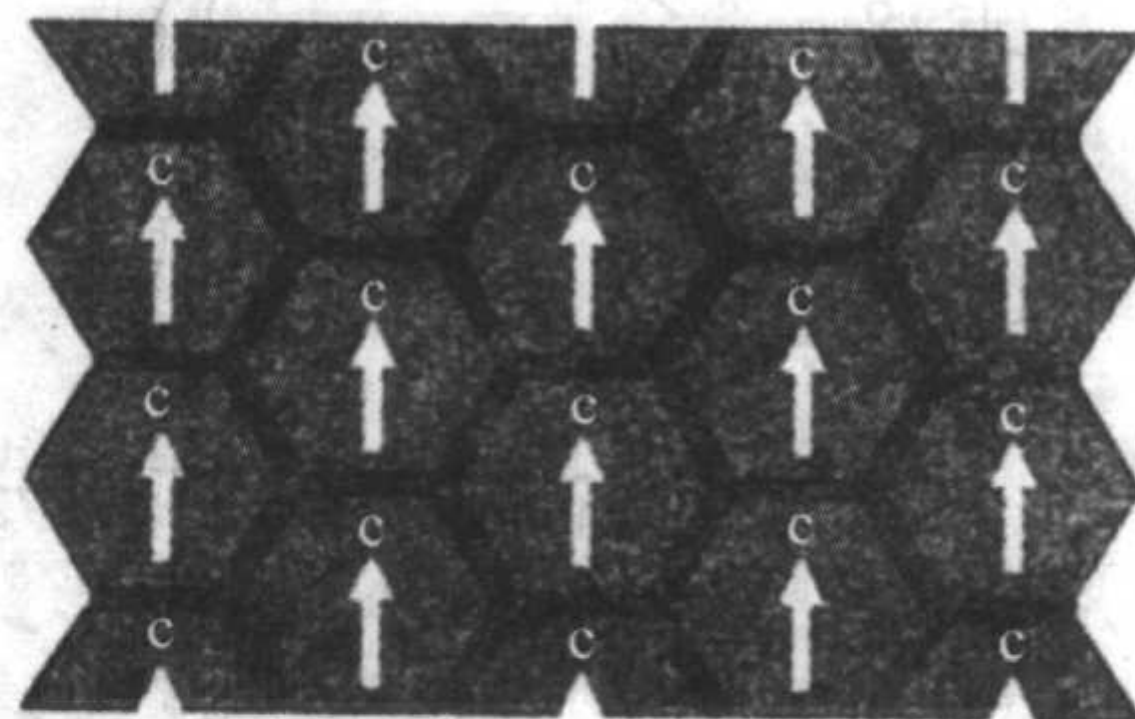


图 12.1-68 高性能烧结 Nd-Fe-B 永磁体理想的显微结构模型

### 2.3.3 三元以上的 (Nd,R)(Fe,M<sub>2</sub>,M<sub>1</sub>)-B 系永磁材料

三元烧结 Nd-Fe-B 永磁体可以获得高的  $B_r$  和  $(BH)_{\max}$ , 但矫顽力不够高, 很难满足商用永磁体对矫顽力的要求。从这个意义上可以说, 发展三元以上的 (Nd,R)-(Fe,M<sub>1</sub>,M<sub>2</sub>)-B 系永磁材料的主要目的就是为了提高永磁体的矫顽力  $H_{cj}$ 。当然, 同时还要考虑合金元素对烧结 Nd-Fe-B 系永磁材料其他磁性能、温度稳定性以及耐蚀性等诸多性能的影响。商用烧结 Nd-Fe-B 永磁体合金化的另一目的则是为了降低原材料成本, 也就是说, 要在确保永磁体磁性能的前提下, 尽可能采用廉价的原材料。必须指出的是, 在这类永磁材料中, 几乎所有的合金元素都会使其  $J_s$  降低, 从而导致  $(BH)_{\max}$  的下



降,因此作为评价这类永磁体磁性能的技术指标,往往不能仅以  $(BH)_{\max}$  的高低为依据,而是需要对  $(BH)_{\max}$  的高低和  $H_{cj}$  的大小同时进行综合考虑。

### (1) Nd-Fe-B 系永磁材料的合金化

在三元以上的  $(Nd, R)-(Fe, M_1, M_2)-B$  系永磁材料中,所加入的合金元素可以分为以 R 取代部分 Nd 的合金元素和以  $M_1$  及  $M_2$  取代部分 Fe 的合金元素。其中,稀土元素 R 主要有 MM, Pr, Dy, Tb 等。 $M_1$  元素包括 Al, Cu, Zn, Ga, Ge, Sn 等。这类元素的特点是,在  $M_1-R$  二元相图的富 R 一侧存在共晶反应。在 Nd-Fe-B 系中添加  $M_1$  元素,一部分溶解在  $Nd_2Fe_{14}B$  相中,在该相中的溶解度随烧结温度而变,烧结温度高时可能高些,烧结温度低时可能低些。在冷却时,  $M_1$  元素的原子可在  $Nd_2Fe_{14}B$  相内,或在富 Nd 相内扩散。这类元素对组织结构的影响主要发生在富 Nd 相内,它们富集于富 Nd 相中,通过改善富 Nd 相的浸润性来提高矫顽力。 $M_2$  元素主要有 Nb, Ti, V, Mo, W 等。它们与 R 元素在富稀土 R 一侧不形成共晶反应,在  $Nd_2Fe_{14}B$  相中的溶解度也很小。但  $M_2$  元素通常与 B 形成二元或三元硼化物,只有少部分  $M_2$  元素在高温溶解于  $Nd_2Fe_{14}B$  相内,随温度的降低,以某种形式在  $Nd_2Fe_{14}B$  相中沉淀析出。 $M_2$  的硼化物通常形成新的晶界相,这种高熔点的硼化物沉淀可以起到阻碍晶粒长大的作用,从而对提高烧结 Nd-Fe-B 永磁体的矫顽力起到有益的贡献。

在商用烧结 Nd-Fe-B 永磁体中,最为常用的合金元素有用于取代部分 Nd 的 Pr, Dy, Tb; 用于取代部分 Fe 的 Al, Nb, Cu (或 Cu + Co), Gd。其中 Tb, Ga 改善烧结永磁体的矫顽力效果十分明显,但因价格昂贵,在使用上受到一定限制,往往只有在加入其他合金元素难以满足对磁性能的要求时,才适量地加入这两种合金元素。下面首先讨论几种主要合金元素 Pr, Dy, Al, Nd, Cu 对烧结 Nd-Fe-B 永磁体性能的影响,在此基础上,对加入适量的 Tb 或 Ga 的作用加以介绍。

1) 镨 (Pr) 用 Pr 取代部分 Nd 制备商用烧结 Nd-Fe-B 永磁体,主要是为了降低原材料成本。因为相对于 Nd 而言,Pr 的用途较少,价格较为低廉。另外,对稀土资源的综合而均衡地利用也是十分有益的。目前一些轻稀土元素已在某些相应的领域获得了应用,如  $LaNi_5$  储氢合金、Sm-Co 永磁材料、Nd-Fe-B 永磁材料等,而使得 Pr 显得相对过剩。

Pr 与 Fe 和 B 也形成  $R_2Fe_{14}B$  相,而且  $Pr_2Fe_{14}B$  相的  $J_s$ ,  $T_c$ ,  $H_A$  三个内禀磁参量与  $Nd_2Fe_{14}B$  相比较接近(见表 12.1-2),满足了作为永磁材料的三个基本条件。只是它的  $J_s$  比  $Nd_2Fe_{14}B$  相稍低,因此其理论最大磁能积值也较低。早期用传统工艺制备的成分为  $Pr_{16}Fe_{76}B_8$  (摩尔分数) 烧结 Pr-Fe-B 永磁体的磁性能可达  $B_r = 1.24$  T,  $H_{cj} = 931.1$  kA/m,  $(BH)_{\max} = 294.5$  kJ/m<sup>3</sup>。由此看来,用 Pr 取代部分 Nd 虽然会使永磁体的  $B_r$ ,  $(BH)_{\max}$  有所下降,但幅度不大。一般说来,对于一些中、低牌号的烧结永磁体产品是可行的。工业生产的实践表明,在商用烧结 Nd-Fe-B 永磁体中用 Pr 取代 Nd 的数量应根据所制备永磁体的牌号和制备工艺条件来决定。

2) 镝 (Dy) Dy 在商用烧结 Nd-Fe-B 系永磁材料中是一种较为常用的合金元素。用适量的 Dy 取代 Nd 可望显著提高烧结永磁体的矫顽力  $H_{cj}$ , 同时仍能保持永磁体有相对较高的  $B_r$  值。这是中、高档牌号的商用烧结永磁体含有一定数量 Dy 的原因所在。

Dy 可以与 Fe 和 B 形成  $Dy_2Fe_{14}B$  四方相。在室温下其各向异性场  $H_A$  达 12 000 kA/m, 为  $Nd_2Fe_{14}B$  的 2 倍以上。在

Nd-Fe-B 合金中加入 Dy, Dy 原子将进入四方相,提高了四方相的各向异性场  $H_A$ , 如图 12.1-69 所示。这是 Dy 提高烧结 Nd-Fe-B 永磁体矫顽力  $H_{cj}$  的原因之一。另外,从图 12.1-69 还可以看出,随着 Dy 含量的增加,  $H_{cj}$  和  $H_A$  虽然都逐渐提高,但  $H_{cj}$  的增幅显然要比  $H_A$  快得多。这似乎意味着添加 Dy 而导致  $H_{cj}$  提高的原因并不仅仅是由于  $H_A$  的提高所致。对不同 Dy 含量的永磁体进行显微组织观察的结果表明, Dy 有使晶粒细化的作用,这也是永磁体矫顽力得以改善的一个重要原因。

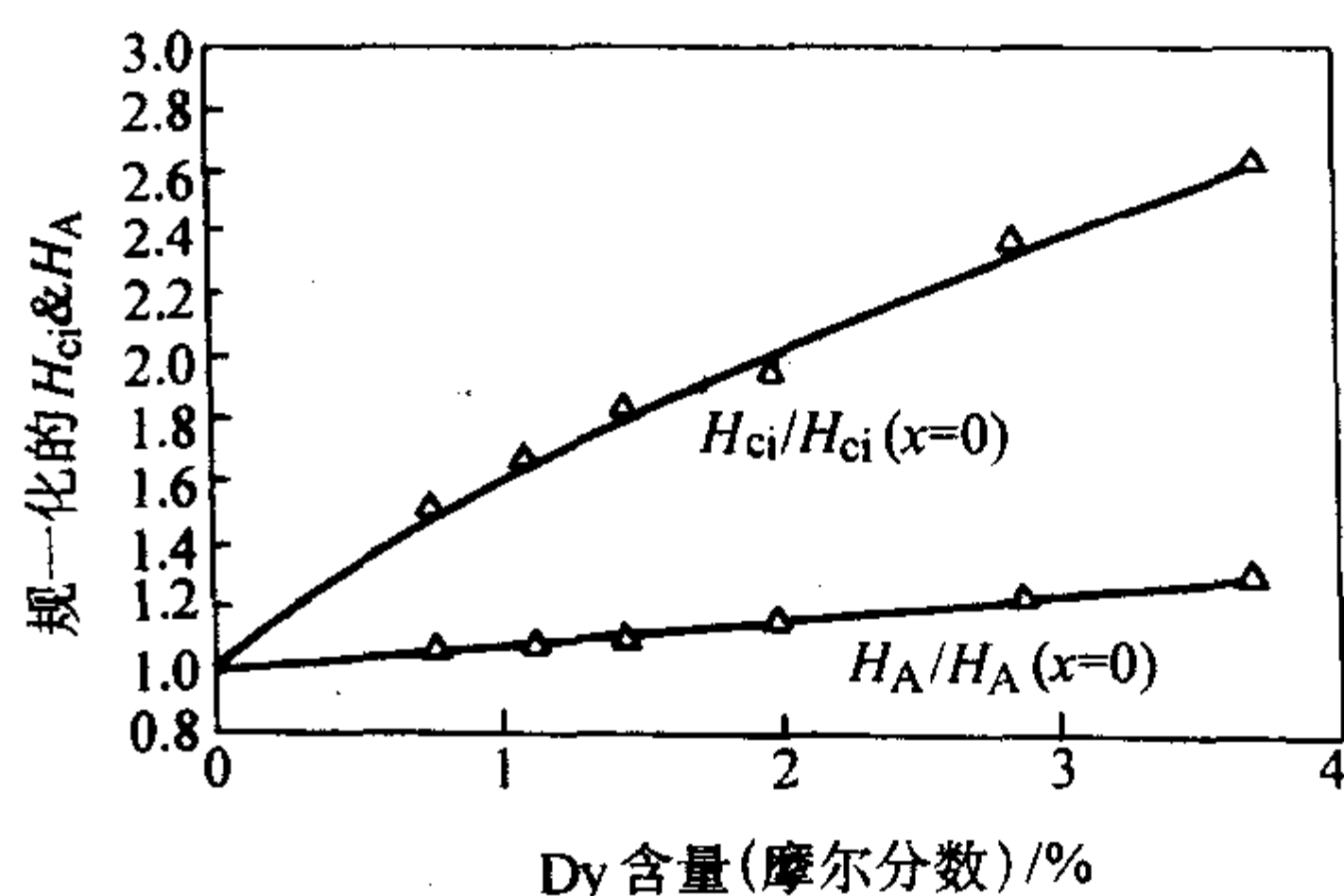


图 12.1-69  $Nd_{15-x}Dy_xFe_{79}B_6$  合金的  $H_A$  和  $H_{cj}$  与 Dy 含量的关系

$Dy_2Fe_{14}B$  相的  $J_s$  值不足  $Nd_2Fe_{14}B$  相的二分之一,因此用 Dy 取代烧结永磁体中的 Nd 将会引起  $B_r$  值的下降。图 12.1-70 示出了 Dy 含量对成分为  $Nd_{28.8-x}Pr_{0.5}Dy_xFe_{66.8}Co_{2.0}Gd_{0.1}Cu_{0.1}B_{1.0}$  (质量分数) 烧结永磁体磁性能的影响。在所给定的 Dy 含量范围内,随着 Dy 含量的增加,  $H_{cj}$  呈线性增加,而  $B_r$  则呈线性下降。

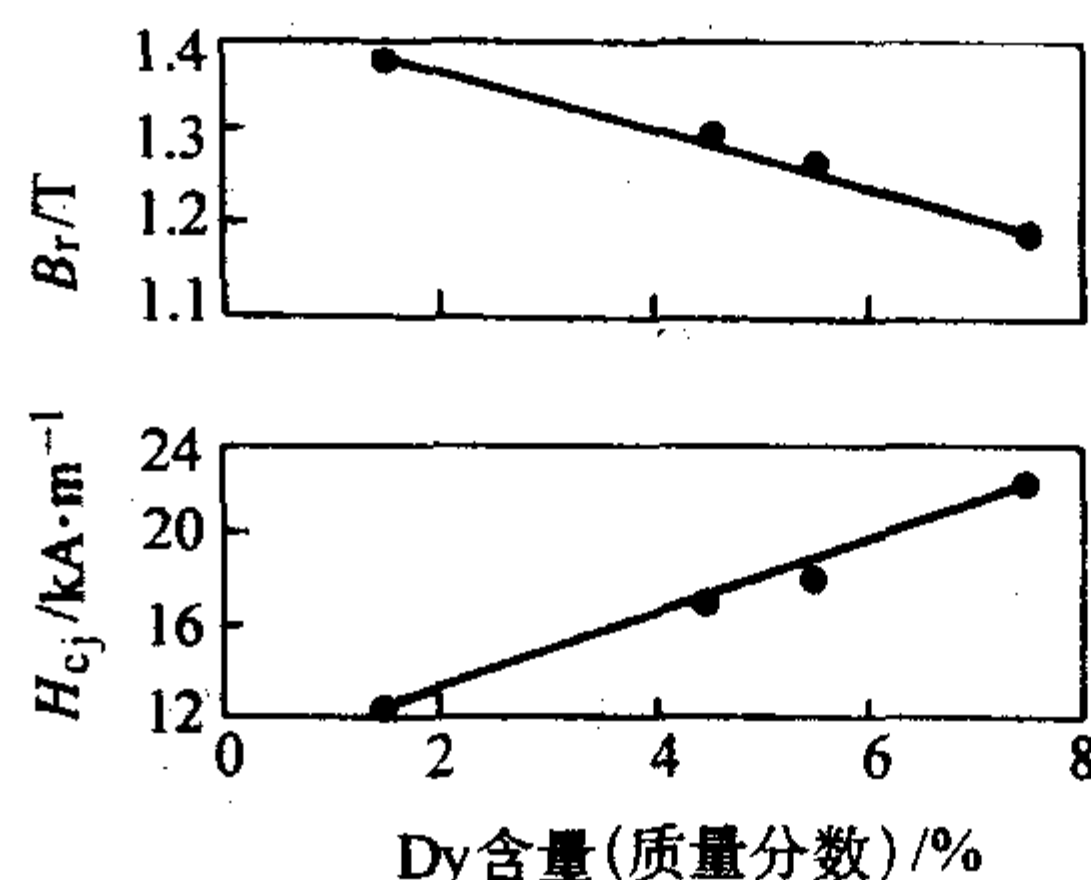


图 12.1-70  $Nd_{28.8-x}Pr_{0.5}Dy_xFe_{66.8}Co_{2.0}Gd_{0.1}Cu_{0.1}B_{1.0}$  永磁体的磁性能与 Dy 含量的关系

Dy 还有改善烧结 Nd-Fe-B 永磁体的  $B_r$  温度系数和  $H_{cj}$  温度系数的作用,有关详情将在后面介绍。

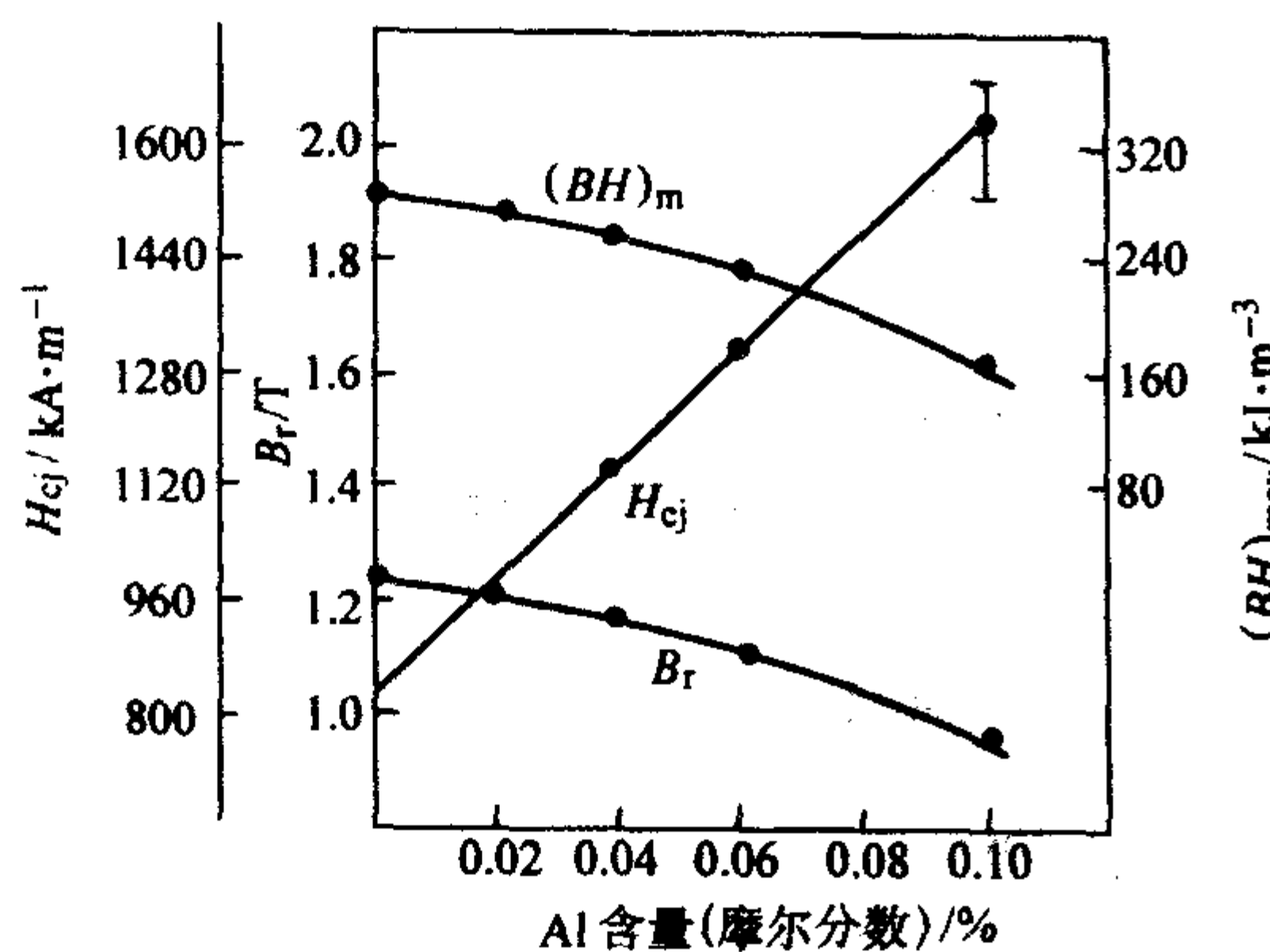
烧结永磁体中的 Dy 也可以通过添加  $Dy_2O_3$  的方式加入,只是添加  $Dy_2O_3$  的烧结永磁体有较高的氧含量,需予以关注。表 12.1-17 列举了添加  $Dy_2O_3$  粉末对烧结  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  (摩尔分数) 永磁体磁性能的影响。随着  $Dy_2O_3$  粉末添加量的增加,矫顽力逐渐提高。添加 4% (质量分数)  $Dy_2O_3$  的永磁体  $H_{cj}$  可由原来的 923.4 kA/m 提高到 1 273.6 kA/m, 可见其效果与直接添加金属 Dy 大体相当。

3) 铝 (Al) Al 是商用烧结 Nd-Fe-B 永磁材料中最常添加的一种合金元素。可以说 Al 是在低、中档牌号的永磁体中必不可少的一种合金元素。图 12.1-71 示出了 Al 对  $Nd_{16}(Fe_{1-x}Al_x)_7B_8$  (摩尔分数) 永磁体磁性能的影响。在这类永磁体中用 Al 取代部分 Fe 可显著提高矫顽力。少量的 Al 使  $B_r$  和  $(BH)_{\max}$  稍有下降,而过高的 Al 含量将导致  $B_r$  和  $(BH)_{\max}$  的明显降低。此外,Al 还可望改善烧结永磁体的耐腐蚀性。



表 12.1-17 添加  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  粉末对烧结  $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  永磁体磁性能的影响

| $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 添加量<br>(质量分数) /%                  | $B_r/\text{T}$ | $H_{cb}/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ | $H_{cj}/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ | $(BH)_{\max}/\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ |
|---|----------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---|
| 0   | 1.230          | 716.4                                | 923.4                                | 278.6                                     |
| 1   | 1.175          | 796.0                                | 979.1                                | 270.6                                     |
| 2   | 1.140          | 851.7                                | 1 074.6                              | 250.7                                     |
| 3   | 1.150          | 875.6                                | 1 170.1                              | 254.7                                     |
| 4   | 1.125          | 859.7                                | 1 273.6                              | 246.8                                     |
| $\text{Nd}_{13.5}\text{Dy}_{1.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ | 1.120          | 843.8                                | 1 432.8                              | 238.8                                     |

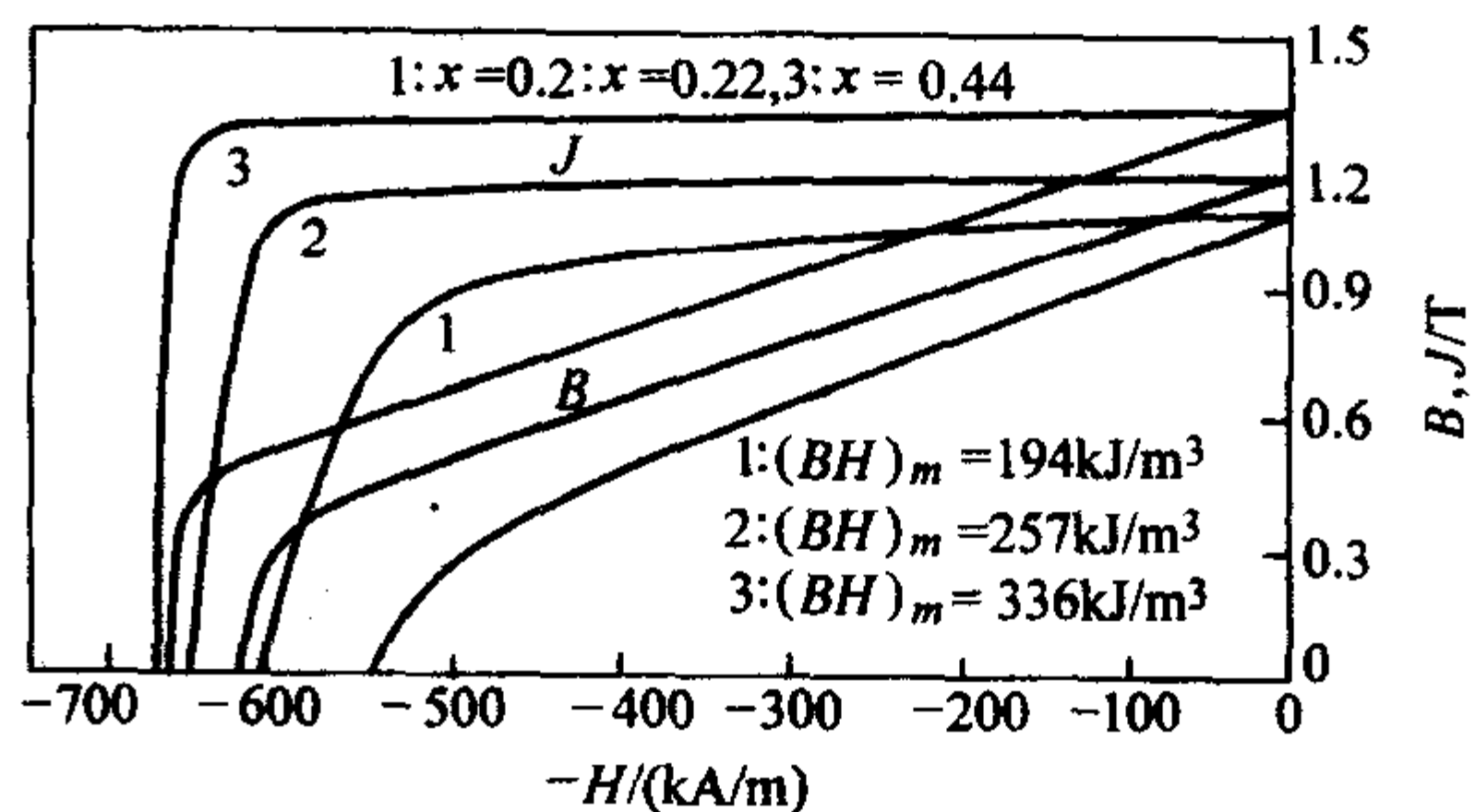
图 12.1-71 Al 含量对烧结  $\text{Nd}_{14.65}\text{Fe}_{79.18-x}\text{Nb}_x\text{B}_{6.17}$  永磁体磁性能的影响

按照前面对合金元素的分类，Al 属于  $M_1$  类合金元素。Al 的加入使合金晶粒细化，同时也使富 Nd 相和富 B 相的块状尺寸变小。由于加入 Al 能促使富 Nd 相由密排六方结构转变为面立方结构，从而提高了富 Nd 相与  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相晶粒的浸润性，可使富 Nd 相更加均匀地沿晶粒边界分布。这些作用可能是 Al 提高烧结 Nd-Fe-B 永磁体矫顽力的主要原因。另外，Al 是非磁性原子，Al 原子进入  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相会降低该相的  $M_s$  ( $J_c$ ) 值，同时用 Al 取代部分 Fe 还会使  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  主相的数量有所减少，从而导致永磁体  $B_r$  的下降。

4) 铌 (Nb) 对于商用烧结 Nd-Fe-B 永磁材料来说，Nb 也是一种常用的重要合金元素。对成分为  $\text{Nd}(\text{Fe}_{0.92-x}\text{Nb}_x\text{B}_{0.08})_{5.5}$  永磁体的研究表明，添加少量的 Nb 取代部分 Fe 可有效地提高烧结永磁体的  $H_{cj}$ ，而  $B_r$  则仅稍有下降 (见表 12.1-18)。在含 Nd 量较低的  $\text{Nd}_{14.65}\text{Fe}_{79.18-x}\text{Nb}_x\text{B}_{6.17}$  (摩尔分数) 的永磁体中，不含 Nb ( $x=0$ ) 的永磁体的磁性能要比含 Nb 永磁体的磁性能低得多，如不含 Nb 的永磁体  $(BH)_{\max}$  仅为  $194\text{ kJ/m}^3$ ，而含  $x=0.44$  Nb 的永磁体  $(BH)_{\max}$  可以提高到  $336\text{ kJ/m}^3$ 。图 12.1-72 示出了 Nb 含量对成分为  $\text{Nd}_{14.65}\text{Fe}_{79.18-x}\text{Nb}_x\text{B}_{6.17}$  永磁体退磁曲线的影响。不难看出，含 Nb 永磁体的退磁曲线方形度明显优于不含 Nb 的永磁体。另外，加入适量的 Nb 可使三元 Nd-Fe-B 永磁体的  $B_r$  温度系数和  $H_{cj}$  温度系数有所改善 (见表 12.1-18)。在含 Dy、Co 的烧结永磁体中加入一定量的 Nb 可望降低磁通的不可逆损失，Nb 还可以提高烧结永磁体的耐蚀性。但应当指出的是，在 Nd-Fe-B 永磁体中 Nb 的最高含量为 3% (摩尔分数)，添加过量的 Nb 将会导致矫顽力  $H_{cj}$  的迅速下降，甚至使  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相变得不稳定。

表 12.1-18 Nb 含量对烧结  $\text{Nd}(\text{Fe}_{0.92-x}\text{Nb}_x\text{B}_{0.08})_{5.5}$  永磁体磁性能的影响

| $x$   | $B_r/\text{T}$ | $H_{cb}/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ | $H_{cj}/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ | $(BH)_{\max}/\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ | $\alpha_{Br}/10^{-2}\text{K}^{-1}$ | $\alpha_{Hcj}/10^{-2}\text{K}^{-1}$ |
|-------|----------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---|------------------------------------|-------------------------------------|
| 0     | 1.209          | 915.4                                | 1 368.3                              | 277.0                                     | -0.109                             | -0.666                              |
| 0.009 | 1.199          | 947.2                                | 1 471.6                              | 272.2                                     | -0.09                              | -0.659                              |
| 0.015 | 1.187          | 900.3                                | 1 530.7                              | 267.5                                     | -0.09                              | -0.541                              |

图 12.1-72 不同 Nb 含量的烧结  $\text{Nd}_{14.65}\text{Fe}_{79.18-x}\text{Nb}_x\text{B}_{6.17}$  永磁体的退磁曲线

Nb 属于  $M_2$  类合金元素，在添加 Nb 的 Nd-Fe-B 合金中，有  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  或  $\text{NbFeB}$  化合物沉淀产生，可使铸态合金片状晶尺寸明显变小，烧结永磁体的晶粒细化、均匀化；同时加入 Nb 还可使富 Nd 相分布更加均匀，从而有利于矫顽力的提高。Nb 提高这种永磁体矫顽力的另一个原因是抑制了  $\alpha\text{-Fe}$  的析出。

5) 铜 (Cu) 在商用烧结 Nd-Fe-B 永磁体中，有时会加入合金元素 Cu。一般说来，Cu 也可以起到改善这类永磁体矫顽力的作用。在 (Nd、Dy)-Fe-B 合金和 (Nd、Dy)-(Fe、Co)-B 合金中，用少量的 Cu 取代 Fe 可大大提高永磁体的矫顽力，而  $B_r$  几乎并不改变。图 12.1-73 示出了 Cu 含量对 30.5%Nd-2.5%Dy-(Fe、Co)-1.1%B (质量分数) 永磁体矫顽力  $H_{cj}$  的影响。在无 Co 的永磁体 (No.1) 中，当 Cu 含量 (质量分数) 小于 0.005% 时，矫顽力  $H_{cj}$  随 Cu 含量的增加迅速提高，在 0.02% (质量分数) 的 Cu 时，矫顽力  $H_{cj}$  达到最大值，随后缓慢下降。在含有 1.2%Co (质量分数) 的永磁体 (No.2) 中，当 Cu 含量 (质量分数) 为 0.2% 时， $H_{cj}$  达到最大值，且比无 Co 永磁体的最大  $H_{cj}$  值高得多，而  $B_r$  却保持不变。超过这一 Cu 含量， $H_{cj}$ 、 $B_r$  均要降低。由此可见，Co 和 Cu 同时添加更利于矫顽力的提高。此外，少量 Cu 的加入还可使上述成分的烧结永磁体的磁通不可逆损失得到明显的改善，并可提高永磁体的耐蚀性。

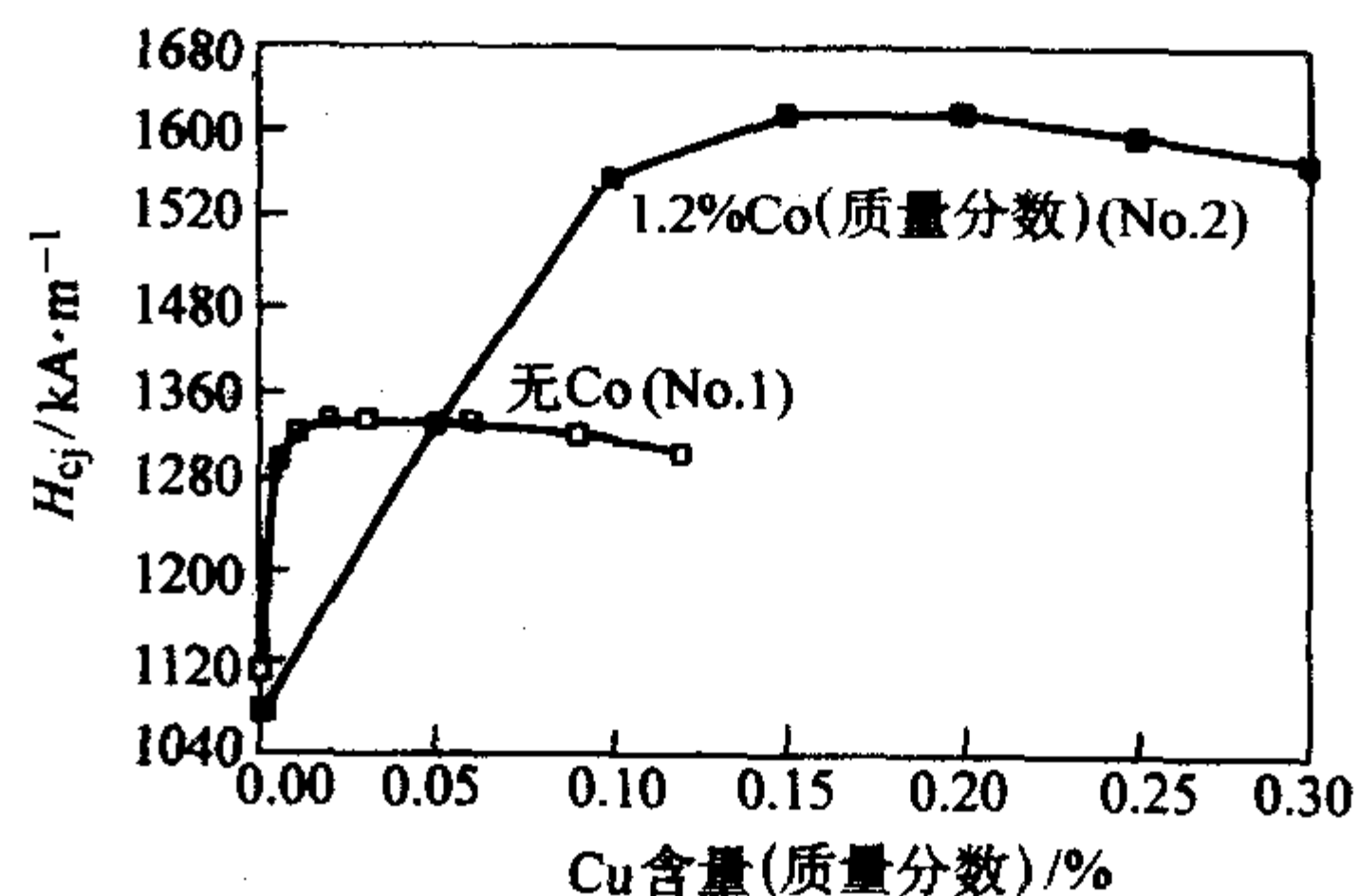


图 12.1-73 Cu 含量对烧结 30.5%Nd-2.5%Dy-(Fe、Co)-1.1%B 永磁体矫顽力的影响



Cu与Al一样,属于 $M_1$ 类合金元素,合金中加入少量的Cu亦可改变其相组成,并细化其显微组织。Cu降低了Nd-Fe-B合金的共晶温度,提高了富Nd相沿 $Nd_2Fe_{14}B$ 相晶界均匀分布的程度,也就是增加了 $Nd_2Fe_{14}B$ 相相邻晶粒之间的“磁绝缘”能力,即增强了其去交换耦合作用能力,这便是Cu提高烧结Nd-Fe-B永磁体矫顽力的原因所在。不过应当指出的是,当添加Cu的烧结永磁体在某一特定温度下处理时,可能会造成 $\alpha$ -Fe的析出,导致矫顽力的降低,故对此需要予以注意。

6) 铽(Tb) Tb与Dy的使用相似,也可用于提高烧结永磁体的矫顽力 $H_{cj}$ 。 $Tb_2Fe_{14}B$ 相的各向异性场 $H_A$ 比 $Dy_2Fe_{14}B$ 相更高,约相当于 $Nd_2Fe_{14}B$ 相的3倍,因此用Tb取代部分Nd要比用同样数量的Dy取代部分Nd对改善永磁体的矫顽力更为有效。 $Tb_2Fe_{14}B$ 相与 $Dy_2Fe_{14}B$ 相的 $J_s$ 值基本相近,所以这两个元素在取代Nd后引起 $B_r$ 下降的程度应相差不多。Tb的储量仅为Dy储量的十分之一,价格比Dy要昂贵得多,因此在商用Nd-Fe-B永磁体中应尽可能避免使用这种元素。通常只有在添加Dy等元素无法满足磁性能要求的情况下才添加适量的Tb来制备高牌号的商用永磁材料。表12.1-19给出了Tb含量对成分为 $[(Nd, Dy)_{1-x}Tb_x]_{31-33}(Fe, Co)_{68}Nb_{0.75}Ga_{0.15}M_{0.5}B_{1.05}$ 烧结永磁体磁性能的影响。可见,随着Tb含量的提高, $H_{cj}$ 不断增加。当 $x=0$ 时, $H_{cj}=2022\text{ kA/m}$ ,而当 $x=2.0\%$ 时, $H_{cj}$ 达到 $2412\text{ kA/m}$ ,特别是 $x=0\sim 1\%$ 的范围内,矫顽力随Tb含量的增加提高的幅度尤为显著。Tb提高 $H_{cj}$ 的原因可能与Dy的作用相似,即提高了四方相的 $H_A$ 并有使晶粒细化的效果。此外Tb的加入也可以改善永磁体的 $B_r$ 温度系数以及 $H_{cj}$ 温度系数,Tb的这种作用将在后面作进一步讨论。

表 12.1-19 Tb含量对成分为 $[(Nd, Dy)_{1-x}Tb_x]_{31-33}(Fe, Co)_{68}Nb_{0.75}Ga_{0.15}M_{0.5}B_{1.05}$ 烧结永磁体磁性能的影响<sup>①</sup>

| $x$  | $B_r/T$ | $H_{cj}/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ | $(BH)_{\max}/\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ |
|------|---------|--------------------------------------|---|
| 0    | 1.180   | 2 022                                | 263.1                                     |
| 0.6% | 1.189   | 2 197                                | 267.2                                     |
| 1.0% | 1.190   | 2 277                                | 267.9                                     |
| 1.5% | 1.185   | 2 348                                | 265.5                                     |
| 2.0% | 1.168   | 2 412                                | 257.9                                     |

① 合金成分中M可为Al、Nb等元素。

7) 镓(Ga) Ga对提高烧结Nd-Fe-B永磁体矫顽力有明显的效果。但Ga的价格颇高,在一般情况下很少使用,只是在制备某些高 $(BH)_{\max}$ 或高 $H_{cj}$ 的永磁体时,在添加其他各种元素的基础上加入少量的Ga用于满足磁性能的要求。表12.1-20示出了Ga含量对 $Nd_{0.8}Dy_{0.2}(Fe_{0.95-x}Co_{0.05}B_{0.05}Ga_x)_{5.5}$ 烧结永磁体磁性能的影响。可见,在这种成分的永磁体中,加入少量的Ga便可使 $H_{cj}$ 明显提高,而 $B_r$ 基本上保持不变,同时使磁通不可逆损失降低。但是当 $x$ 超过0.015时,矫顽力反而下降,磁通不可逆损失增加。这可能与 $GaNd$ (或 $Ga_2Nd$ )化合物与 $\alpha$ -Fe的共晶沉淀以及 $Ga_3Fe_{11}Nd_6$ 相的沉淀析出有某些联系。另外,过量的Ga对 $B_r$ 也产生不良的影响。

Ga和Nb的复合添加不仅可使烧结永磁体的矫顽力有大幅度提高,而且可显著降低磁通的不可逆损失,改善永磁体的温度稳定性。在Ga与Co复合添加时,可望制备出具有高居里点、高矫顽力的烧结Nd-Fe-B永磁材料。

表 12.1-20 Ga含量对 $Nd_{0.8}Dy_{0.2}(Fe_{0.95-x}Co_{0.05}B_{0.05}Ga_x)_{5.5}$ 永磁体磁性能的影响

| $x$   | $B_r/T$ | $H_{cj}/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ | $(BH)_{\max}/\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ | 磁通的不可逆损失 <sup>①</sup> /% |      |
|-------|---------|--------------------------------------|---|--------------------------|------|
|       |         |                                      |   | 200℃                     | 220℃ |
| 0     | 1.120   | 1 791                                | 238.8                                     | 1.6                      | 6.4  |
| 0.005 | 1.105   | 1 854.7                              | 234.82                                    | 1.4                      | 2.1  |
| 0.010 | 1.100   | 2 085.5                              | 234.82                                    | 1.3                      | 2.2  |
| 0.015 | 1.080   | 2 244.7                              | 223.68                                    | 1.2                      | 1.8  |
| 0.020 | 1.060   | 2 165.1                              | 215.72                                    | 1.6                      | 2.1  |
| 0.025 | 1.070   | 1 974.1                              | 219.7                                     | 2.4                      | 4.1  |
| 0.030 | 1.050   | 1 934.3                              | 212.53                                    | 2.7                      | 4.3  |

① 200℃、220℃系指测量磁通不可逆损失之前,永磁体的放置温度。

Ga属于 $M_1$ 类合金元素,少量的Ga提高烧结Nd-Fe-B永磁体矫顽力的原因尚不十分清楚,看来可能与显微组织结构,尤其是与晶粒边界显微组织结构的变化有密切关系。

#### (2) Nd-Fe-B系永磁材料的成分设计思路

前面已经指出,烧结Nd-Fe-B系永磁材料主要由磁性相 $Nd_2Fe_{14}B$ 和少量非磁性相,即富Nd相、富B相和稀土氧化物 $Nd_2O_3$ 组成。由式(12.1-8)可知,烧结永磁体的 $B_r$ 与正向畴的体积分数 $A$ 、相对密度 $d/d_0$ 、取向度 $f$ 、主相的 $J_s$ ( $\mu_0 M_s$ )及主相的体积分数有关。对于实际永磁体而言, $A$ 值可做到等于1.0, $d/d_0$ 值也可以做到等于1.0,对于三元Nd-Fe-B永磁体, $J_s$ 为 $Nd_2Fe_{14}B$ 相的饱和磁极化强度,因此 $B_r$ 值仅与取向度 $f$ 及主相体积分数有关。另外,考虑到实际永磁体的回复磁导率 $\mu_{rec}$ 通常很难达到1,所以实际永磁体的最大磁能积可表示为

$$(BH)_{\max} = \frac{J_s^2}{4\mu_{rec}} = \frac{B_r^2}{4\mu_{rec}} \quad (12.1-23)$$

倘若能计算烧结Nd-Fe-B系永磁体中成分与各种相的体积分数的关系,便有可能对要求一定 $B_r$ 值及 $(BH)_{\max}$ 值的永磁体的成分进行设计。然而,从严格的意义上说,这项工作是相当困难的。首先,实际永磁体并非处于热力学平衡状态,其组织状态也不是平衡的组织结构。其次,如果为提高矫顽力而添加其他各种合金元素,这些合金元素在各相中的分布以及对 $B_r$ 值的影响通常也难于作出精确的估计。为此只能就三元烧结Nd-Fe-B永磁体并认为这种永磁体处于近似平衡状态条件下,对这一问题加以处理,用来作为对实际烧结Nd-Fe-B系永磁体进行成分设计的考虑。

1) 各个相体积分数的计算 假定成分为 $x_{Nd}Nd-y_{Fe}Fe-z_BB$ 的三元烧结Nd-Fe-B永磁体,存在有 $Nd_2Fe_{14}B$ 相( $T_1$ ),富B的 $Nd_{11}Fe_4B_4$ 相( $T_2$ ),富Nd的 $Nd_{30}Fe_{10}$ 相( $T_3$ )和稀土氧化物 $Nd_2O_3$ 相( $T_4$ )。 $x_{Nd}$ 、 $y_{Fe}$ 、 $z_B$ 、 $u_O$ 分别表示永磁体中Nd、Fe、B、O的质量分数;并令四个相的质量分数分别为 $W_{T1}$ 、 $W_{T2}$ 、 $W_{T3}$ 和 $W_{T4}$ ,则有

$$\left. \begin{aligned} W_{T1}W_{T1}^{Nd} + W_{T2}W_{T2}^{Nd} + W_{T3}W_{T3}^{Nd} + W_{T4}W_{T4}^{Nd} &= x_{Nd} \\ W_{T1}W_{T1}^{Fe} + W_{T2}W_{T2}^{Fe} + W_{T3}W_{T3}^{Fe} &= y_{Fe} \\ W_{T1}W_{T1}^B + W_{T2}W_{T2}^B &= z_B \\ W_{T4}W_{T4}^O &= u_O \end{aligned} \right\} \quad (12.1-24)$$

式中, $W_{T1} + W_{T2} + W_{T3} + W_{T4} = 1$ ;  $W_{T1}^{Nd}$ 、 $W_{T2}^{Fe}$ 、 $W_{T1}^B$ 分别为 $Nd_2Fe_{14}B$ 相中Nd、Fe、B的质量分数; $W_{T2}^{Nd}$ 、 $W_{T2}^{Fe}$ 、 $W_{T2}^B$ 分别为 $Nd_{11}Fe_4B_4$ 相中Nd、Fe、B的质量分数; $W_{T3}^{Nd}$ 、 $W_{T3}^{Fe}$ 分别为



$\text{Nd}_{50}\text{Fe}_{10}$  相中 Nd, Fe 的质量分数;  $W_0^{\text{Nd}}$ 、 $W_0^{\text{O}}$  分别为  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  相中 Nd、O 的质量分数。

上面这些数值可分别由各个相的每个元素所占的摩尔分数求出, 将它们的分别代入式 (12.1-24), 即可求出四个相所占的质量分数  $W_{\text{T1}}$ 、 $W_{\text{T2}}$ 、 $W_{\text{T3}}$ 、 $W_{\text{T4}}$ 。

已知  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相,  $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_4\text{B}_4$  相,  $\text{Nd}_{50}\text{Fe}_{10}$  相和  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  相的密度分别为  $d_{\text{T1}} = 7.65 \text{ g/cm}^3$ ,  $d_{\text{T2}} = 3.65 \text{ g/cm}^3$ ,  $d_{\text{T3}} = 7.0 \text{ g/cm}^3$ ,  $d_{\text{T4}} \approx 7.24 \text{ g/cm}^3$ 。这样, 便可以求出各相所占的体积百分数  $V_{\text{T1}}$ 、 $V_{\text{T2}}$ 、 $V_{\text{T3}}$ 、 $V_{\text{T4}}$  分别为

$$\left. \begin{aligned} V_{\text{T1}} &= \frac{W_{\text{T1}}}{V_0 d_{\text{T1}}} \\ V_{\text{T2}} &= \frac{W_{\text{T2}}}{V_0 d_{\text{T2}}} \\ V_{\text{T3}} &= \frac{W_{\text{T3}}}{V_0 d_{\text{T3}}} \\ V_{\text{T4}} &= \frac{W_{\text{T4}}}{V_0 d_{\text{T4}}} \end{aligned} \right\} \quad (12.1-25)$$

式中,  $V_0 = \frac{W_{\text{T1}}}{d_{\text{T1}}} + \frac{W_{\text{T2}}}{d_{\text{T2}}} + \frac{W_{\text{T3}}}{d_{\text{T3}}} + \frac{W_{\text{T4}}}{d_{\text{T4}}}$ 。

在四个相中  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相是唯一的铁磁性相, 其他三个相通常所占数量很少, 并且都是非铁磁性相。

2) 基于  $B_r$ 、 $(BH)_{\text{max}}$  指标的成分设计 烧结 Nd-Fe-B 系永磁材料的  $B_r$  和  $(BH)_{\text{max}}$  主要取决于成分、氧含量、密度和晶体取向度几个因素。永磁体的成分可根据所要求的  $B_r$ 、 $(BH)_{\text{max}}$  指标, 利用式 (12.1-24) 和式 (12.1-25) 来进行计算, 而后几个因素主要决定于制备工艺及条件。为便于讨论, 现将氧含量固定, 对 Nd 含量与主相体积分数和磁性能之间的关系加以计算及分析。

设永磁体的成分为  $\text{Nd}_x\text{Fe}_{98.97-x}\text{B}_{1.03}$  (质量分数), 当  $x$  分别为 27.68%、28.68%、29.68%、30.68% 和 31.68%, 氧含量均为 0.1%, 正向畴体积分数  $A = 1.0$ , 相对密度  $d/d_0 = 0.995$ , 取向度  $f = 0.94, 0.96$  时, 烧结  $\text{Nd}_x\text{Fe}_{98.97-x}\text{B}_{1.03}$  永磁材料的  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  主相体积分数,  $B_r$ 、 $(BH)_{\text{max}}$  与 Nd 含量的关系可由式 (12.1-24)、式 (12.1-25)、式 (12.1-8) 和式 (12.1-23) 来计算, 其所得结果示于图 12.1-74。图中横坐标既给出了名义 Nd 含量, 也给出了有效 (净) Nd 含量。曲线 1 表示主相的体积分数, 当名义 Nd 含量由 27.68% 提高到 31.68% 时, 主相的体积分数由 96.87% 降低到 89.69%。由于氧含量固定不变,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  的体积分数一般将维持在 0.73% 左右, 而富 B 相的体积百分数这时将由 0.29% 提高到 1.4%, 富 Nd 相的体积分数增加较多, 由 2.1% 增加到 8.95%。由于主相的体积分数随 Nd 含量的增加而线性降低, 因此导致  $B_r$ 、 $(BH)_{\text{max}}$  的线性下降。图中的曲线 2 和曲线 3 分别表示晶体取向度为 0.94 和 0.96 时,  $B_r$  随 Nd 含量的变化, 而图中  $(BH)_{\text{max}}$  的变化示出了一个范围, 如影线区所示。I 区表示取向度为 0.94 时的最大磁能积范围, II 区表示取向度为 0.96 时的最大磁能积范围。 $(BH)_{\text{max}}$  的上限值为  $\mu_{\text{rec}} = 1.0$  时的计算结果, 而  $(BH)_{\text{max}}$  的下限制则为  $\mu_{\text{rec}} = 1.05$  时的计算结果。利用该图便可根据对  $B_r$ 、 $(BH)_{\text{max}}$  指标的要求得到永磁体所需的相应 Nd 含量。例如, 对上述氧含量为 0.1% 的永磁体, 当要求  $(BH)_{\text{max}} \geq 398 \text{ kJ/m}^3$  时, 在其取向度为 0.96 的情况下, 其成分范围应为  $\text{Nd}_{28.68-29.28}\text{Fe}_{98}\text{B}_{1.03}$ 。当要求  $(BH)_{\text{max}} \geq 374 \text{ kJ/m}^3$  时, 若取向度为 0.94, 其合适的成分范围为  $\text{Nd}_{28.68-30.18}\text{Fe}_{98}\text{B}_{1.03}$ 。若取向度为 0.96, 其合适的成分范围为  $\text{Nd}_{28.68-30.68}\text{Fe}_{98}\text{B}_{1.03}$ 。当要求  $(BH)_{\text{max}} \geq 358 \text{ kJ/m}^3$  时, 若取向度为 0.94, 其合适的成分范围为  $\text{Nd}_{28.68-32.68}\text{Fe}_{98}\text{B}_{1.03}$ , 若取向度为 0.96, 其合适的成分范围

为  $\text{Nd}_{28.68-32.68}\text{Fe}_{98}\text{B}_{1.03}$ 。可见在制备  $(BH)_{\text{max}}$  较低的烧结 Nd-Fe-B 永磁体时, 其成分范围较宽, 在其成分设计上可供选择的余地较大, 例如可通过添加合金元素来改善其矫顽力, 也可以含有较高的氧含量, 在制备这类永磁体时氧含量的控制上不必过分严格。而为了制备高磁能积的烧结 Nd-Fe-B 永磁体, 除了需要保证高的晶体取向度和高的相对密度之外, 必须严格控制其氧含量, 通过添加合金元素来改善其矫顽力的余地较小。这样, 为使在主相所占体积分数高的情况下尽可能避免矫顽力的下降, 需要使其显微结构接近前面介绍的理想显微结构。在制备这种永磁体时, 则需要采用图 12.1-49 所示的新工艺。

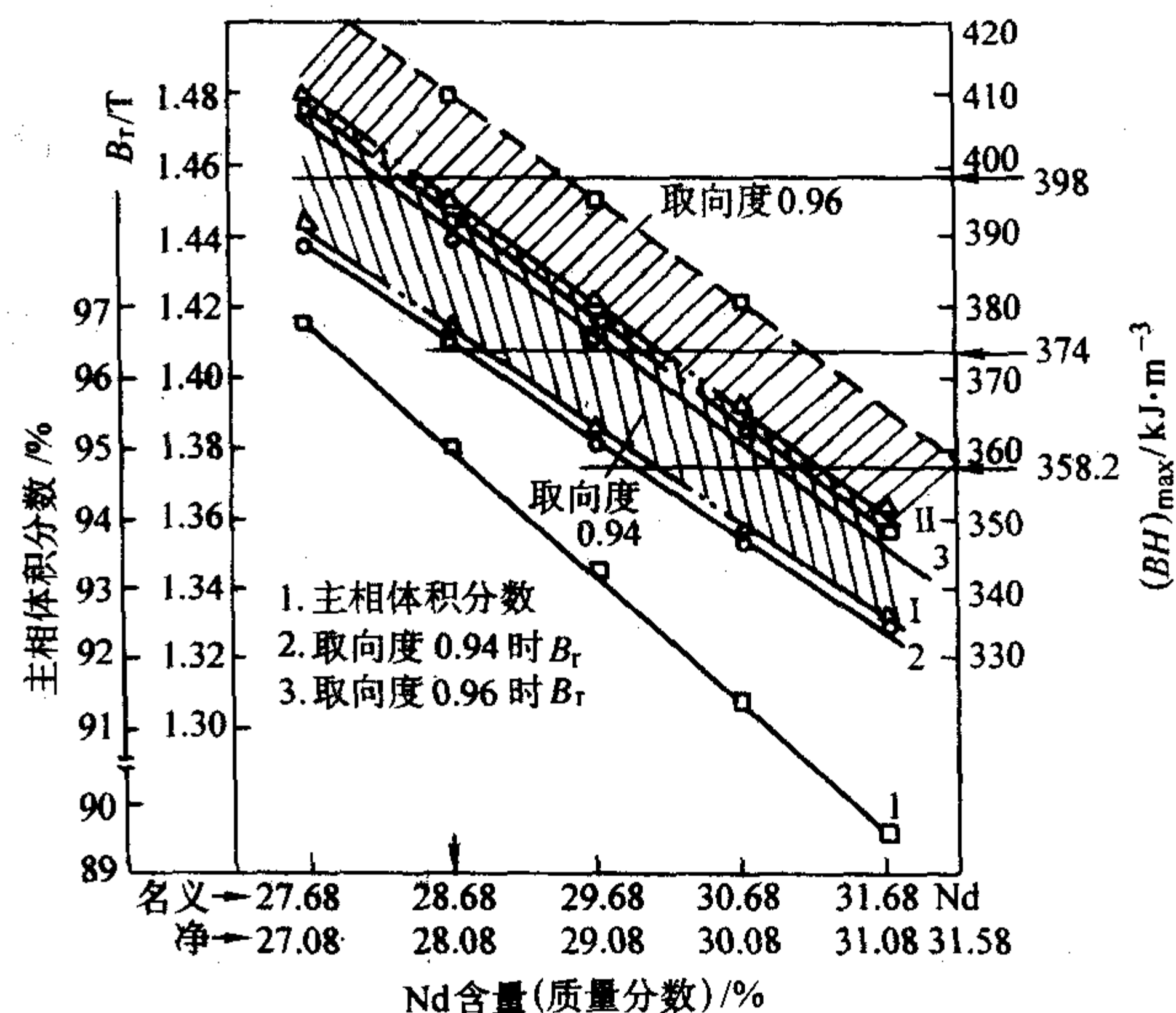


图 12.1-74  $\text{Nd}_x\text{Fe}_{98.97-x}\text{B}_{1.03}$  烧结永磁体的主相体积分数、磁性能与 Nd 含量的关系

3) 基于  $H_{\text{ci}}$  指标的成分考虑 前面已经指出, 烧结 Nd-Fe-B 永磁体的矫顽力是由反磁化畴的形核所控制的, 其形核场  $H_N$  即为矫顽力  $H_{\text{ci}}$ 。在理想的情况下应等于它的各向异性场  $H_A$  ( $2K_1/J_s$ )。但实际上烧结 Nd-Fe-B 系永磁材料存在着成分、结构的不均匀性, 因此可以将其  $H_{\text{ci}}$  表示为

$$H_{\text{ci}} = H_N = H_A \alpha_f \alpha_K \alpha_{\text{ex}} - N_{\text{eff}} M_s \quad (12.1-26)$$

式中,  $\alpha_f$  为与晶粒取向度有关的结构因子;  $\alpha_K$  为  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  晶粒内部与表面  $H_A$  不均匀性有关的显微结构因子;  $\alpha_{\text{ex}}$  为与晶粒边界不存在富 Nd 相有关的显微结构因子;  $N_{\text{eff}}$  为有效的退磁因子, 它是与晶粒形状, 尺寸等有关的结构因子。

在上述诸因子中, 前三个因子的数值均小于 1, 而  $N_{\text{eff}}$  的数值可在  $2\pi \sim 4\pi$  之间变化。这些因子都与永磁体的显微结构有关。可见, 影响矫顽力  $H_{\text{ci}}$  的因素比影响最大磁能积的因素要复杂得多, 也难以作出较为准确的估算。添加合金元素的作用: 一是提高  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  主相的各向异性场; 二是改善永磁体的显微组织, 如细化晶粒, 使富 Nd 相沿晶界均匀分布等, 从而提高烧结永磁体的矫顽力。

有关几种常用合金元素对商用烧结 Nd-Fe-B 永磁体矫顽力及其他磁性能的影响已在前面进行了较为详细的讨论, 这里仅就加入这些合金的原则作一简要总结。

① 在满足永磁体矫顽力及其他磁性能要求的前提下, 应尽可能考虑降低原材料的成本, 采用价格比较便宜的合金元素如 Al、Cu 等。

② 需根据商用烧结 Nd-Fe-B 永磁体的具体牌号来选择所加入合金元素的种类和数量。一般说来, 对于  $H_{\text{ci}}$  和  $(BH)_{\text{max}}$  要求不高的低牌号产品, 加入适量的 Al 或 Al + Nb



便足以能够达到所要求的性能指标。Al 虽然对提高  $H_{cj}$  有显著效果, 但 Al 含量较高会引起剩磁  $B_r$  值及退磁曲线方形度的明显降低, 因此随着对  $H_{cj}$  及  $(BH)_{max}$  指标要求的提高, 通常采用适量的 Dy 来取代 Nd, 同时对 Al、Nb 含量进行合理的调配。只有当上述合金元素难以满足更高矫顽力或磁能积的要求时, 才可考虑加入 Tb、Ga 等合金元素, 并对上述的合金元素进行慎重选择或对它们的含量加以必要的限制。

③ 由于各种合金元素对永磁体矫顽力作用效果及机制不同, 对永磁体其他磁性能的影响也有一定差异, 为了充分发挥各种合金元素的各自优势和综合作用效果, 通常采用少量、多种的复合添加进行合金化的方法更为有益, 尤其是在制备高矫顽力、高磁能积的永磁体时, 往往采用复合添加的方法。

### (3) 商用烧结 Nd-Fe-B 系永磁材料的成分

在表 12.1-15 中列举了国家标准 GB/T 13560—2000 规定的烧结 Nd-Fe-B 永磁材料的类型、牌号及磁性能。在这一标准中可以看到, 商用烧结 Nd-Fe-B 系永磁材料按  $H_{cj}$  的大小

可以分为低矫顽力 N 型、中等矫顽力 M 型、高矫顽力 H 型、特高矫顽力 SH 型、超高矫顽力 UH 型和极高矫顽力 EH 型六类。而每种类型的烧结 Nd-Fe-B 永磁材料按照  $(BH)_{max}$  的高低, 又可划分为若干个牌号, 共计有 23 个牌号。在标准的附录 C 中虽然对这种材料的化学成分进行了简要的说明, 但并没有给出具体的限定范围。原因在于烧结 Nd-Fe-B 永磁体的磁性能不仅取决于它的化学成分, 而且与其制备工艺、制备条件密切相关。制备工艺和制备条件的某些差异往往需要在成分上作出必要的调整。另外, 既使在制备工艺和条件相同的情况下, 由于通过各种成分的不同配比也完全可以制备出同一牌号的永磁材料, 因此, 往往造成各个生产厂家在制备相同牌号的产品时, 所选用的化学成分却有所不同。

表 12.1-21 汇集了某些牌号烧结 Nd-Fe-B 永磁材料的化学成分, 为了便于比较, 所有成分均以质量分数表示。必须指出的是, 表中引用的各牌号永磁体的化学成分出处不同, 不便作为制备商用永磁体时的依据, 仅供作为选定成分时的参考。下面按照商用烧结 Nd-Fe-B 永磁体的类型, 对表中所列牌号牌的化学成分作一概括说明。

表 12.1-21 某些牌号烧结 Nd-Fe-B 永磁材料的化学成分

| 种类 | 字符牌号                      | 名义化学成分 (质量分数) /% |      |     |     |      |      |      |      |      |      |
|----|---------------------------|------------------|------|-----|-----|------|------|------|------|------|------|
|    |                           | Na               | Pr   | Dy  | Tb  | Fe   | Al   | Nb   | Cu   | Ga   | B    |
| N  | NdFeB 280/96              | 32.8             | —    | —   | —   | 65.0 | 0.9  | 0.2  | —    | —    | 1.1  |
|    |                           | 13.0             | 19.9 | —   | —   | 65.1 | 0.8  | 0.2  | —    | —    | 1.0  |
|    | NdFeB 320/96              | 30.4             | —    | 1.5 | —   | 66.5 | 0.2  | 0.35 | —    | —    | 1.05 |
|    | NdFeB 350/96 <sup>①</sup> | 29.5             | —    | 1.5 | —   | 67.8 | 0.2  | —    | —    | —    | 1.0  |
|    | NdFeB 380/96 <sup>②</sup> | 29.7             | —    | —   | —   | 69.3 | —    | —    | —    | —    | 0.96 |
| M  | NdFeB 280/110             | 30.8             | —    | 1.3 | —   | 65.6 | 0.9  | 0.4  | —    | —    | 1.0  |
|    |                           | 13.1             | 17.7 | 1.3 | —   | 65.5 | 0.9  | 0.4  | —    | —    | 1.0  |
|    | NdFeB 320/110             | 29.1             | —    | 2.5 | —   | 66.7 | 0.25 | 0.4  | —    | —    | 1.02 |
| H  | NdFeB 280/135             | 29.0             | —    | 3.0 | —   | 66.0 | 0.7  | 0.25 | —    | —    | 1.05 |
|    | NdFeB 300/135             | 28.4             | —    | 3.5 | —   | 66.5 | 0.35 | 0.2  | 0.03 | —    | 1.02 |
| SH | NdFeB 240/160             | 33.1             | —    | 3.4 | —   | 61.2 | 1.1  | 0.2  | —    | —    | 1.0  |
|    | NdFeB 280/160             | 28.1             | —    | 4.5 | —   | 65.7 | 0.35 | 0.4  | —    | —    | 1.05 |
| UH | NdFeB 240/200             | 24.7             | —    | 9.0 | —   | 64.1 | 0.6  | 0.3  | —    | 0.25 | 1.02 |
| EH | NdFeB 240/240             | 22.5             | —    | 7.0 | 2.5 | 65.2 | 0.2  | 0.2  | 0.05 | 0.03 | 1.05 |

① 采用了氢破碎技术。

② 采用薄片铸锭新工艺 (见图 12.1-49)。

低矫顽力 N 型永磁体共有 7 个牌号, 除了 NdFeB 380/80 这一牌号的矫顽力为大于 800 kA/m 之外, 其他 6 个牌号的  $H_{cj}$  均为  $960 \text{ kA/m} \leq H_{cj} < 1100 \text{ kA/m}$ 。其中在低  $(BH)_{max}$  的永磁体中, 如 NdFeB 280/96, 通常是在具有较高 Nd 含量的三元 Nd-Fe-B 合金中加入适量的 Al 或 Al + Nb, 即可达到所规定的磁性能指标。随着对  $(BH)_{max}$  这一指标要求的提高, 通常是在降低 Nd 含量, 增加 Fe 含量的同时, 用少量的 Dy 来取代 Nd、并适当降低 Al 含量或 Al + Nb 含量, 如 NdFeB 320/96, NdFeB 350/96。在  $(BH)_{max}$  指标低于 NdFeB 320/96 的永磁材料中, 为降低原材料成本, 往往可用 Pr 取代部分 Nd。用传统工艺来制备 380/90 牌号的永磁体是十分困难的。目前用薄片铸锭工艺, 并在高场中取向、垂直模压的方法可用成分为  $\text{Nd}_{29.7} \text{Fe}_{69.3} \text{B}_{0.96}$  的三元合金制备出这种牌号的永磁体。

中等矫顽力 M 型永磁体包括 NdFeB 280/110, NdFeB 300/

110 NdFeB 320/110 三个牌号, 矫顽力为  $1100 \text{ kA/m} \leq H_{cj} < 1350 \text{ kA/m}$ 。对于  $(BH)_{max}$  不高的 NdFeB 280/110 牌号的永磁体, 可在 NdFeB 280/96 永磁体已有成分的基础上对成分进行少量调整, 通常是用少量的 Dy 取代 Nd, 并使其稀土总量 (Nd + Dy) 略低于 NdFeB 280/96 的 Nd 含量。在这种永磁体中的 Nd 也可用部分 Pr 来取代。对于  $(BH)_{max}$  较高的 NdFeB 320/110 牌号的永磁体, 在成分上与 NdFeB 320/96 的不同之处在于 Dy 含量更高些, 并适当降低 Al 含量以保持有更高的 Fe, 有时也可加入少量的 Cu。

高矫顽力 H 型永磁体有 4 个牌号, 其矫顽力为  $1350 \text{ kA/m} \leq H_{cj} < 1600 \text{ kA/m}$ 。与  $(BH)_{max}$  指标相同的 M 型永磁体相比, 其 Dy 含量应更高, Nd 含量应更低些, 同时应适当降低 Al 和 Nb 的总量。在这类 H 型永磁体中, 磁能积指标越高, 加入的 Dy 通常越多, 而 Al 含量或 Al-Nb 的总量就越少。

特高矫顽力 SH 型永磁体也有 4 个牌号, 矫顽力已达到



1 600 kA/m  $\leq H_{cj} < 2\ 000$  kA/m 的水平。对  $(BH)_{max}$  指标不高的 SH 型永磁体, 通常可以使其 Al 含量较高, Dy 含量相对较低; 而对于  $(BH)_{max}$  指标较高的 SH 型永磁体, 在降低 Nd 含量, 提高 Dy 含量的同时, 应使稀土总量保持在相对较低、Fe 含量保持在较高的水平, 并适当降低 Al 含量或 Al + Nb 总量。

超高矫顽力 UH 型永磁的 3 个牌号为 NdFeB 240/200, NdFeB 220/200 和 NdFeB 210/200, 这类永磁体的矫顽力相当高为  $2\ 000$  kA/m  $\leq H_{cj} < 2\ 400$  kA/m, 但  $(BH)_{max}$  却比较低。在成分上其 Dy 含量已相当高。对于磁能积较高的 NdFeB 240/200 牌号的永磁体, 往往还需要加入少量的 Ga, 有时也可加入少量的 Cu, 以便在获得足够  $H_{cj}$  的情况下, 使  $(BH)_{max}$  指标达到要求。

极高矫顽力 EH 型永磁体仅有 2 个牌号, 在六类永磁体中矫顽力是最高的,  $H_{cj} \geq 2\ 400$  kA/m。一般说来, 制备 NdFeB 240/240 这种牌号的永磁体需要加入适量的 Tb 用以减少 Dy 的含量, 避免因 Dy 含量过高而使  $(BH)_{max}$  指标难以达到要求。同时要加入少量的 Ga、Cu、Al、Nb 进行复合合金化, 当然 Al、Nb 的含量应当相对较低。

应当指出, 采用传统工艺也可以制备出比国家标准中规定牌号磁性能更高一些的商用永磁体。其主要的方法就是添加适量的 Tb、Ga 这两种合金元素, 并在制粉过程中掺加少量的、在适中的温度下易于挥发的液态多元有机化合物, 用以起到防止粉末氧化和提高粉末流动性, 增加润滑性, 易于取向的作用。例如, 当化学成分为  $Nd_{29.1} Dy_{0.8} Tb_{1.0} Fe_{67.5} Al_{0.4} Nb_{0.2} B_{1.0}$  时, 可以制备出磁性能相当于 NdFeB 320/135 的 H 型烧结永磁体; 当化学成分为  $Nd_{28.1} Dy_{2.1} Tb_{1.0} Fe_{67.2} Al_{0.25} Nb_{0.35} B_{1.0}$  时, 可以制备出磁性能相当于 NdFeB 350/110 的 M 型烧结永磁体。日本日立金属公司采用制粉时在气流磨细粉回收口放置一种特种油的方法, 使回收的细粉表面被油覆盖, 防止氧化, 然后进行湿压成形并在脱油后进行烧结。用此方法在化学成分为  $Nd_{28.85} Dy_{0.75} Fe_{68.74} Ga_{0.09} Al_{0.08} Nb_{0.43} Cu_{0.05} B_{1.01}$  时可制备出磁性能优于 NdFeB 380/80 牌号的高磁能积 N 型烧结永磁体。

近年来, 国外烧结 Nd-Fe-B 永磁体生产厂家已开发出了一批具有更高磁性能的新牌号商用永磁材料。例如, 日本住友特殊金属公司采用薄片铸锭等新工艺制备出了新牌号 NEOMAX-52、NEOMAX-50B、NEOMAX-48H 等产品。此外, 特别是针对电机使用温度较高的特点, 开发出了矫顽力更高的 VH 系列和 AH 系列产品以及计算机硬盘驱动器音圈电机用的 NEOMAX-50A。与 VH 系列产品相比, AH 系列产品  $H_{cj}$  更高, 有更好的热稳定性和更高的使用温度, 因此可更好地满足电动汽车、混合驱动电动汽车用电机的要求。表 12.1-22 列出了这些有关新牌号烧结 Nd-Fe-B 永磁材料的磁性能。

表 12.1-22 日本住友特殊金属公司开发的新牌号烧结 Nd-Fe-B 永磁材料的磁性能

| 牌号          | $B_r/T$     | $H_{cj}/kA \cdot m^{-1}$ | $H_{cb}/kA \cdot m^{-1}$ | $(BH)_{max}/kJ \cdot m^{-3}$ |
|-------------|-------------|--------------------------|--------------------------|------------------------------|
| NEOMAX-52   | 1.42 ~ 1.48 | $\geq 875$               | 795 ~ 995                | 389 ~ 421                    |
| NEOMAX-50B  | 1.39 ~ 1.45 | $\geq 1\ 114$            | 1 034 ~ 1 114            | 374 ~ 406                    |
| NEOMAX-48H  | 1.36 ~ 1.42 | $\geq 1\ 273$            | 1 018 ~ 1 098            | 358 ~ 390                    |
| NEOMAX-42VH | 1.29 ~ 1.37 | $\geq 1\ 480$            | 960 ~ 1 040              | 320 ~ 350                    |
| NEOMAX-38VH | 1.22 ~ 1.28 | $\geq 2\ 000$            | 936 ~ 1 000              | 288 ~ 316                    |
| NEOMAX-35VH | 1.17 ~ 1.23 | $\geq 2\ 240$            | 904 ~ 968                | 264 ~ 292                    |

续表 12.1-22

| 牌号          | $B_r/T$     | $H_{cj}/kA \cdot m^{-1}$ | $H_{cb}/kA \cdot m^{-1}$ | $(BH)_{max}/kJ \cdot m^{-3}$ |
|-------------|-------------|--------------------------|--------------------------|------------------------------|
| NEOMAX-30VH | 1.10 ~ 1.16 | $\geq 2\ 640$            | 832 ~ 912                | 232 ~ 256                    |
| NEOMAX-27VH | 1.02 ~ 1.10 | $\geq 2\ 880$            | 784 ~ 864                | 200 ~ 232                    |
| NEOMAX-42AH | 1.27 ~ 1.34 | $\geq 1\ 680$            | 944 ~ 1 024              | 312 ~ 344                    |
| NEOMAX-38AH | 1.20 ~ 1.26 | $\geq 2\ 240$            | 920 ~ 976                | 280 ~ 306                    |
| NEOMAX-35AH | 1.17 ~ 1.23 | $\geq 2\ 400$            | 904 ~ 968                | 264 ~ 292                    |
| NEOMAX-32AH | 1.11 ~ 1.19 | $\geq 2\ 700$            | 800 ~ 880                | 240 ~ 272                    |
| NEOMAX-50A  | 1.40 ~ 1.42 | $\geq 1\ 000$            | 995 ~ 998                | 379 ~ 387                    |

### 2.3.4 低磁感温度系数 R-Fe-B 系永磁材料

三元  $Nd_2Fe_{14}B$  化合物的居里温度较低 (585 K), 一般商用烧结 Nd-Fe-B 系永磁材料的磁感温度系数为 Sm-Co 永磁体的 3~4 倍, 矫顽力温度系数也达 Sm-Co 永磁体的 2 倍。显然, 这种永磁材料的温度稳定性欠佳。

图 12.1-75 示出了 Co 含量对  $Nd_{15.5}Fe_{77-x}Co_xB_{7.5}$  (摩尔分数) 永磁材料磁性能以及磁感可逆温度系数的影响。可见, 随着 Co 含量的增加, 居里温度逐渐增加, 磁感温度系数  $\alpha$  明显降低。当 Co 含量小于 5% (摩尔分数) 时,  $B_r$ ,  $(BH)_{max}$  几乎不变, 但  $H_{cj}$  则显著下降。当 Co 含量处于 10%~25% (摩尔分数) 的范围时,  $B_r$ ,  $(BH)_{max}$  有所降低, 而  $H_{cj}$  几乎保持不变。Co 含量超过 30% (摩尔分数), 所有的磁性能都大幅度下降, 且磁通的不可逆损失急剧上升。

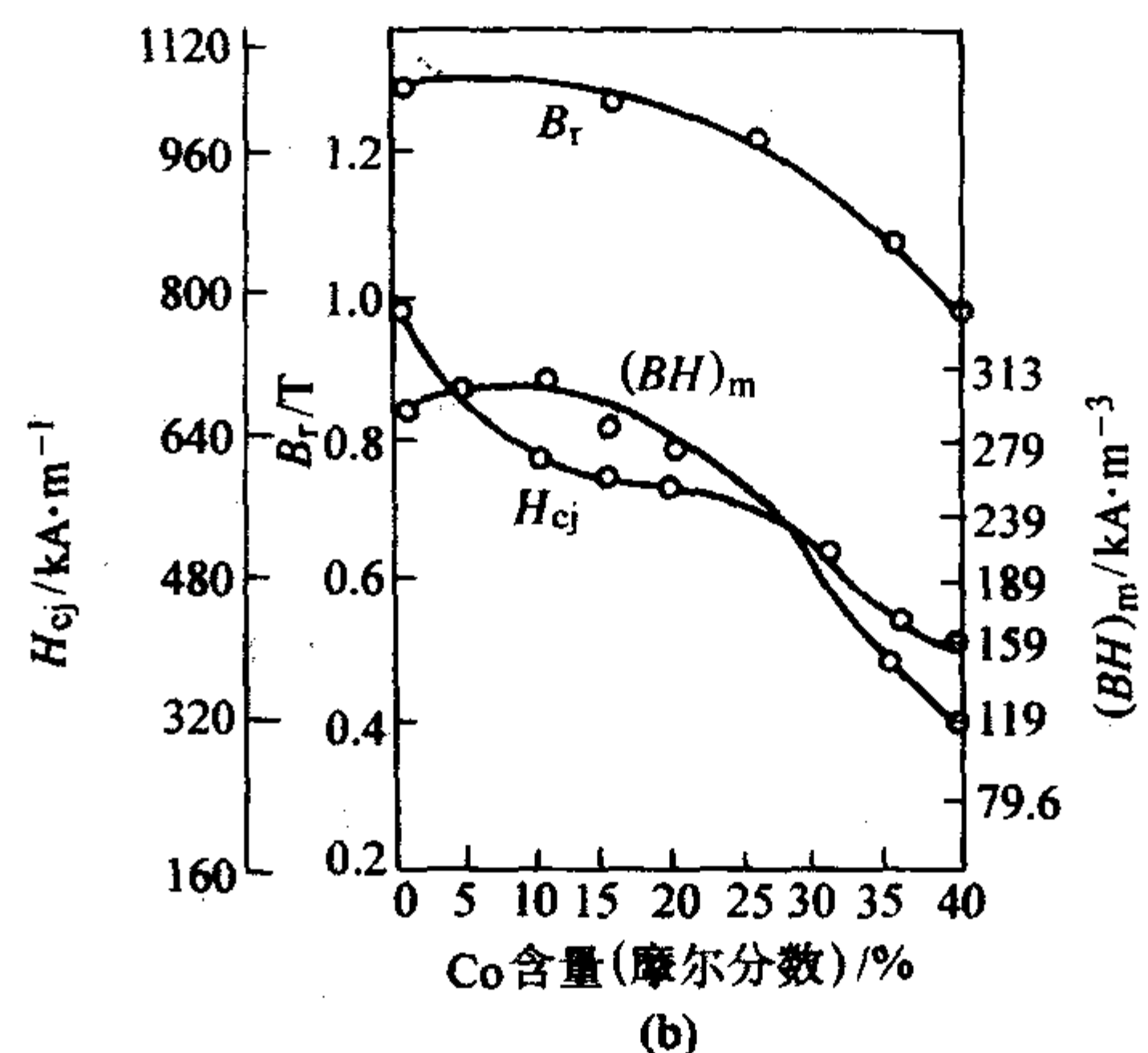
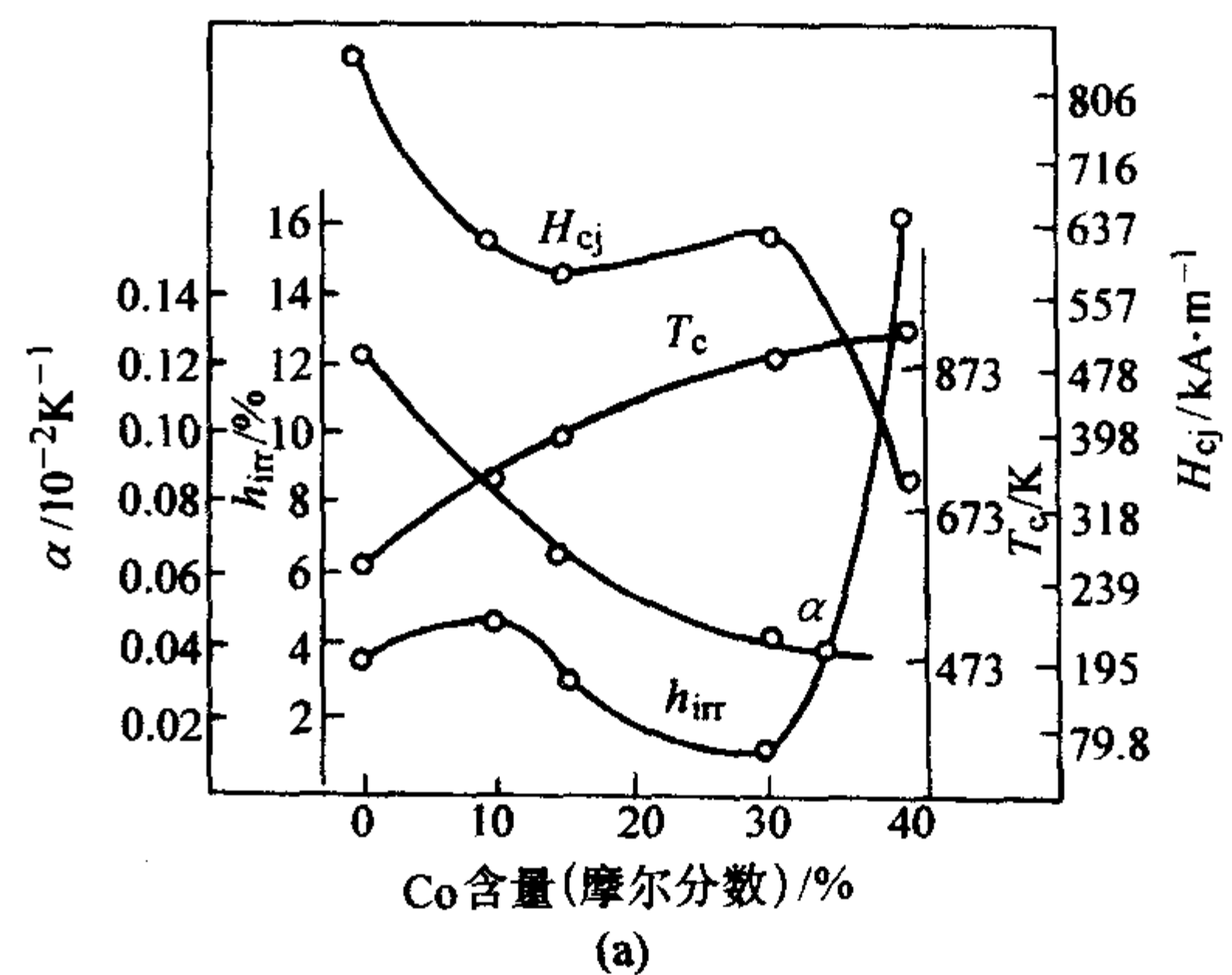


图 12.1-75  $Nd_{15.5}Fe_{77-x}Co_xB_{7.5}$  烧结永磁体的居里温度  $T_c$ , 磁感温度系数  $\alpha$ , 磁通不可逆损失  $h_{irr}$  (a) 及磁性能 (b) 与 Co 含量的关系



在含 Co 的 Nd-Fe-B 永磁体中加入 Dy、Tb 等合金元素可使磁感温度系数得到进一步改善。从图 12.1-76 可见, Co 含量 (摩尔分数) 为 18% 和 36% 的永磁体,  $B_r$ ,  $(BH)_{\max}$  和  $\alpha$  都随 Dy 含量的增加而降低, 只是含 30% Co (摩尔分数) 永磁体的这三个参量降低的速度更快。当 Dy 含量小于  $x = 0.3$  时, 两种含 Co 永磁体的  $H_{cj}$  都随 Dy 含量的增加而提高。但当 Dy 含量大于  $x = 0.3$  以后, 含 30% Co (摩尔分数) 永磁体的矫顽力随 Dy 含量的增加反而下降。含 30% Co (摩尔分数) 的永磁体在 Dy 含量为  $x = 0.4$  时, 可获得在 20~100℃ 范围内磁感温度系数  $\alpha$  为零的永磁体。例如, 成分为  $(Nd_{0.5}Dy_{0.5})_{15.5}Fe_{51}Co_{26}B_{7.5}$  (摩尔分数) 的烧结永磁体, 其磁性能为  $B_r = 0.88T$ ,  $H_{cj} = 1233.8 \text{ kA/m}$ ,  $H_{cb} = 525.4 \text{ kA/m}$ ,  $(BH)_{\max} = 119.4 \text{ kJ/m}^3$ ,  $\alpha \approx 0.00$ 。但对于含 18% Co (摩尔分数) 的永磁体来说, 既使最大限度地提高 Dy 含量也难以使  $\alpha$  接近于零。

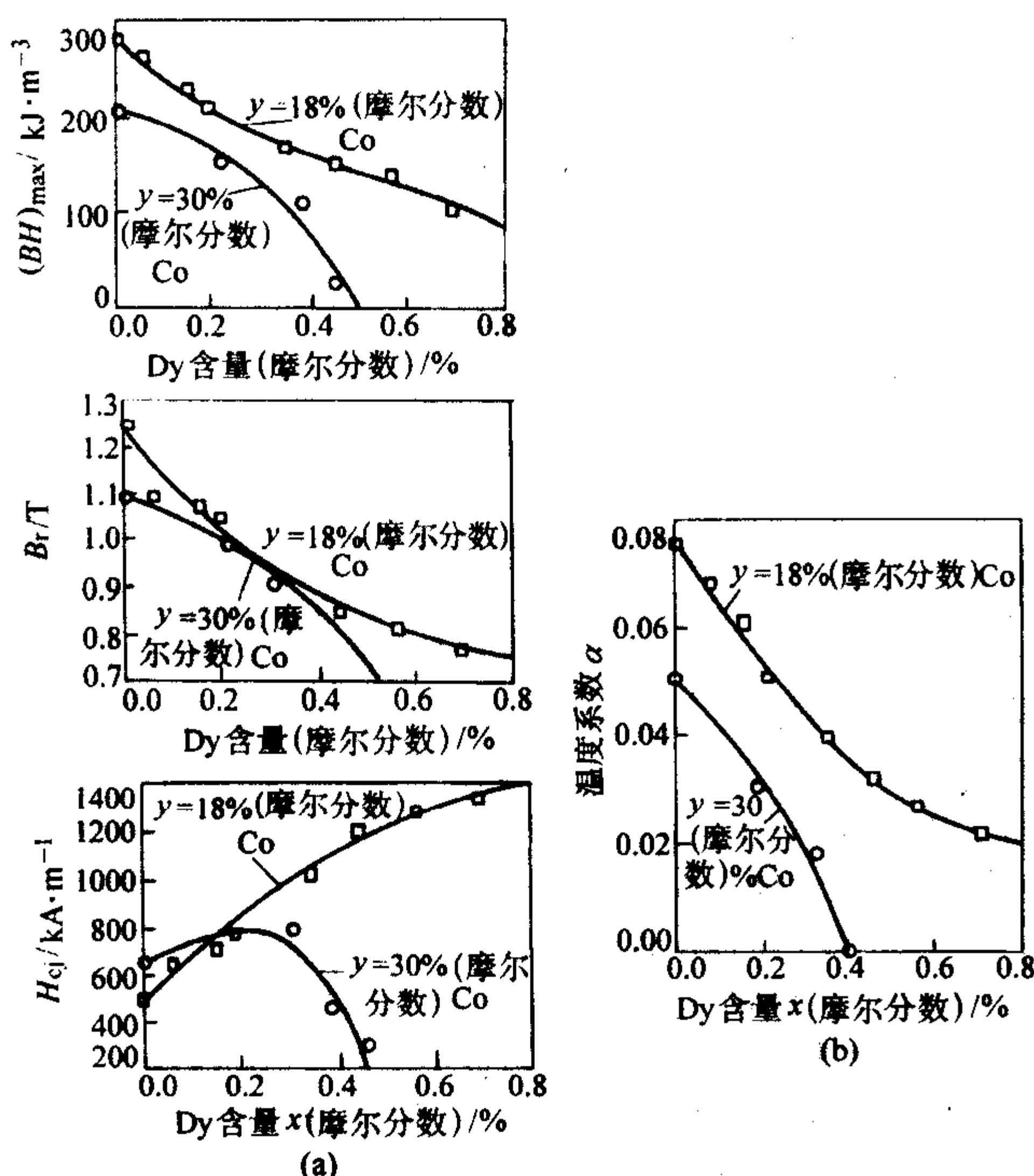


图 12.1-76 Dy 含量对  $(Nd_{1-x}Dy_x)_{15.5}Fe_{51}Co_{26}B_{7.5}$  和  $(Nd_{1-x}Dy_x)_{15.5}Fe_{47}Co_{30}B_{7.5}$  烧结永磁体磁性能和开路磁感温度系数  $\alpha$  的影响

图 12.1-77 比较了  $Nd_{0.5}Dy_{0.5}(Fe_{0.92}B_{0.08})_{5.5}$ ,  $Nd_{0.5}Dy_{0.5}(Fe_{0.82}Co_{0.1}B_{0.08})_{5.5}$  和  $Nd_{0.5}Tb_{0.5}(Fe_{0.82}Co_{0.1}B_{0.08})_{5.5}$  三种成分烧结永磁体在 25℃ 和 150℃ 时的  $J \sim H$  退磁曲线。在不含 Co 的三元 Nd-Fe-B 永磁体中加入 Dy, 便可使  $B_r$  的温度系数  $\alpha_{Br}$  下降, 成分为  $Nd_{0.5}Dy_{0.5}(Fe_{0.92}B_{0.08})_{5.5}$  的烧结永磁体  $\alpha_{Br}$  仅为  $-0.053\%/^{\circ}\text{C}$ 。在此基础上添加 Co, 虽然使  $T_c$  提高到 400℃ (673 K) 左右,  $\alpha_{Br}$  由  $-0.053\%/^{\circ}\text{C}$  下降到  $-0.049\%/^{\circ}\text{C}$  ( $Nd_{0.5}Dy_{0.5}(Fe_{0.82}Co_{0.1}B_{0.08})_{5.5}$  永磁体), 但 25℃ 和 150℃ 的矫顽力均有所下降。而用 Tb 取代 Dy 的  $Nd_{0.5}Tb_{0.5}(Fe_{0.82}Co_{0.1}B_{0.08})_{5.5}$  永磁体,  $B_r$  的温度系数下降到  $-0.039\%/^{\circ}\text{C}$ , 同时 25℃ 和 150℃ 时的  $H_{cj}$  和  $(BH)_{\max}$  可保持较高的水平。这说明含 Tb 的 R-Fe-Co-B 系永磁体不仅在高温 (150℃) 下具有较高的  $H_{cj}$  和  $(BH)_{\max}$ , 而且还具有较低的  $B_r$  温度系数。

在添加 Dy、Co 或 Tb、Co 的基础上添加少量的 Ga 和 W 对制备低温度系数的 R-Fe-B 烧结永磁材料是十分有益的。图 12.1-78 示出了  $Nd_{1-x}R_x(Fe_{0.68}Co_{0.22}B_{0.08}Ga_{0.01}W_{0.01})_{5.8}$  烧结永磁体在 25℃ 和 150℃ 的  $J \sim H$  退磁曲线。与图 12.1-77 对比可以发

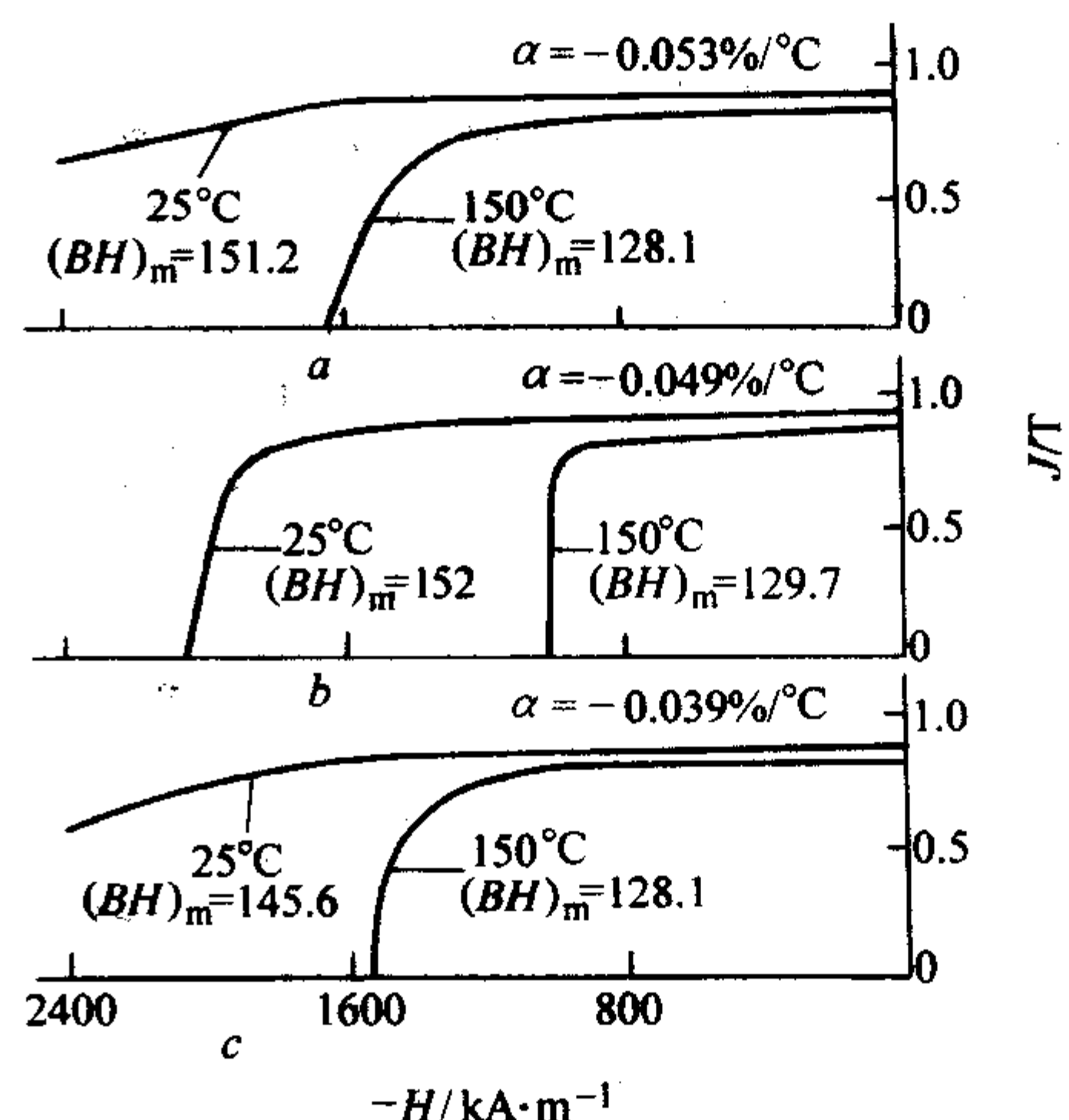


图 12.1-77 三种烧结 R-Fe-B 系永磁体在 25℃ 和 150℃ 时的退磁曲线  
a— $Nd_{0.5}Dy_{0.5}(Fe_{0.92}B_{0.08})_{5.5}$ ; b— $Nd_{0.5}Dy_{0.5}(Fe_{0.82}Co_{0.1}B_{0.08})_{5.5}$ ;  
c— $Nd_{0.5}Tb_{0.5}(Fe_{0.82}Co_{0.1}B_{0.08})_{5.5}$ ,  $(BH)_{\max}$  单位为  $\text{kJ/m}^3$

现, 添加少量的 Ga 和 W 后, 尽管 Co 含量更高, 使  $B_r$  的温度系数得到进一步改善的同时, 可保持较高的磁性能。当 R 为 Tb,  $x = 0.4$  时,  $B_r$  的温度系数可降低到  $-0.028\%/^{\circ}\text{C}$ , 25℃ 时的  $H_{cj}$  大于 2400 kA/m,  $(BH)_{\max} = 149.6 \text{ kJ/m}^3$ ; 150℃ 时的  $H_{cj}$  接近 1470 kA/m,  $(BH)_{\max} = 136.1 \text{ kJ/m}^3$ 。当 R 为 Dy,  $x = 0.5$  时,  $B_r$  的温度系数已降低到 0, 实现了完全补偿。在 25℃ 时,  $H_{cj}$  仍然可达接近 2400 kA/m 的水平,  $(BH)_{\max} = 119.4 \text{ kJ/m}^3$ 。当 R 为 Tb,  $x = 0.5$  时,  $\alpha_{Br} = -0.008\%/^{\circ}\text{C}$ , 其磁性能优于 R 为 Dy, 其他成分完全相同的烧结永磁材料。

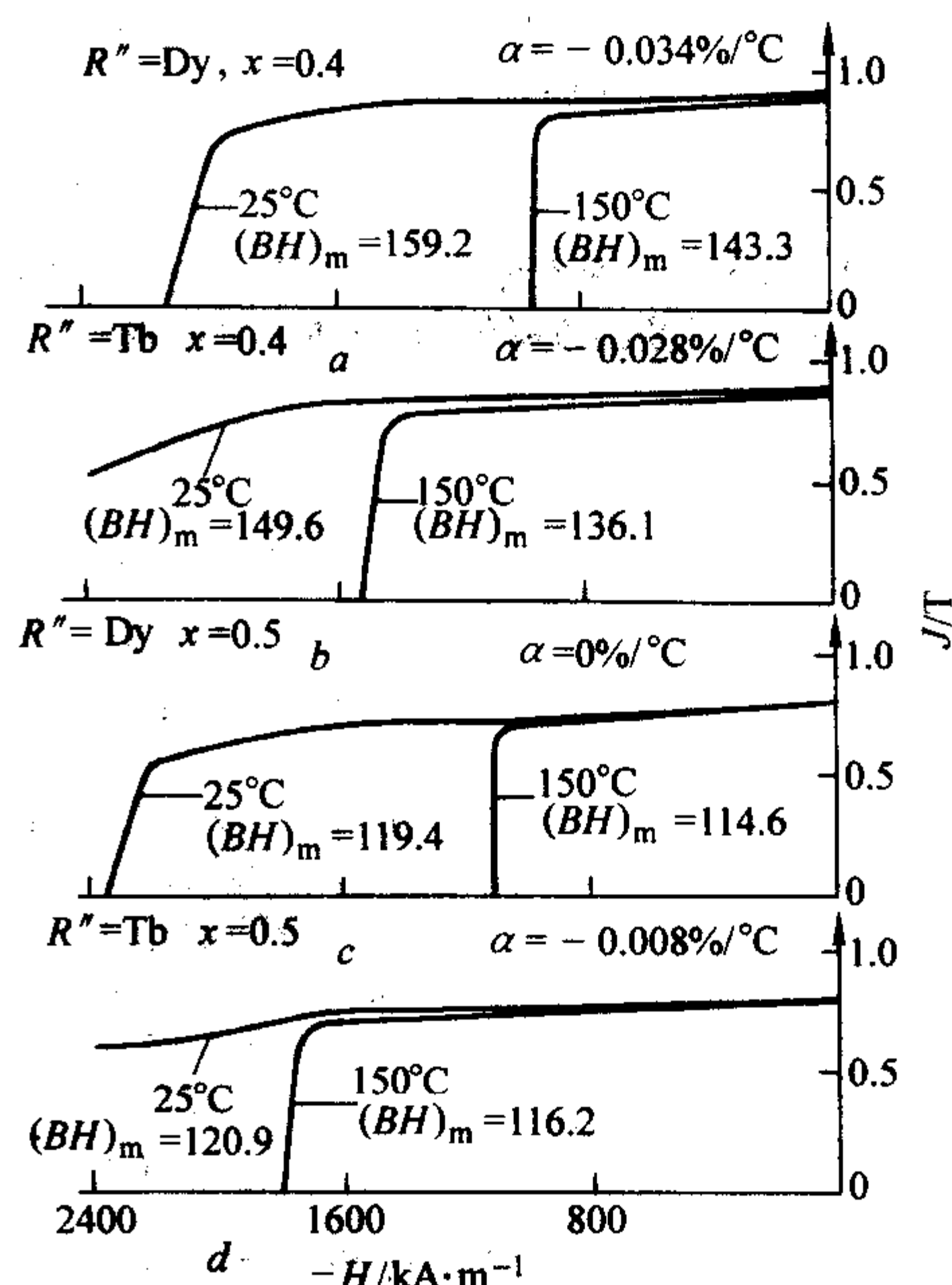


图 12.1-78 成分为  $Nd_{1-x}R_x(Fe_{0.68}Co_{0.22}B_{0.08}Ga_{0.01}W_{0.01})_{5.8}$  烧结永磁体在 25℃ 和 150℃ 时的  $J \sim H$  退磁曲线  
a— $R = Dy, x = 0.4$ ; b— $R = Tb, x = 0.4$ ;  
c— $R = Dy, x = 0.5$ ; d— $R = Tb, x = 0.5$

Tb、Dy 含量对  $Nd_{1-x}R_x(Fe_{0.68}Co_{0.22}B_{0.08}Ga_{0.01}W_{0.01})_{5.8}$  烧结永磁体在 25℃ 和 150℃ 时磁性能的影响示于图 12.1-79。随



着 Tb, Dy 含量的增加, 烧结永磁体在 25°C 和 150°C 的  $H_{cj}$  都增加, 不过, Tb 对提高  $H_{cj}$  的效果更为明显。而  $B_r$ 、 $(BH)_{max}$  则随着 Tb, Dy 含量的增加而下降。除 Tb、Dy 外, 重稀土元素 Ho、Ga 也可起到降低烧结永磁体  $B_r$  温度系数的作用。这几种重稀土元素含量对烧结永磁体在 25 ~ 150°C 温度范围内  $B_r$  温度系数的影响示于图 12.1-80。可以看出, 随着这几种重稀土元素含量的增加,  $B_r$  的温度系数逐渐减

小。对不含 Co 以及含 Co 量较低的  $Nd_{1-x}R_x$  ( $Fe_{0.82}Co_{0.1}B_{0.08}$ )<sub>5.8</sub> 的烧结永磁体来说, Tb、Dy、Ho 对降低  $B_r$  温度系数的效果大体相同, 当  $x = 0.6$  时,  $B_r$  的温度系数均可小于 0.05%/°C。而对含 Co 量较高的  $Nd_{1-x}R_x$  ( $Fe_{0.68}Co_{0.22}B_{0.08}Ga_{0.01}W_{0.01}$ )<sub>5.8</sub> 烧结永磁体, Tb、Dy 降低  $B_r$  温度系数的效果更为显著。在  $x = 0.5$  时, R 为 Tb 或 Dy 的烧结永磁体, 其  $B_r$  的温度系数已经接近于零。

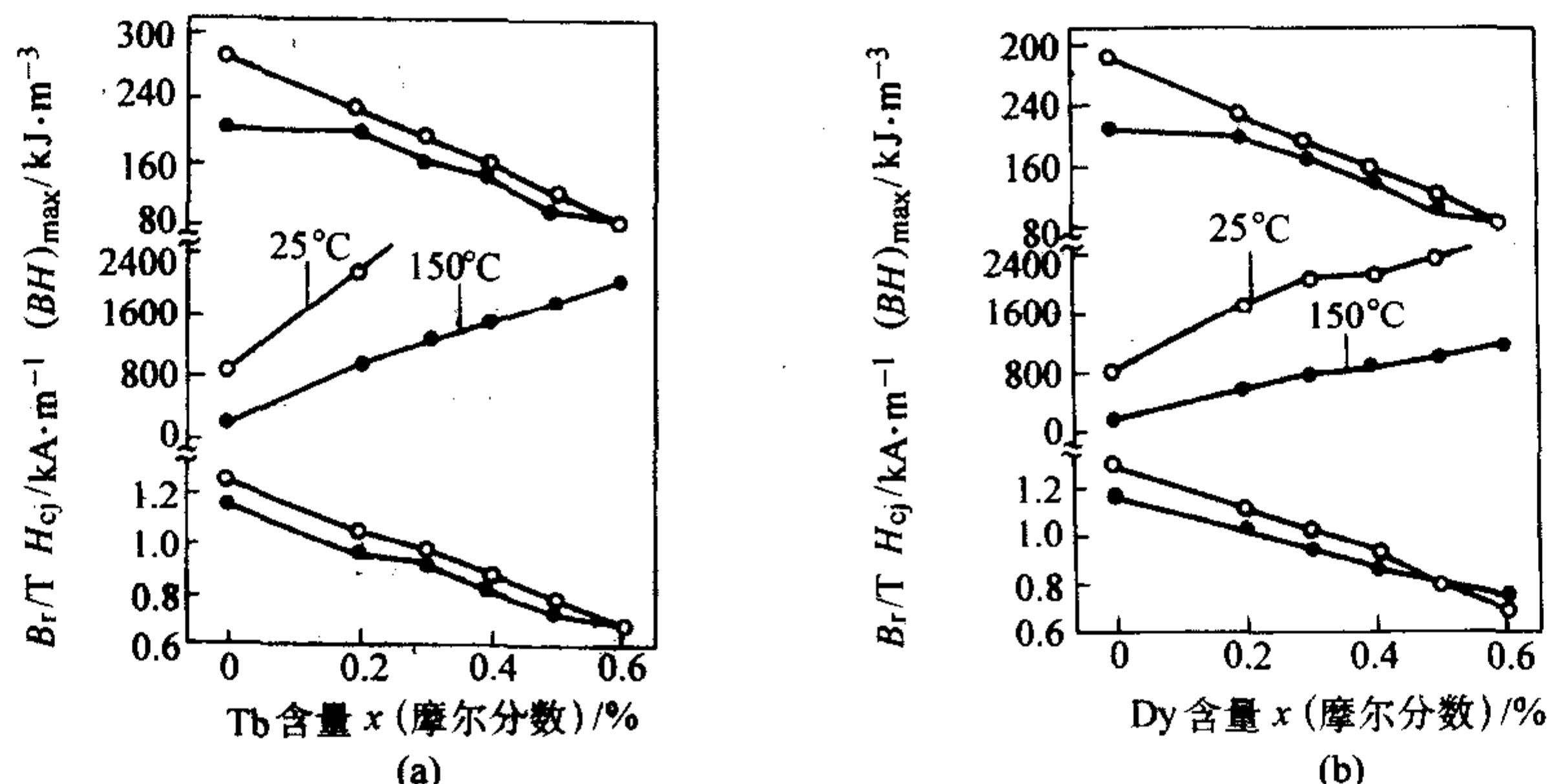


图 12.1-79 Tb 和 Dy 含量对  $Nd_{1-x}R_x$  ( $Fe_{0.68}Co_{0.22}B_{0.08}Ga_{0.01}W_{0.01}$ )<sub>5.8</sub> 烧结永磁体在 25°C 和 150°C 时磁性能的影响

—○— 25°C 的磁性能; —●— 150°C 的磁性能

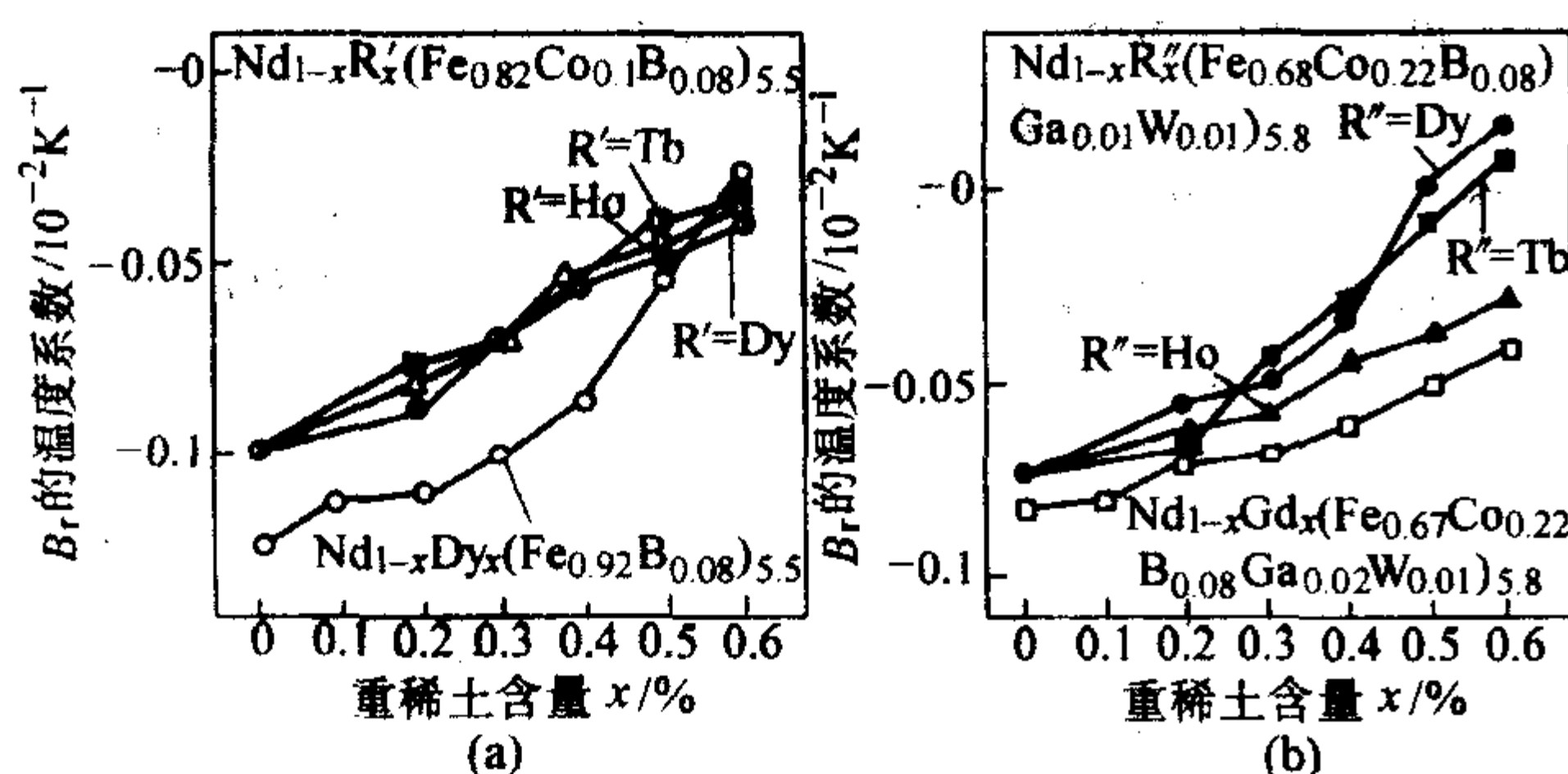


图 12.1-80 重稀土元素含量对 25 ~ 150°C 温度范围内各种不同成分的烧结永磁体  $B_r$  温度系数的影响

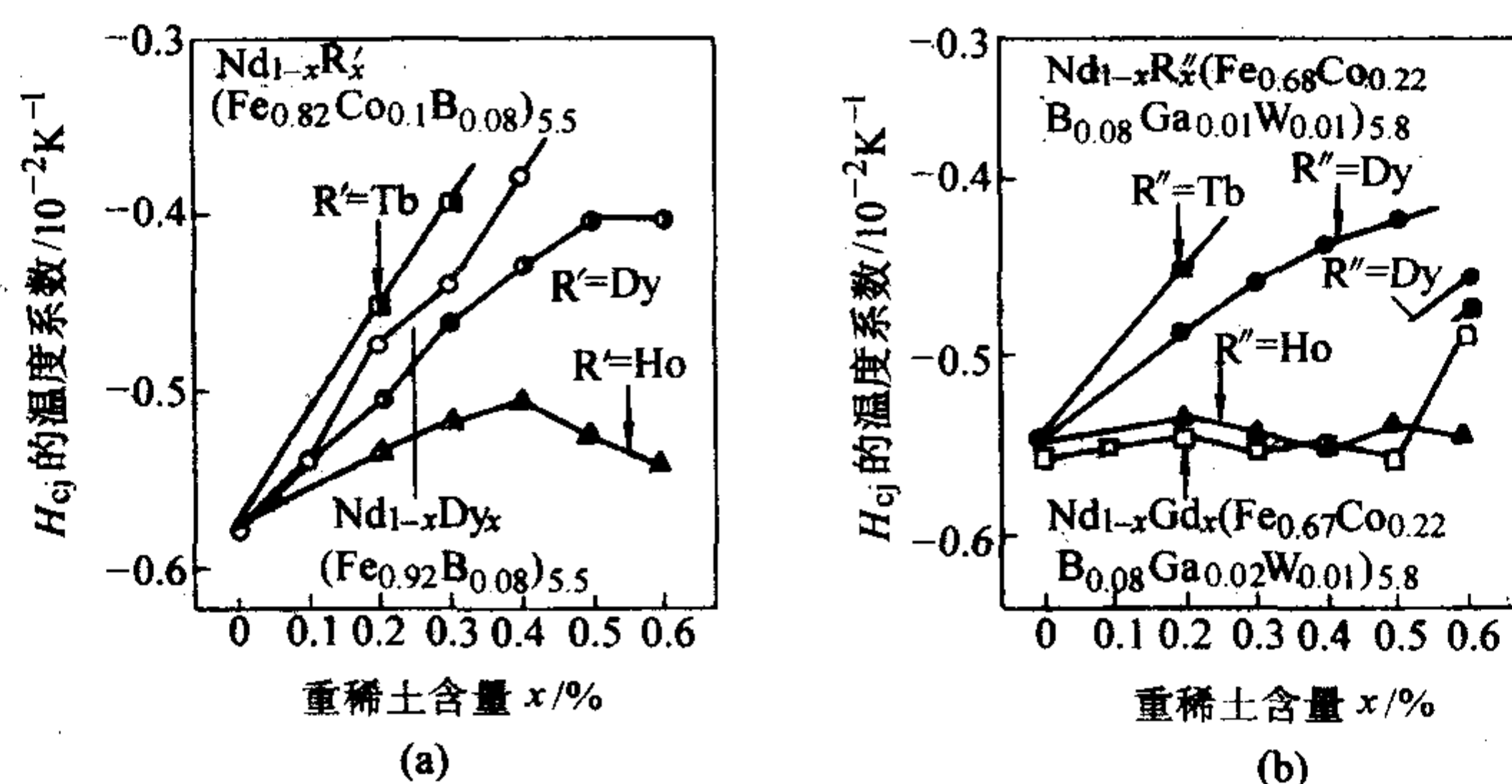


图 12.1-81 重稀土元素含量对 25°C ~ 150°C 温度范围内各种不同成分的烧结永磁体  $H_{cj}$  温度系数的影响

以及永磁体显微结构的变化对  $B_r$  温度系数的改变也有贡献。从表 12.1-23 还可以看出, 几种重稀土元素的  $R_2Fe_{14}B$  化合物的各向异性场温度系数也比较接近, 但 R 为 Tb、Dy、Ho、Gd 对永磁体  $H_{cj}$  温度系数的影响却有明显不同, 这似乎表明烧结永磁体的  $H_{cj}$  温度系数与各向异性场温度系数没有必然的因果关系。看来, 添加其他元素及显微结构的变化可能对

应当指出, 重稀土元素不仅可降低 Nd-Fe-B 烧结永磁体的  $B_r$  温度系数, 某些重稀土元素还有改善  $H_{cj}$  温度系数的效果。图 12.1-81 示出了重稀土元素含量对在 25 ~ 150°C 温度范围内烧结永磁体  $H_{cj}$  温度系数的影响。显然, 不论是对低 Co 的  $Nd_{1-x}R_x$  ( $Fe_{0.82}Co_{0.1}B_{0.08}$ )<sub>5.5</sub> 烧结永磁体, 还是对高 Co 的  $Nd_{1-x}R_x$  ( $Fe_{0.68}Co_{0.22}B_{0.08}Ga_{0.01}W_{0.01}$ )<sub>5.8</sub> 烧结永磁体, R 为 Tb 时对降低  $H_{cj}$  温度系数的效果最明显, R 为 Dy 时效果次之, 而 Ho、Gd 几乎不能改善烧结永磁体  $H_{cj}$  的温度系数。

重稀土元素  $R_2Fe_{14}B$  化合物的饱和磁化强度的温度系数大体相同 (见表 12.1-23), 然而对于  $Nd_{1-x}R_x$  ( $Fe_{0.68}Co_{0.22}B_{0.08}Ga_{0.01}W_{0.01}$ )<sub>5.8</sub> 烧结永磁而言, 只有 R 为 Tb 或 Dy 时, 才能使  $B_r$  温度系数接近于零。这可能暗示添加少量的 Ga 和 W

烧结永磁体  $H_{cj}$  温度系数具有重大作用, 也可能是多种合金元素综合作用的结果。

除此而外, 在这里顺便指出, 国家标准 GB/T 13560—2000 中所提供的烧结 Nd-Fe-B 永磁材料的  $B_r$  温度系数和  $H_{cj}$  温度系数只是概略数值。随着烧结永磁体成分, 尤其是 Dy、Tb 含量的不同, 其数值应当有所改变。



表 12.1-23 某些  $R_2Fe_{14}B$  化合物的  $H_A$  和  $\sigma_s$  ① 在 25 ~ 150℃ 温度范围内的温度系数

| 化合物            | $H_A$ 的温度系数/ $10^{-2}K^{-1}$ | $\sigma_s$ 的温度系数/ $10^{-2}K^{-1}$ |
|----------------|------------------------------|-----------------------------------|
| $Nd_2Fe_{14}B$ | -0.24                        | -0.13                             |
| $Gd_2Fe_{14}B$ | +0.12                        | -0.05                             |
| $Tb_2Fe_{14}B$ | -0.21                        | -0.01                             |
| $Dy_2Fe_{14}B$ | -0.23                        | +0.01                             |
| $Ho_2Fe_{14}B$ | -0.27                        | -0.01                             |

①  $\sigma_s$  为单位质量物质的饱和磁化强度, 与  $M_s$  的关系为  $M_s = \sigma_s d$ ,  $d$  为化合物的密度。

### 2.3.5 Nd-Fe-B 系永磁材料的特点及应用

与 1:5 型和 2:17 型烧结 Sm-Co 永磁体相比, 烧结 Nd-Fe-B 系永磁材料具有下列优点: 第一, 这种永磁材料具有更为优异的磁性能, 其  $(BH)_{\max}$  相当于 Sm-Co 永磁体的 2 倍左右, 因此更有益于磁性器件进一步的小型化、轻量化。第二, 烧结 Nd-Fe-B 永磁体以 Fe 为主要原材料, 约含 30% ~ 35% Nd、1% B (质量分数)。不含战略金属 Co、Nd 的 Nd-Fe-B 永磁体储量十分丰富, 相当于 Sm 储量的 10 ~ 16 倍, 因此原材料成本要低。第三, 其力学性能也比烧结 Sm-Co 永磁体要好, 可进行切削及钻孔等机加工, 另外, 其密度也比较低。这种永磁材料的缺点是居里温度低,  $B_r$  温度系数,  $H_{cj}$  温度系数比较大, 因此其温度稳定性比 Sm-Co 永磁体差; 另外, 烧结 Nd-Fe-B 永磁材料的化学稳定性较差, 永磁体表面难以形成氧化物保护膜, 在大气环境中容易氧化及锈蚀, 通常需要进行表面防蚀涂层来改善其耐蚀性。目前烧结 Nd-Fe-B 永磁体的防蚀涂层基本上可以分为三类, 即金属 (Zn、Ni 等) 镀层、电泳涂层和气相沉积涂层。

在前面的有关章节曾对烧结 Nd-Fe-B 永磁材料在有关高新技术的应用领域进行了简要介绍。下面对其应用作一较为全面的说明。日本是全球烧结 Nd-Fe-B 永磁体的重要生产基地和消费市场, 中国是烧结 Nd-Fe-B 永磁体的生产大国。两国的生产总量约占整个世界的 80%。因此其用途分布基本上可以含盖了这种永磁体的所有应用领域。表 12.1-24 和表 12.1-25 分别列出了日本和中国烧结 Nd-Fe-B 永磁体的用途分布及变化。

表 12.1-24 日本烧结 Nd-Fe-B 永磁体的用途分布及变化

| 应用领域       | 1996 年 | 1997 年 | 1998 年 | 1999 年 | 2000 年 | 2001 年 |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 产量/t       | 2 400  | 3 200  | 4 000  | 4 800  | 5 250  | 4 650  |
| VCM 所占份额/% | 57     | 58     | 55     | 50     | 47     | 42     |
| MRI 所占份额/% | 16     | 14     | 14     | 14     | 13     | 16     |
| 电机所占份额/%   | 14     | 13     | 15     | 20     | 24     | 29     |
| 电声器件所占份额/% | 3      | 3      | 3      | 3      | 2      | 1      |
| 通信所占份额/%   | 5      | 6      | 8      | 10     | 11     | 10     |
| 其他所占份额/%   | 3      | 4      | 5      | 3      | 3      | 2      |

表 12.1-25 中国烧结 Nd-Fe-B 永磁体的用途分布及变化

| 应用领域      | 1988 年 | 1995 年 | 1998 年 | 1999 年 | 2000 年 |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 产量/t      | 75     | 1 260  | 3 260  | 4 200  | 5 550  |
| 扬声器所占份额/% | 47     | 42     | 31     | 27     | 22     |
| 脱蜡器所占份额/% | 20     | 10     | 7      | 6      | 5      |

续表 12.1-25

| 应用领域          | 1988 年 | 1995 年 | 1998 年 | 1999 年 | 2000 年 |
|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 磁分离所占份额/%     | 16     | 14     | 12     | 10     | 8      |
| 电机/制动器所占份额/%  | 8      | 13     | 14     | 15     | 16     |
| CD/DVD 所占份额/% | —      | 3      | 18     | 24     | 30     |
| 磁耦合器所占份额/%    | 9      | 7      | 6      | 5      | 4      |
| 通信所占份额/%      | —      | 5      | 8      | 10     | 12     |
| 其他所占份额/%      | —      | 6      | 4      | 3      | 3      |

计算机硬盘驱动器音圈电机 (VCM) 一直是这种永磁体的重要用途之一。其所占比重呈现逐年递减的趋势, 原因在于所用永磁体的尺寸大为缩小和其他应用领域比重的增加。音圈电机主要是计算机硬盘驱动器读写头的制动器。随着计算机的微型化, 磁盘存储密度的提高, 要求音圈电机的体积更小, 反应速度更快, 惯性更小。由于对尺寸、重量的严格限制, 因此要求使用更高磁能积的永磁体。1993 年以前要求  $(BH)_{\max}$  为 288 kJ/m<sup>3</sup>, 目前日本佳友特殊金属公司为此已新开发出了 NEOMAX-50A 永磁体, 其  $(BH)_{\max} = 379 \sim 387$  kJ/m<sup>3</sup>,  $H_{cj} \geq 1\,000$  kA/m。今后烧结 Nd-Fe-B 永磁体在该应用领域总的需求量还会扩大。据报道 2000 年世界家用计算机总销量为 4 000 万台, 预计 2005 年将达到 8 000 万台。

在核磁共振成像仪 (MRI) 中的应用稳定增长, 所占比重约为日本年产量的 14%。用烧结 Nd-Fe-B 永磁材料制造的 MRI 体积小, 重量轻, 是制造核磁共振成像仪的发展方向。核磁共振成像仪是利用永磁体在足够大的空间内产生一定强度的均匀磁场。与计算机硬盘驱动器相比, 其体积和重量要高出好几个数量级, 每台成像仪需用烧结 Nd-Fe-B 永磁材料 1 ~ 4 t, 尽管这种成像仪也需要缩小体积, 减轻重量, 但更重要的是有效地降低制造成本, 满足患者的需要。因此在永磁体的选择上并不是一味追求更高的  $(BH)_{\max}$ , 而是应该考虑更为合理的价格/性能比。2005 年全球在该应用领域的 Nd-Fe-B 永磁材料的需求量估计可达 2 500 ~ 3 500 t。

近年来烧结 Nd-Fe-B 永磁材料在通信领域的应用增长较为迅速, 这主要得益于手机用量的不断扩大。在手机中话筒、扬声器和振动马达都需使用这种永磁材料。它们在手机中所占比重很大。为缩小它们的体积则需要所使用永磁体的磁性能不断提高。另外, 在 CD、DVD 的应用方面中国生产的烧结 Nd-Fe-B 永磁体已经占了较大的比重。

不论是日本, 还是中国, 烧结 Nd-Fe-B 永磁材料用量增长速度最快的是在电机方面的应用。这一方面是得益于永磁电机设计及制造技术的进步, 另一方面则是由于这种永磁材料磁性能及温度稳定性的提高。永磁电机有交流电机和直流电机之分, 其品种繁多, 用途各异。优点是不需用励磁绕组或励磁机, 省铜, 省电, 重量轻, 体积小, 比功率高。烧结 Nd-Fe-B 永磁材料已大量用于伺服电机、空调器压缩电机及汽车用各种电机。一般说来, 电机用永磁体使用温度较高, 为保证在较高的温度下有足够的磁性能, 因此要求室温下具有较高的  $H_{cj}$ 。随使用温度的不同可选用  $H_{cj}$  不同类型的烧结永磁体。例如 H 型烧结 Nd-Fe-B 永磁材料使用温度  $\leq 120^\circ\text{C}$ , SH 型使用温度  $\leq 150^\circ\text{C}$ , UH 型使用温度  $\leq 180^\circ\text{C}$ , EH 型使用温度  $\leq 200^\circ\text{C}$  等。混合驱动电动汽车自 1995 年开始研制, 1997 年世界已有 90 000 辆投放使用, 1998 年已有少量电动汽车进入市场。世界各大汽车公司都已瞄准混合驱动电动汽车及电动汽车的生产, 到 2010 年日本将计划生产 1 000 万辆混合驱动电动汽车。届时, 世界电动汽车和混合驱动电动汽车所使用的高性能烧结 Nd-Fe-B 永磁材料将达到 2 ~ 3 万吨。



为满足汽车及大功率电机的使用要求,必须进一步改进其磁性能和温度稳定性,以适应恶劣条件下电机的运转并保持长期工作的可靠性。日本佳友特殊金属公司开发的 VH 和 AH 系列产品正是为了满足电机,特别是电动汽车、混合驱动电动汽车发动机和驱动电机的使用需求。今后,烧结 Nd-Fe-B 永磁体市场的需求量将主要依靠电机产业来带动。

此外,烧结 Nd-Fe-B 永磁材料在电声器件、磁性分离技术、磁力机械工程以及磁化技术等方面也有广泛的应用。一般说来,这些应用对磁性能要求相对较低。1995 年以前,我国生产的烧结 Nd-Fe-B 永磁体主要使用在这些应用领域。近年来,我国烧结 Nd-Fe-B 永磁体市场结构已发生了很大变化,部分产品已进入高新技术领域,而在这些领域的应用比重逐年下降,但这类永磁体仍然由我国制造。

### 3 黏结稀土永磁材料

与烧结稀土永磁材料的制备方法不同,所谓黏结稀土永磁材料就是将稀土永磁材料粉末与黏结剂和其他添加剂按恰当比例均匀混合,然后用各种成形工艺成形所制成的复合稀土永磁材料。黏结稀土永磁材料的应用迅速扩展,产品用量急剧增长,已成为某些高新技术产业和一些重要工业部门的关键材料。

#### 3.1 黏结稀土永磁材料的特点

黏结稀土永磁材料与烧结永磁材料相比具有如下优点:第一,没有缺陷、掉角或裂纹,强度足够高,磁粉的利用率。第二,可制备任意复杂形状的永磁体,根据需要可制成长条形、片形、长筒形等产品,形状所受限制小。第三,尺

寸精度高,烧结永磁体的收缩率约为 15%~20%,而黏结永磁体的收缩率很小,仅为 0.2%~0.5%,并且无变形,不需二次加工便可制成高精度的产品。第四,成形过程中可与其他零件一起成形,有利于降低成本。第五,密度比烧结永磁体要轻,且比烧结永磁体耐蚀性高。第六,易于批量生产,起动投资少,使用小型设备便可进行批量生产。缺点是由于混入了非磁性黏结剂,因此磁性能比烧结永磁体要低;另外,其温度稳定性也较差,使用温度不高。

#### 3.2 黏结稀土永磁材料的种类及制备工艺

黏结稀土永磁材料的种类按所用磁粉的成分可以分为黏结稀土钴系永磁材料和黏结稀土铁系永磁材料。黏结稀土钴系永磁材料主要包括 1:5 型和 2:17 型 Sm-Co 永磁材料。黏结稀土铁系永磁材料主要包括 Nd-Fe-B 永磁材料和一些新型的稀土铁系永磁材料,即稀土铁间隙化合物[如  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ ,  $\text{Nd}(\text{Fe}, \text{M})_{12}\text{N}_x$ ] 永磁材料和稀土铁双相纳米复合永磁材料。按所用黏结剂的类别可以分为热固型黏结剂的黏结永磁材料和热塑性黏结剂的黏结永磁材料。按加工方法的不同可以分为压制成形、挤压成形、注射成形和压延成形四种黏结永磁材料。黏结稀土永磁材料又有各向同性和各向异性之分。

商用黏结稀土永磁材料大多采用压制成形和注射成形的方法来制备,这两种方法的制备工艺流程一并示于图 12.1-82。制备黏结永磁体的技术关键主要是磁粉的制备、黏结剂及其他添加剂(特别是耦联剂)的选择及加入量、成型的压力等。另外,制备各向同性黏结永磁体无需施加取向磁场。制备各向异性黏结永磁体则需要施加足够强的取向磁场。

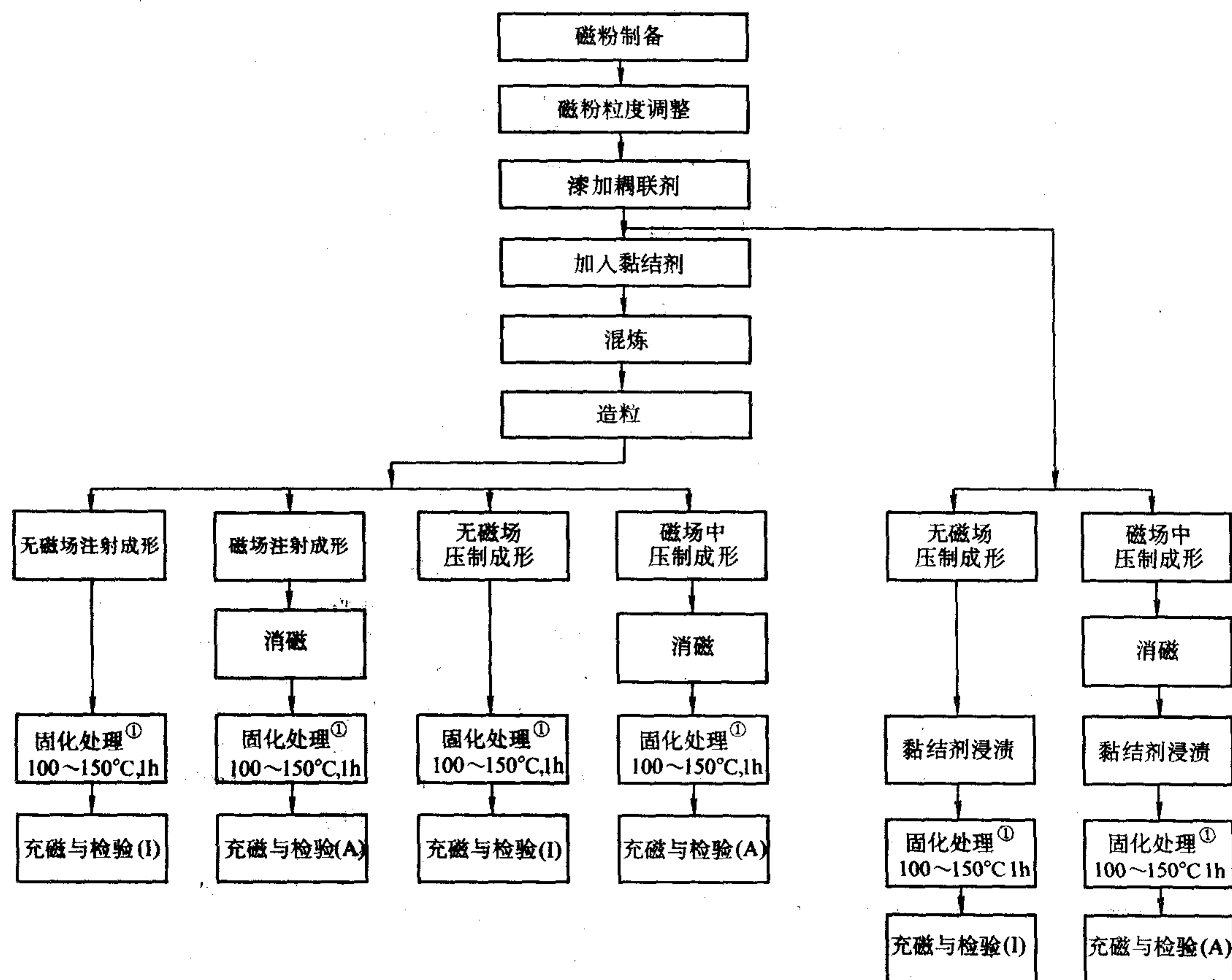


图 12.1-82 黏结稀土永磁材料压制成形和注射成形制备工艺流程

I—各向同性黏结永磁体; A—各向异性黏结永磁体;

① 用热固性黏结剂需固化处理, 用热塑性黏结剂则不需固化处理



磁粉是黏结永磁体的主要组分，是黏结永磁体磁性能的来源和基础。制备黏结稀土永磁体，特别是制备稀土铁系用磁粉的方法较多，工艺也比较复杂，有关制备方法将留待后面作专门介绍。

黏结剂则是黏结永磁体中的另一主要组分，黏结剂的基本作用是增加磁粉颗粒的流动性和它们之间的结合强度。黏结剂种类繁多，选择黏结剂总的原则是要求其结合力大、黏结强度高、吸水性低、尺寸稳定性好、固化时尺寸收缩小、使黏结永磁体产品尺寸精度高以及热稳定性好。具体地说则应当考虑以下几个因素：其一是黏结永磁体的使用环境，使用温度高的黏结永磁体需采用耐热性的黏结剂。其二是工艺性能，对于压制成形的黏结永磁体，大多采用热固性黏结剂；对于注射成形的黏结永磁体，则应选择热塑性黏结剂。其三是磁性能及力学性能，用不同黏结剂制备的黏结永磁体，其性能有较大差别，尤其对力学性能有较大影响。此外，还要考虑到所用黏结剂的价格。黏结剂的添加量要根据对磁性能及力学性能的要求而定，通常占磁粉质量分数的2.5%~10%为宜。

一般说来，金属铁磁性粉末与水的浸润性较好，是亲水性的，而作为黏结剂的高分子材料，如树脂类材料则与油有较好的浸润性，属于亲油性的。如果能使金属磁性粉末颗粒表面变为亲油性的，那么两者之间的亲和性就会增加。为此，在制备黏结永磁体时需要加入耦联剂。图 12.1-83 示出了耦联剂的使用机理示意图。耦联剂中的亲油性基团与有机物质中的长分子链相互作用，从而提高了黏结剂与磁粉颗粒之间的亲和性，可以起到如下的基本作用：即提高磁粉颗粒与黏结剂的接触面；提高磁粉颗粒的流动性和转动性，促进磁粉在磁场方向取向度的提高；减少磁粉的氧化并增加黏结永磁体的强度及热稳定性。耦联剂的添加量约占磁粉质量分数的1%。表 12.1-26 示出了黏结剂和耦联剂对压制成形各

向同性 Nd-Fe-B 黏结永磁体磁性能的影响。制备黏结永磁体常用的黏结剂，耦联剂等添加剂可见表 12.1-27。

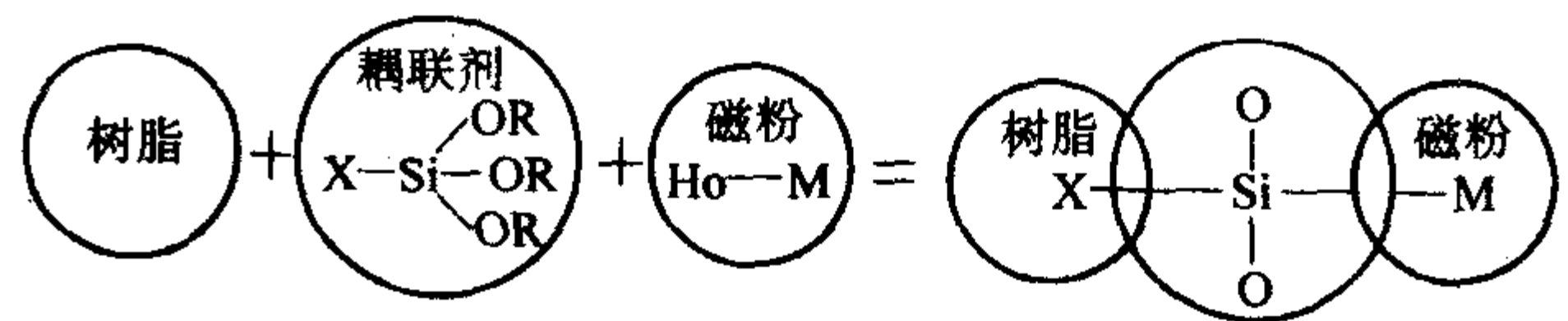


图 12.1-83 耦联剂作用机理示意图

表 12.1-26 黏结剂、耦联剂对快淬各向同性 Nd-Fe-B 黏结永磁体磁性能的影响

| 树脂种类         | 密度<br>/g·cm <sup>-3</sup> | B <sub>r</sub> /T | H <sub>cb</sub><br>/kA·m <sup>-1</sup> | H <sub>ci</sub><br>/kA·m <sup>-1</sup> | (BH) <sub>max</sub><br>/kJ·m <sup>-3</sup> |
|--------------|---------------------------|-------------------|--|--|--|
| 酚醛树脂         | 5.97                      | 0.62              | 408                                    | 966                                    | 64.56                                      |
| 环氧树脂         | 5.97                      | 0.64              | 430                                    | 984                                    | 70.96                                      |
| 环氧树脂<br>加耦联剂 | 6.24                      | 0.655             | 448                                    | 1 000                                  | 73.04                                      |

采用不同成型工艺制备的黏结永磁体性能有所不同。压制成型制备的黏结永磁体磁性能较高，但其孔洞率较大，机械强度较低。注射成型适于大批量生产，成形性好，制备的黏结永磁体密度均匀，一致性好，机械强度高，耐热性能好，但磁性能低。挤压成型制备的黏结永磁体兼有压制成型与注射成型的优点，是一种颇有发展前景的制备方法。另外，近年来发展的温压成型（即加温压制成型）引起人们关注。温压成型可以在降低压制压力的情况下提高黏结永磁体中磁粉的体积分数，减少孔洞率，同时有利于各向异性永磁体磁粉取向度的改善，因而可以使黏结永磁体的磁性能和力学性能提高。

表 12.1-27 制备黏结永磁体常用的黏结剂和耦联剂、增塑剂、润滑剂

|             |       |   |  |
|-------------|-------|---|--|
| 黏<br>结<br>剂 | 热固性树脂 |   | 环氧系树脂（EP），酚醛树脂，尿素树脂，钛酸已二烯丙酯  |
|             | 热塑性树脂 | 1 | 聚酰胺（尼龙，PA），聚苯撑硫（PPS），聚苯撑氧（PPO），聚对二苯二甲酸丁二醇酯（PBT），液晶聚合物（LCP），聚乙烯（PE），聚丙烯（PP），芳香族聚酯，聚醚砜（PES），聚苯撑砜 |
|             |       | 2 | 乙烯-醋酸乙烯共聚物（EVA），氯化聚乙烯（C-PE），聚酰胺合成橡胶，软质聚氯乙烯（PVC），聚氨酯合成橡胶  |
| 耦联剂         |       |   | 硅烷系，钛酸盐（酯）系，铝系   |
| 增塑剂         |       |   | 酞酸乙二酯，钛酸二丁酯，脂肪酸酯   |
| 润滑剂         |       |   | 硬脂酸锌，硬脂酸铝，硬脂酸镁，矿物油   |

3.3 磁粉的主要制备方法

磁粉的性能对于制备黏结稀土永磁材料至关重要。为了制备出性能优异的黏结稀土永磁体，首先就是要获得具有良好性能的磁粉。制备黏结稀土钴系永磁体所用磁粉通常采用铸锭破碎法，而制备黏结稀土铁系永磁体所用磁粉的方法随磁粉种类的不同而不同，除铸锭破碎法之外，主要还有熔体快淬（MQ）法、HDDR 法、机械合金化（MA）法、雾化法等。下面介绍几种工业上常用的几种磁粉制备方法。

3.3.1 铸锭破碎法

铸锭破碎法就是将真空感应炉冶炼的合金浇入水冷铜模中铸成合金铸锭，再将其适当热处理后进行破碎来制备磁粉的方法。除稀土钴合金外，Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>、Nd（Fe，M）<sub>12</sub>N<sub>x</sub> 合金磁粉在氮化处理前的合金粉末都可用这种方法来制备。

对于 1:5 型 Sm-Co 合金，其铸锭应在 1 100~1 200℃固溶处理数小时并于 900℃处理数小时。对于 2:17 型 Sm-Co 合金，

其铸锭则需在 1 150~1 250℃固溶处理数小时后，在 850~400℃进行多级时效处理。然后将铸锭破碎，并研磨成平均粒度约为 10~30 μm 的磁粉。这种磁粉也可采用 1:5 型或 2:17 型烧结永磁体经破碎及研磨的方法来制备。关于 Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>、Nd（Fe，M）<sub>12</sub>N<sub>x</sub> 磁粉制备的有关工艺将在后面的相关章节再作介绍。

然而用上述方法制备黏结 Nd-Fe-B 永磁体用磁粉在技术上遇到了难于解决的困难。原因是将 Nd-Fe-B 合金铸锭或烧结 Nd-Fe-B 永磁体直接破碎并研磨成磁粉后，矫顽力急剧下降，在粉末粒度为 100 μm 左右时，其矫顽力 H<sub>cj</sub> 仅为烧结永磁体的四分之一，因而不能用这样的磁粉来制造黏结 Nd-Fe-B 永磁材料。通常需用其他的方法，如熔体快淬法、HDDR 法才能制备出具有高矫顽力的 Nd-Fe-B 磁粉。

3.3.2 熔体快淬法

熔体快淬法（MQ 法）是将熔化的合金液快速冷却至室温，用于制取非晶态或纳米晶态合金的方法。将这种技术用



于制备稀土铁系永磁合金时,由于稀土元素易于氧化,因此需要在真空下或氩气保护气氛中进行。真空熔体快淬法已成为制备稀土铁系,特别是Nd-Fe-B系永磁材料的重要工艺技术之一。其制备工艺流程示于图12.1-84。由这种方法制出的快淬薄片经制粉后得到的磁粉可以用三种方法制成实用永磁材料。其一是用粘结法制备粘结永磁体;其二是用热压法制备各向同性的热压永磁体;其三是用热塑性变形法制成各向异性的热变形永磁体。如果将这种热变形永磁体加以破碎并制成磁粉,还可用来制备各向异性的粘结永磁体。在工业生产中,主要是用熔体快淬法生产的磁粉来制备各向同性粘结永磁体。其他制备方法并未获得广泛应用,其原因是生产设备较为复杂,商品成本较高所致。

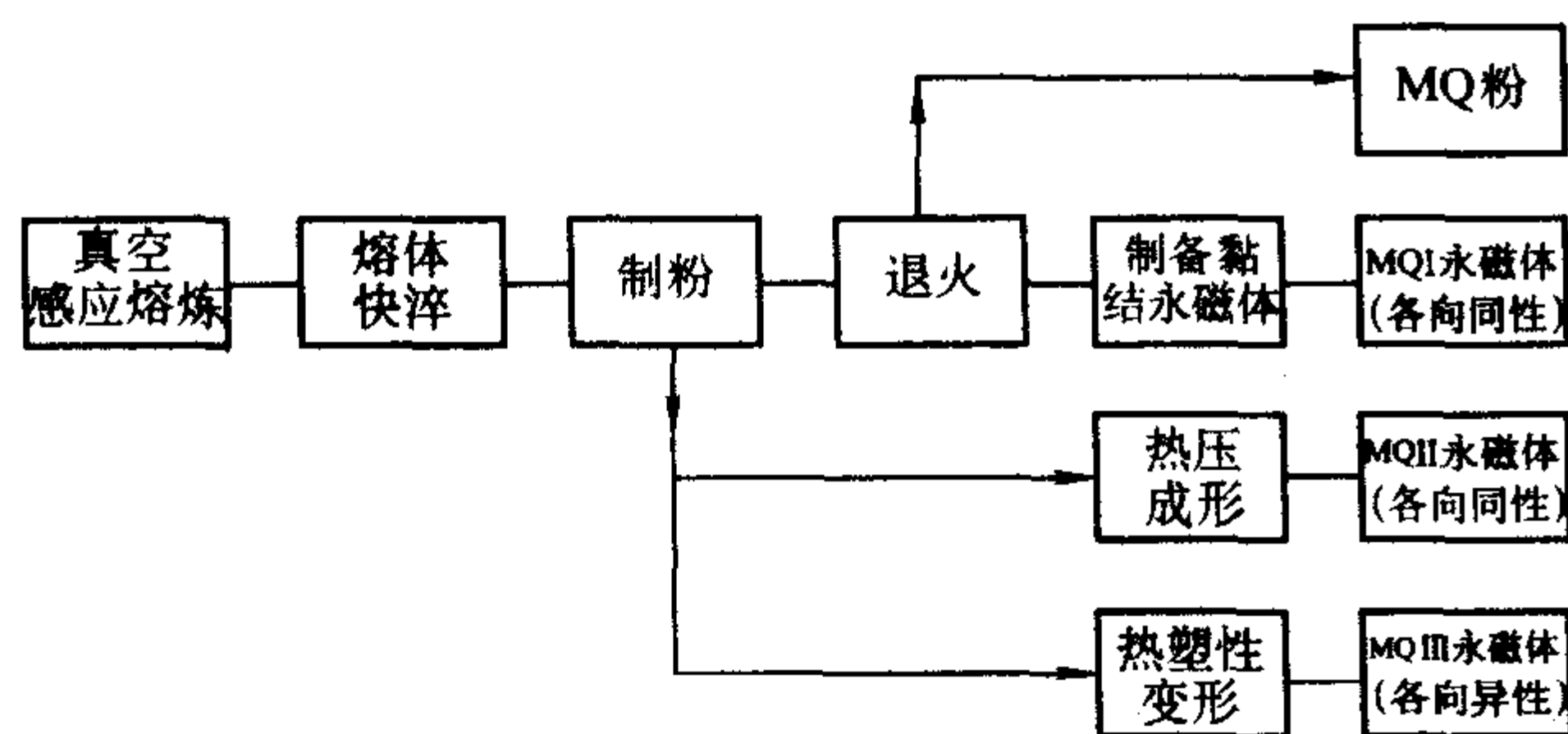


图 12.1-84 熔体快淬法 (MQ 法) 制备稀土铁系永磁材料的工艺流程

用熔体快淬法制备Nd-Fe-B合金薄片与制备烧结Nd-Fe-B永磁体用的薄片铸锭工艺相似。熔体快淬法有双辊法和单辊法。单辊法通常将在真空感应炉熔炼好的Nd-Fe-B合金熔液通过氧化铝坩埚底部开设的喷嘴直接喷射到一个高速转动的水冷铜辊上;也可将Nd-Fe-B合金熔液先浇入到一个加热到较高温度(如1000℃)的浇斗中,浇斗底部设有一个喷嘴,通过这个喷嘴将熔液喷射到这个高速旋转的铜辊表面,使其冷却速度达到约 $10^5 \sim 10^6$ ℃/s。在辊径和温度一定的条件下,铜辊的转速(或表面线速度)与冷却速度成正比,因此可以通常铜辊的转速来调整冷却速度。用单辊法制备的Nd-Fe-B合金快淬薄片厚度约为30~80μm,宽度为1~30mm。

在制备熔体快淬薄片时,合金从液态到凝固这一阶段的冷却速度 $v$ 对磁性能有极为重要的影响。一般说来,当快淬薄片的晶粒尺寸在20~40nm时具有最佳的磁性能。为了获得20~40nm的微晶结构,最好的方法是直接快淬到这种状态。如果冷速欠快则得到晶化态的合金,晶粒尺寸粗大,且分布不均匀,永磁性能不良。如果冷速过快,所得到的是非晶态的合金,矫顽力很低。这种非晶态的合金经适当热处理后,虽可获得较高的永磁性能,但与以最佳冷速所获得的磁性能相比通常要差些。

图12.1-85示出了Nd<sub>0.15</sub>(Fe<sub>1-y</sub>B<sub>y</sub>)<sub>0.85</sub>合金薄片的 $H_{cj}$ 与熔体快淬速度的关系。当 $y=0.07$ 时,转速为15~20m/s, $H_{cj}$ 达到最大值。B含量高于或低于 $y=0.07$ 时,即使在相应的最佳冷却条件下, $H_{cj}$ 均较低。但是,当 $y=0.05$ ,即合金成分相当于Nd<sub>15</sub>Fe<sub>80.75</sub>B<sub>4.25</sub>(原子分数)时,可获得最高的 $(BH)_{max}$ 。当 $y=0.07$ 时,虽可得到最高的 $H_{cj}$ ,但由于其 $B_r$ 较低,因此 $(BH)_{max}$ 也相应地下降。Nd含量对Nd<sub>1-x</sub>(Fe<sub>0.95</sub>B<sub>0.05</sub>)<sub>x</sub>快淬薄片磁性能影响的研究结果表明,随Nd含量的升高,铁含量的减少, $H_{cj}$ 升高, $B_r$ 则下降。当 $x=0.85 \sim 0.87$ 时,可以获得最佳的综合永磁性能。当 $x=0.87$ ,也就是成分相当于Nd<sub>13</sub>Fe<sub>86</sub>B<sub>1.4</sub>(摩尔分数)时, $H_{cj}$ 约为1114kA/m, $(BH)_{max}=112.2$ kJ/m<sup>3</sup>。由此看来,具有较好磁性能的快淬Nd-Fe-B合金的成分与Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B四方相(Nd<sub>11.77</sub>Fe<sub>82.35</sub>B<sub>5.88</sub>)

相比,其Nd含量稍高,B含量较低,合金由Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相和富Nd相组成。

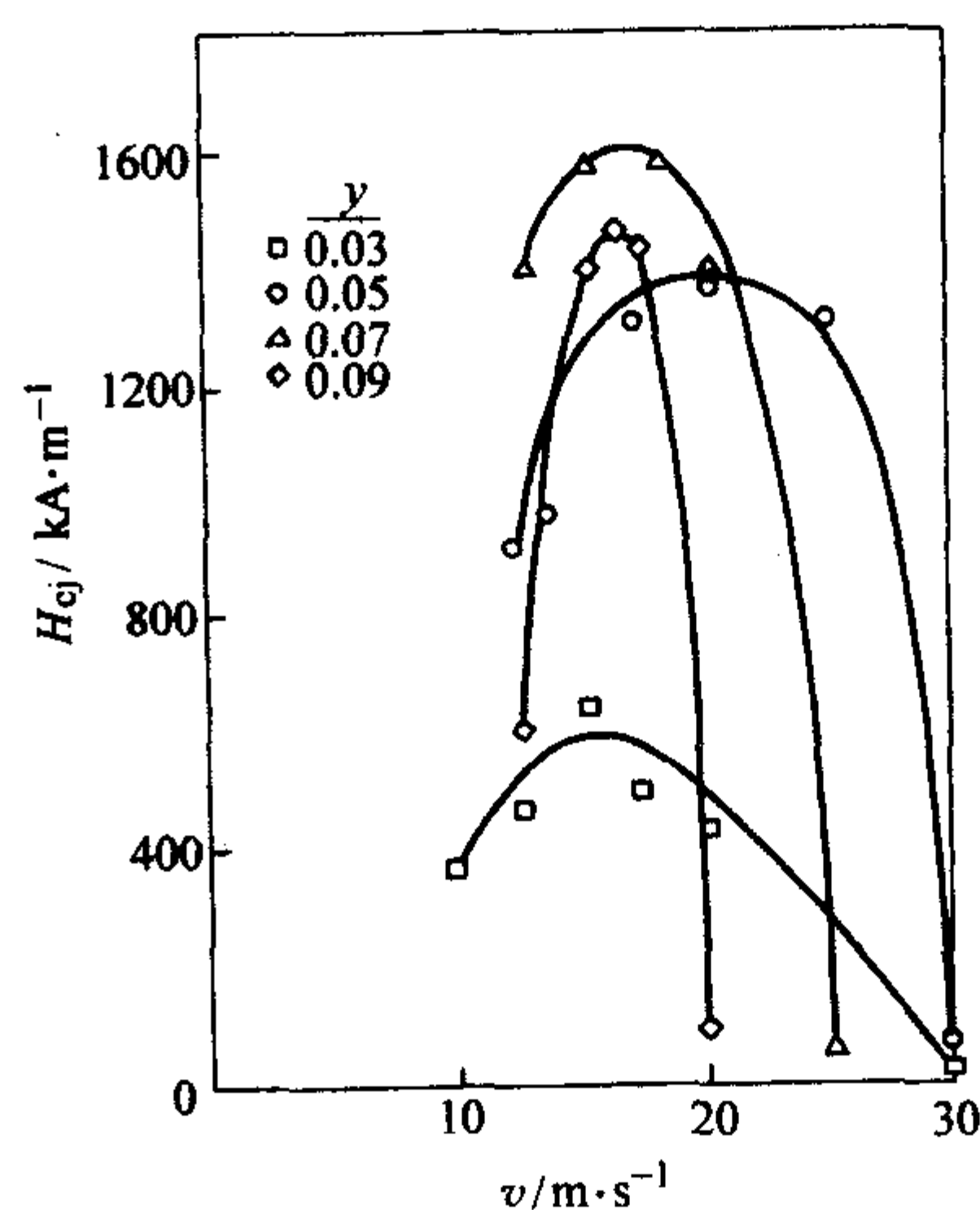


图 12.1-85 Nd<sub>0.15</sub>(Fe<sub>1-y</sub>B<sub>y</sub>)<sub>0.85</sub>合金薄片的 $H_{cj}$ 与熔体快淬速度 $v$ (m/s)的关系

合金元素对Nd-Fe-B快淬薄片的磁性能有重要影响。用Dy或Tb部分取代Nd可以有效地提高其矫顽力 $H_{cj}$ ,但是要导致 $B_r$ 和 $(BH)_{max}$ 的显著下降,同时使原材料成本提高,因此Dy和Tb的添加量必须适当。用Co取代部分Fe可以改善磁感温度系数。

在实际生产中,往往是将Nd-Fe-B合金快淬至具有一定晶化程度,但又并未完全晶化的状态,通过控制热处理工艺来获得较高的磁性能。图12.1-86示出了热处理温度对Nd<sub>15</sub>

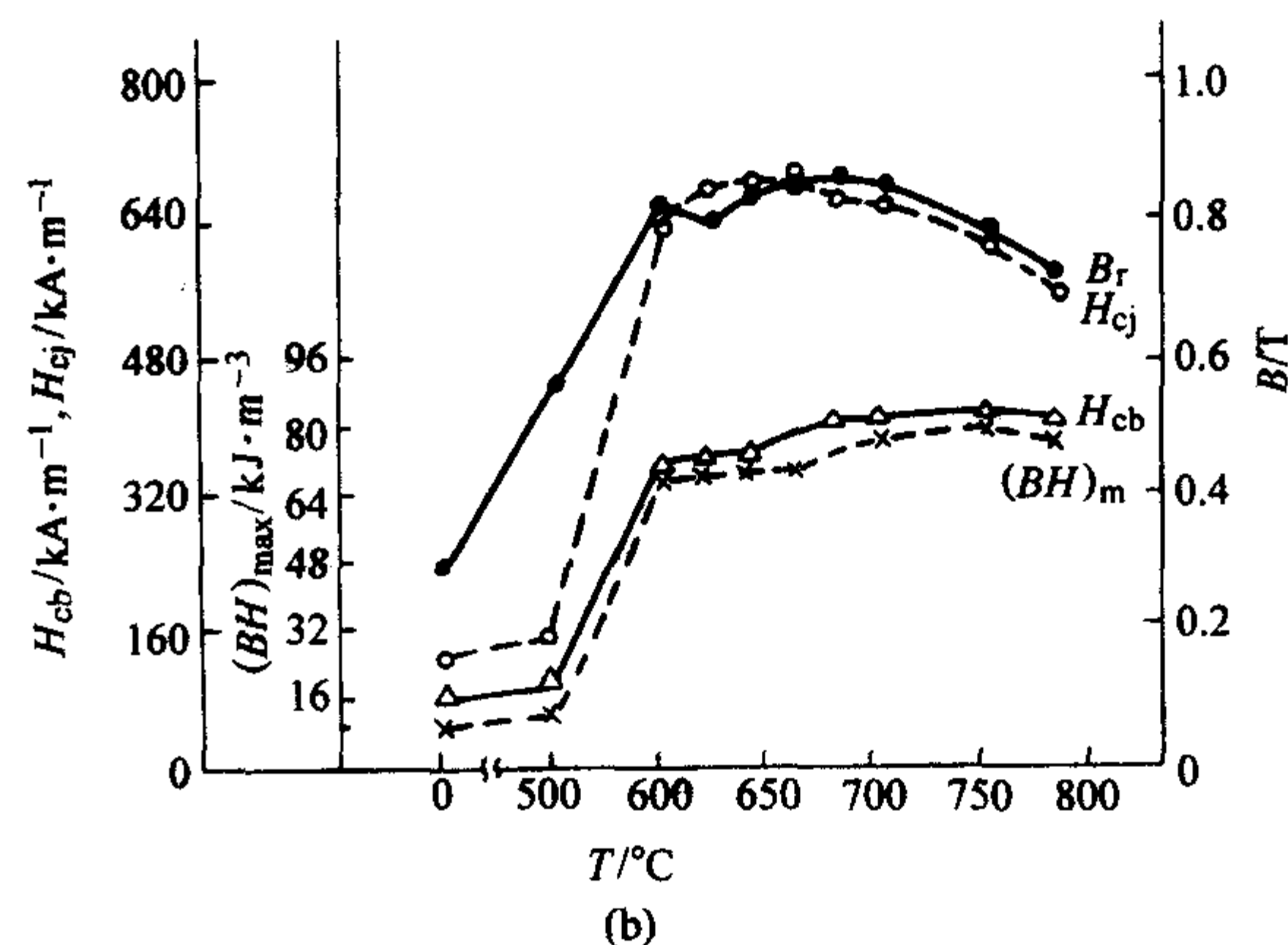
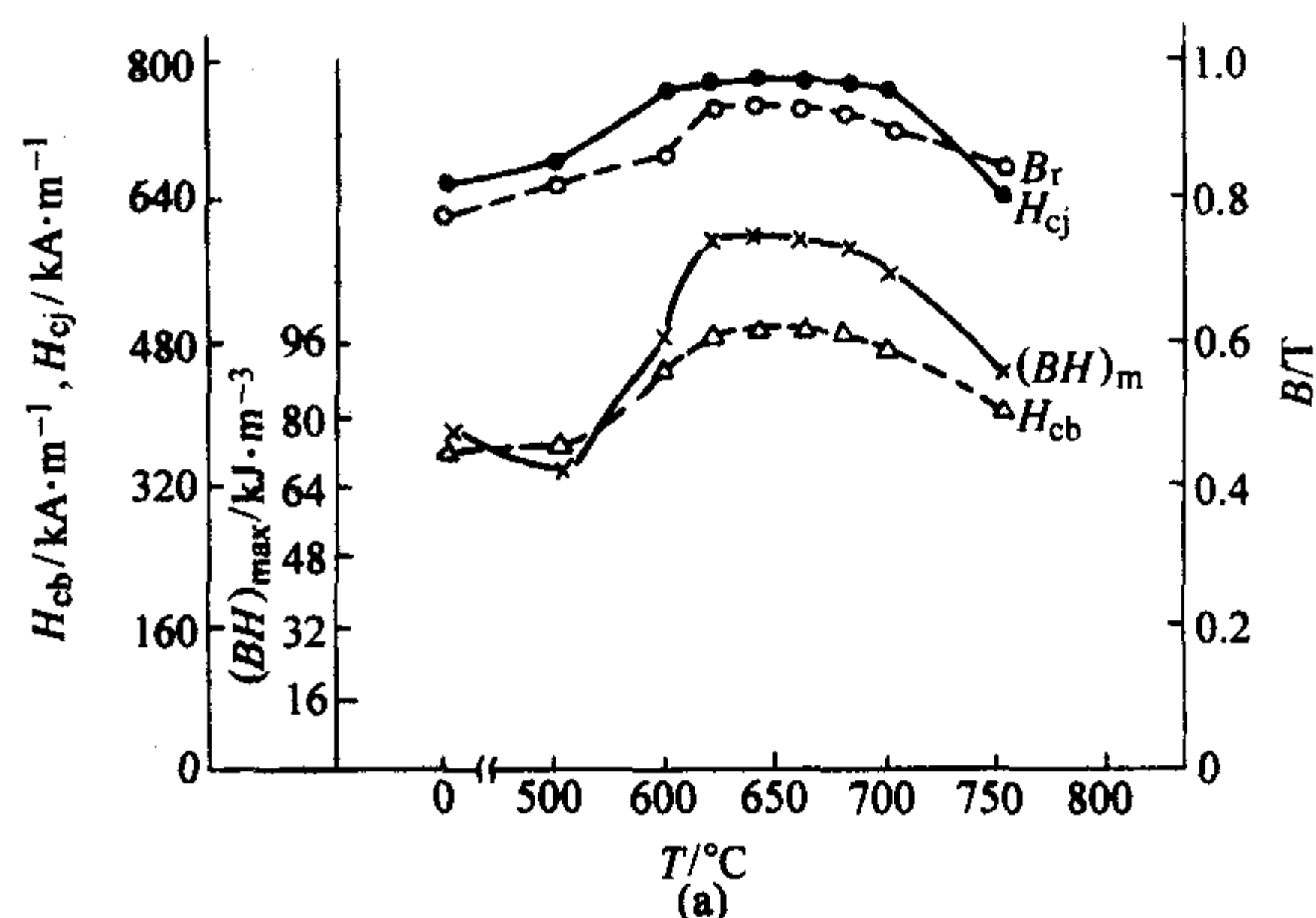


图 12.1-86 Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub>合金快淬薄片的磁性能与热处理温度的关系



$\text{Fe}_{70}\text{B}_8$  合金快淬薄片磁性能的影响。需要说明的是, 图中温度坐标为  $0^\circ\text{C}$  时所示的磁性能表示的是快淬态的磁性能。在  $600\sim 700^\circ\text{C}$  范围内进行晶化处理后, 均可望获得较好的磁性能。但是, 初始快淬态性能不同的合金, 相应的最佳热处理温度有一定差异。初始晶化程度较高的合金 (图 12.1-86a), 最佳晶化温度较低, 初始晶化程度较低的合金 (图 12.1-86b), 相应的晶化温度则向较高的温度偏动。

$\text{Nd-Fe-B}$  快淬薄片细小的晶粒周围被富 Nd 相包围, 晶界相的数量取决于合金中稀土元素的含量, 稀土元素含量较低时几乎没有晶界相。与烧结  $\text{Nd-Fe-B}$  永磁体的矫顽力机制不同, 一般认为, 这种  $\text{Nd-Fe-B}$  快淬薄片的矫顽力起源于晶界对畴壁的钉扎。发现当晶界面积与晶粒体积之比达到最大值时,  $\text{Nd-Fe-B}$  快淬薄片可获得最高的矫顽力。

熔体快淬法还可用来制备  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  薄片, 供制备各向同性  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  磁粉使用, 也可用来制备双相纳米复合永磁体

用薄片。

目前, 快淬各向同性  $\text{Nd-Fe-B}$  快淬磁粉的生产基本由两大公司所控制。一个是国际麦格昆磁公司 (MQI 公司), 另一个是先进磁性材料公司 (AMM 公司)。由于  $\text{Nd-Fe-B}$  黏结永磁材料需求的不断增长, 各向同性  $\text{Nd-Fe-B}$  快淬磁粉的发展十分迅速, 产量逐年增长, 自 1990 年以来, 平均年增长率超过 20%。2001 年两大公司共生产这类磁粉达 4 500 t 左右, 预计 2004 年产量有望达到 7 000 t 的水平。表 12.1-28 列举了国际麦格昆磁公司目前生产的 10 个牌号磁粉的磁性能。其中, MQP-A 和 MQP-C 为高矫顽力磁粉; MQP-C 中添加了 Co, 具有较低的  $B_r$  温度系数。MQP-B 和 MQP-D 磁粉具有较高的  $B_r$  和较低的  $H_{cj}$ , 适用于比较难于充磁的元件。MQP-B<sup>+</sup> 磁粉是在 MQP-B 基础上开发出的新产品, 比 MQP-B 磁粉具有更高的磁性能。在所列出的牌号中还有个别牌号的磁粉应属于双相纳米复合磁粉。

表 12.1-28 麦格昆磁公司制备的  $\text{Nd-Fe-B}$  磁粉的牌号及磁性能

| 磁性能  | 磁粉牌号        |           |                    |             |           |           |           |           |           |           |                         |
|--|-------------|-----------|--------------------|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------------------|
|  | MQP-A       | MQP-BO    | MQP-B <sup>+</sup> | MQP-C       | MQP-D     | MQP-O     | MQP15-7   | MQP13-9   | MQP16-7   | MQP14-12  | MQP-S11-9<br>球状雾化<br>制粉 |
| 剩余磁感应强度 $B_r/\text{mT}$  | 780/820     | 860/895   | 895/915            | 780/820     | 855/885   | 785/820   | 900/930   | 790/820   | 860/1 000 | 825/850   | 730/760                 |
| 磁能积 $(BH)_{\text{max}}/\text{kA}\cdot\text{m}^{-3}$                | 97/111      | 111/120   | 126/134            | 99/111      | 115/127   | 100/111   | 115/123   | 97/105    | 124/140   | 107/120   | 80/82                   |
| 内禀矫顽力 $H_{cj}/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$                         | 1 030/1 350 | 640/800   | 716/836            | 1 190/1 430 | 710/920   | 875/1 100 | 510/640   | 640/800   | 520/600   | 940/1 050 | 670/750                 |
| 矫顽力 $H_{cj}/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$                           | 485/550     | 495/565   | 500/575            | 495/550     | 475/575   | 495/555   | 400/480   | 430/510   | 430/490   | 520/580   | 440/500                 |
| 剩磁温度系数 $\alpha_{B_r}/10^{-2}\text{K}^{-1}$                         | -0.12       | -0.11     | -0.11              | -0.07       | -0.08     | -0.13     | -0.11     | -0.12     | -0.08     | -0.13     | -0.13                   |
| 内禀矫顽力温度系数 $\alpha_{H_{cj}}/10^{-2}\text{K}^{-1}$                   | -0.4        | -0.4      | -0.4               | -0.4        | -0.4      | -0.4      | -0.4      | -0.4      | -0.52     | -0.36     | -0.4                    |
| 居里温度 $T_c/^\circ\text{C}$  | 305         | 360       | 360                | 470         | 470       | 305       | 325       | 305       | 345       | 306       | 305                     |
| 磁化后使 $B_r$ 大于 95% (最小)<br>的外加磁化场 $H_a/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ | > 2 000     | > 1 600   | > 1 600            | > 2 000     | > 1 600   | > 1 600   | > 1 600   | > 1 600   | > 1 600   | > 2 000   | > 1 600                 |
| 最高工作温度/ $^\circ\text{C}$   | 130 ~ 160   | 120 ~ 160 | 120 ~ 160          | 125 ~ 160   | 130 ~ 160 | 150 ~ 170 | 110 ~ 150 | 120 ~ 160 | 110 ~ 150 | 150 ~ 180 | 150 ~ 180               |
| 最高工艺温度<br>(空气中 1 h) / $^\circ\text{C}$                             | 200         | 200       | 200                | 200         | 250       | 300       | 200       | 300       | 200       | 300       | 320                     |
| 密度 $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$                              | 7.6         | 7.64      | 7.64               | 7.72        | 7.72      | 7.61      | 7.63      | 7.56      | 7.61      | 7.62      | 7.41                    |
| 松装密度 $\rho_s/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$                          | 2.7         | 2.7       | 2.7                | 2.7         | 2.7       | 2.7       | 2.7       | 2.7       | 2.7 ~ 2.8 | 2.7 ~ 2.8 | 3.6 ~ 4.2               |

注: 1. 对于 MQP 磁粉颗粒尺寸分布, 大于 40 目 ( $240\mu\text{m}$ )  $< 0.1\%$  (质量分数); 大于 60 目 ( $230\mu\text{m}$ )  $< 25\%$ ; 大于 270 目 ( $53\mu\text{m}$ )  $< 12\%$ ; 中位值  $d_{50}$  为  $150\mu\text{m}$ 。

2. 对于 MQP-S-11-9 球状雾化制粉的颗粒尺寸分布, 大于  $115\mu\text{m}$   $< 0.1\%$ ; 中位值  $d_{50}$  为  $35\sim 55\mu\text{m}$ ; 范围为:  $10\sim 30\mu\text{m}$ 。

### 3.3.3 HDDR 法

HDDR 法是一种在氢气气氛中热处理来制备黏结稀土铁系永磁材料用磁粉的方法。它包括氢化 (hydrogen) - 歧化 (disproportionation) - 脱氢 (desorption) - 再化合 (recombination) 四个阶段, 因此简称 HDDR 法。HDDR 法的基础是氢致使稀土铁化合物产生歧化分解和稀土元素可逆放氢, 通过上述相变使晶粒细化, 从而使磁粉获得较佳的磁性能。图 12.1-87 示出了制备各向同性  $\text{Nd-Fe-B}$  磁粉的 HDDR 工艺。这一工艺过程可描述如下:

1) 将经过均匀化处理后的块状  $\text{Nd-Fe-B}$  铸造合金置于不锈钢容器中, 抽真空至  $10^{-2}\text{Pa}$ , 然后通入氢气至  $10^5\text{Pa}$

左右。

2) 缓慢升温加热, 合金吸氢形成氢化物, 并产生 HD (氢破碎) 反应。

3) 将温度加热到  $750\sim 900^\circ\text{C}$ , 保持一定时间, 使其产生并完成歧化反应, 生成细小的歧化物, 即:  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} \pm (2 \pm x)\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NdH}_{2+x} + 12\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$ 。

4) 抽真空到  $2\sim 10\text{Pa}$ , 在  $750\sim 900^\circ\text{C}$  之间保持一定时间, 完成歧化物中  $\text{NdH}_{2+x}$  的脱氢反应。

5) 在上述温度下, 通过形核长大, 再化合形成新的尺寸约为  $300\text{nm}$  的  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相, 即:  $2\text{NdH}_{2+x} + 12\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{B} \rightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + (2 \pm x)\text{H}_2 \uparrow$ 。



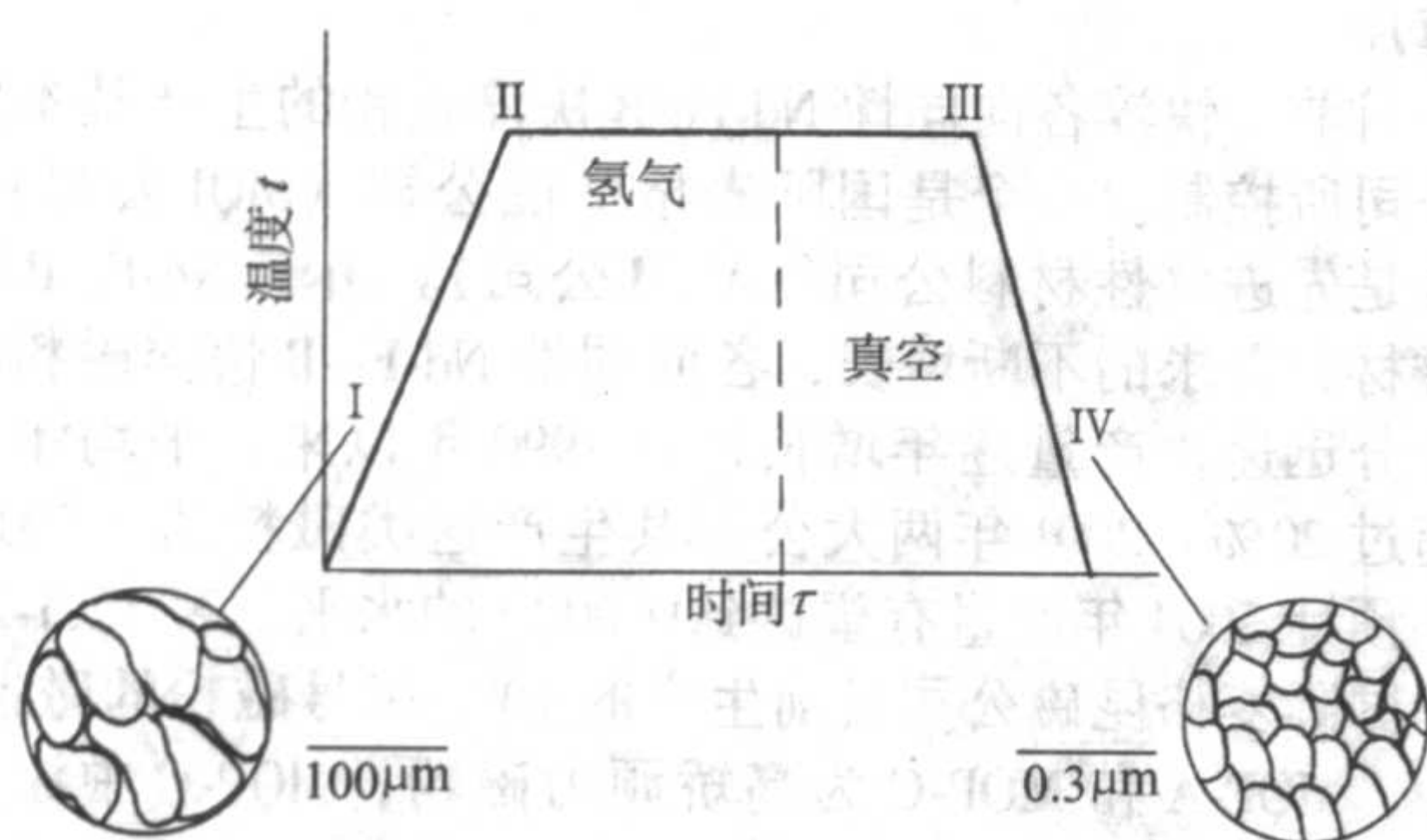


图 12.1-87 HDDR 处理工艺流程

这种 HDDR 过程中的组织变化示于图 12.1-88。

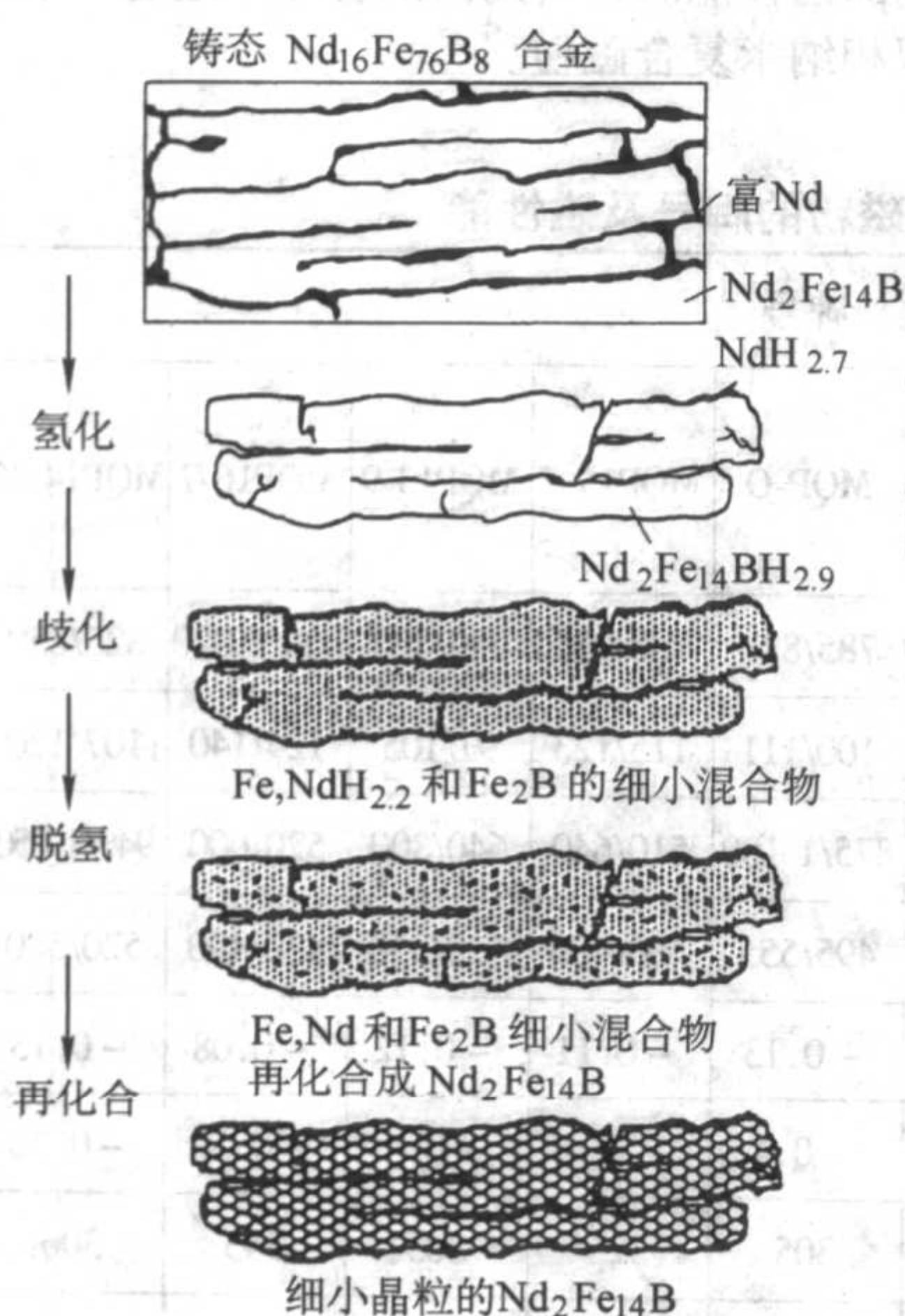


图 12.1-88 HDDR 处理过程中 Nd-Fe-B 合金组织结构变化的原理

HDDR 处理的工艺参数,尤其是歧化温度和时间以及再化合处理的温度和时间对最终磁粉的磁性能都会产生显著影响。一般说来,歧化时间与合金成分和歧化温度有关。合金成分越接近  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  四方相的成分,歧化温度越低,则完成歧化过程所需要的时间越长。对于一定成分的合金经歧化后再化合处理的工艺应选择适当,温度过高或时间过长都会导致 HDDR 磁粉的矫顽力  $H_{\text{cj}}$  的降低。图 12.1-89 示出了  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  合金在  $815^\circ\text{C}$  歧化处理不同时间,并于  $815^\circ\text{C}$  真空再化合处理 2 h 后磁粉的退磁曲线。可见,随着歧化时间的增加,磁粉的永磁性能  $B_r$ 、 $H_{\text{cj}}$  和  $(BH)_{\text{max}}$  都逐步得到改善。表 12.1-29 给出了用 HDDR 法制备的各向同性 Nd-Fe-B 磁粉的磁性能。与熔体快淬法制备的 Nd-Fe-B 磁粉相比,用 HDDR 法制备的这种磁粉的磁性能似显得稍低。

用上述的 HDDR 法制备的 Nd-Fe-B 磁粉是一种具有多晶体的粉末颗粒,由于细小的晶粒并不存在晶体取向,因此粉末是各向同性的。为了使粉末颗粒具有各向异性,必须使其内部的细小晶粒形成晶体织构。近年来,用 HDDR 法制备各向异性 Nd-Fe-B 磁粉的技术取得了很大进展,小批量生产这种磁粉的技术已经解决,只是大规模生产还存在某些技术难题。

在研究合金元素对用 HDDR 法制备的 Nd-Fe-B 磁粉的影响时发现,添加某些合金元素有利于 Nd-Fe-B 磁粉各向异性

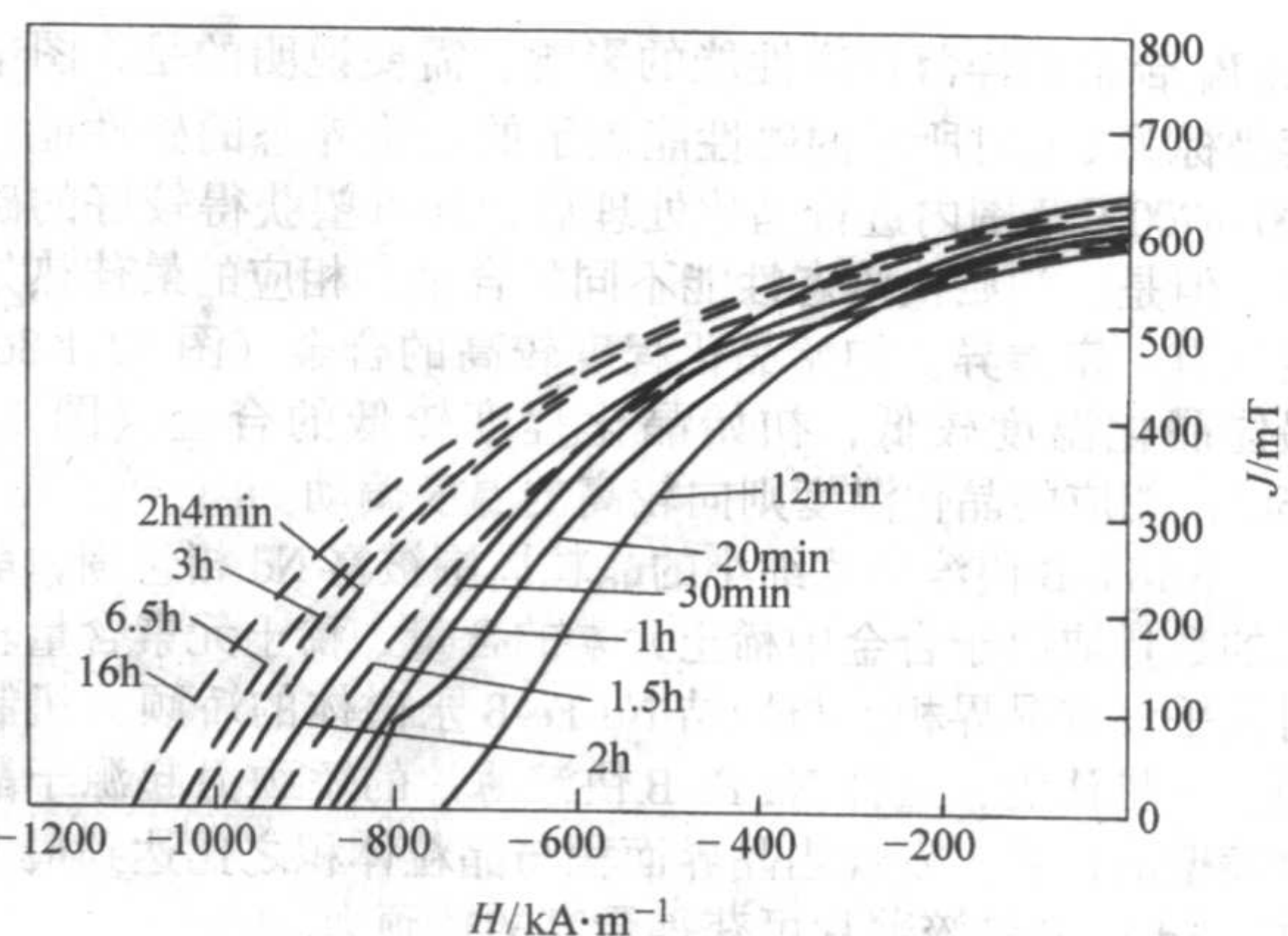
图 12.1-89  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  合金铸锭在  $815^\circ\text{C}$  歧化不同时间并于  $815^\circ\text{C}$  真空再化合处理后 HDDR 磁粉的磁性能与歧化时间的关系

表 12.1-29 三菱公司 HDDR 法制备各向同性 Nd-Fe-B 磁粉的磁性能

| 产品名称  | $B_r/\text{T}$ | $H_{\text{cj}}/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ | $(BH)_{\text{max}}/\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ | 温度系数/ $10^{-2}\text{K}^{-1}$ |                          |
|-------|----------------|---|---|------------------------------|--------------------------|
|       |                |   |   | $\alpha_{B_r}$               | $\alpha_{H_{\text{cj}}}$ |
| HMP-1 | 0.73           | 1 000                                       | 84  | -0.13                        | -0.57                    |
| HMP-2 | 0.70           | 1 080                                       | 78  | -0.17                        | -0.65                    |

的形成,并认为 Zr、Ga、Nb、Hf 是使这种磁粉形成各向异性最为有效的添加元素。因此,一度把添加某些合金元素看成是使 HDDR 磁粉产生各向异性的先决条件。然而,大量的事实表明,Nd-Fe-B 磁粉各向异性的形成与添加合金元素无关,而是与在 HDDR 处理过程中氢气压力、相变速度和相变程度有关。通过对上述传统 HDDR 法的改进,采用一些新工艺完全可以制备出各向异性 Nd-Fe-B 磁粉。其中,日本爱知制钢公司采用 d-HDDR 工艺制备的高性能各向异性 Nd-Fe-B 磁粉最高性能可达  $B_r = 1.38\text{ T}$ ,  $H_{\text{cj}} = 1\,122\text{ kA/m}$ ,  $(BH)_{\text{max}} = 342\text{ kJ/m}^3$ 。显然,其磁性能远优于熔体快淬法或 HDDR 法制备的各向同性磁粉。下面对 d-HDDR 工艺作一简要介绍。

图 12.1-90 示出了 d-HDDR 工艺示意图。d-HDDR 这一工艺的要点在于控制歧化反应的氢气分压。d-HDDR 工艺由四步,或四个阶段组成。第一阶段是在  $0.1\text{ MPa}$  的氢气压力下,于低温 ( $100\sim 200^\circ\text{C}$ ) 生成  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$  氢化物。第二阶段则是在  $0.01\sim 0.25\text{ MPa}$  的氢气压力下于  $820^\circ\text{C}$  进行歧化反应。此时  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相歧化为三个相,即  $\text{NdH}_2 + \alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$ 。此阶段的氢气压力对  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  磁粉各向异性的形成具有至关重要的作用。第三阶段是通过抽真空将氢气压力降低到  $1.0\sim 5.0\text{ kPa}$  的范围,于  $820^\circ\text{C}$  进行脱氢,相对较高的氢气压力是为了降低脱气速度,这对  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  磁粉各向异性的形成也起着重要作用。而第四阶段是抽真空到  $10^{-2}\text{ Pa}$  以下,

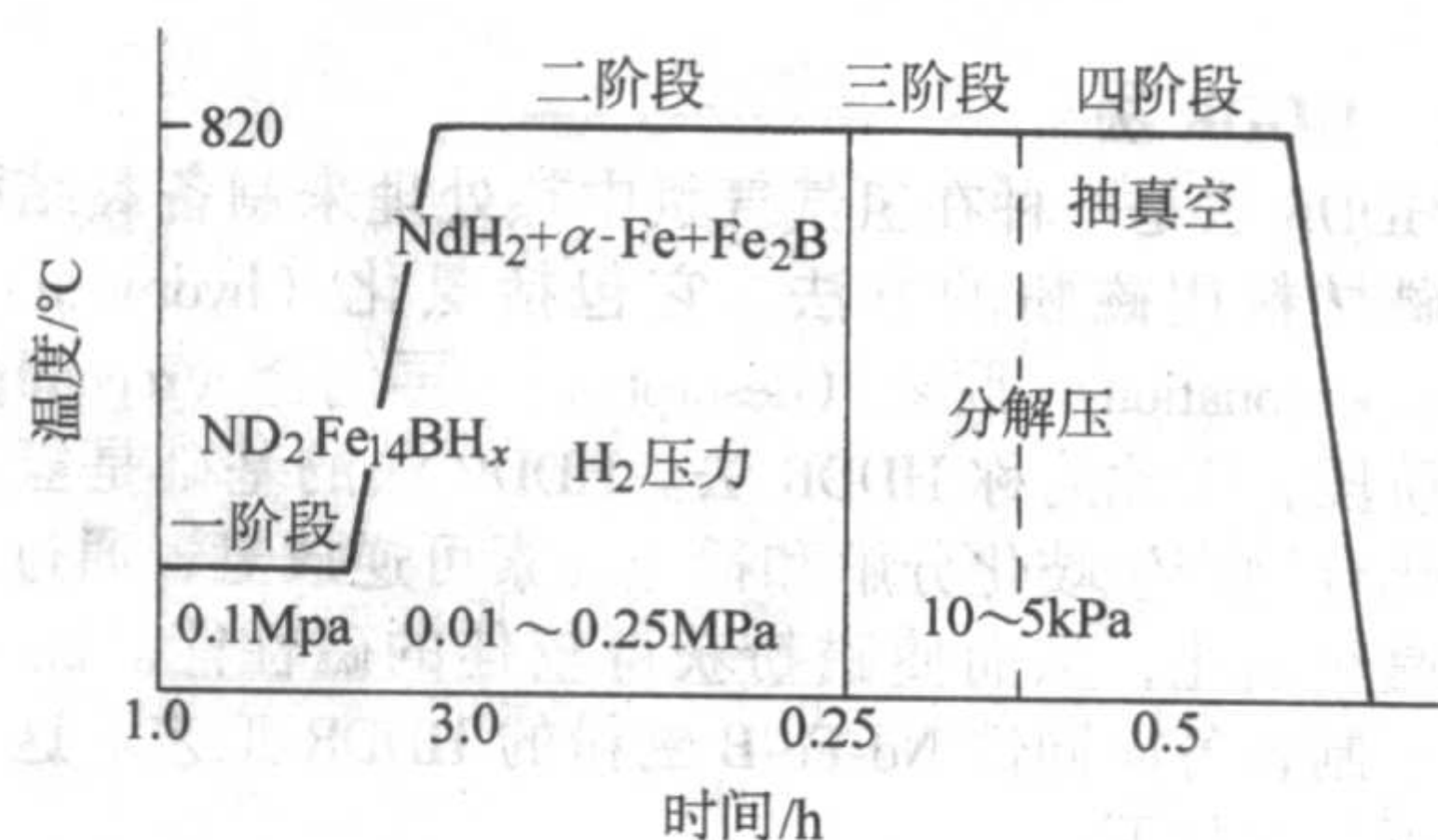


图 12.1-90 d-HDDR 工艺原理



在 820℃ 使之再化合, 形成  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相。此时便可获得各向异性的 Nd-Fe-B 磁粉。

在三元 Nd-Fe-B 合金中添加某些合金元素可以使各向异性磁粉的磁性能得以改善。添加少量的 Ga 可有效地提高矫顽力  $H_{\text{cj}}$ , 添加少量的 Nb 可使其  $B_r$  有所提高。图 12.1-91 示出了第二阶段处理时氢气压力对  $\text{Nd}_{12.5}\text{Fe}_{81.3}\text{B}_{6.2}$  和  $\text{Nd}_{12.5}\text{Fe}_{80.8}\text{Ga}_{0.3}\text{Nb}_{0.2}\text{B}_{6.2}$  两种成分的各向异性磁粉磁性能的影响。可见, 在 0.03 MPa 的氢气压力下, 含 0.3% Ga 和 0.2% Nb (摩尔分数) 的磁粉可以使最大磁能积  $(BH)_{\text{max}}$  从 238  $\text{kJ/m}^3$  提高到 334  $\text{kJ/m}^3$ , 但是, 获得最佳  $B_r$  和  $(BH)_{\text{max}}$  的氢气压力也由三元合金磁粉的 0.02 MPa 提高到 0.03 MPa, 而且氢气压力范围变宽。添加 Nb 可以提高  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相的稳定性, 降低歧化反应热, 添加 Ga 可阻碍歧化反应速度。这应当是造成获得最佳磁性能所需要的氢气压力随合金成分而改变的原因。

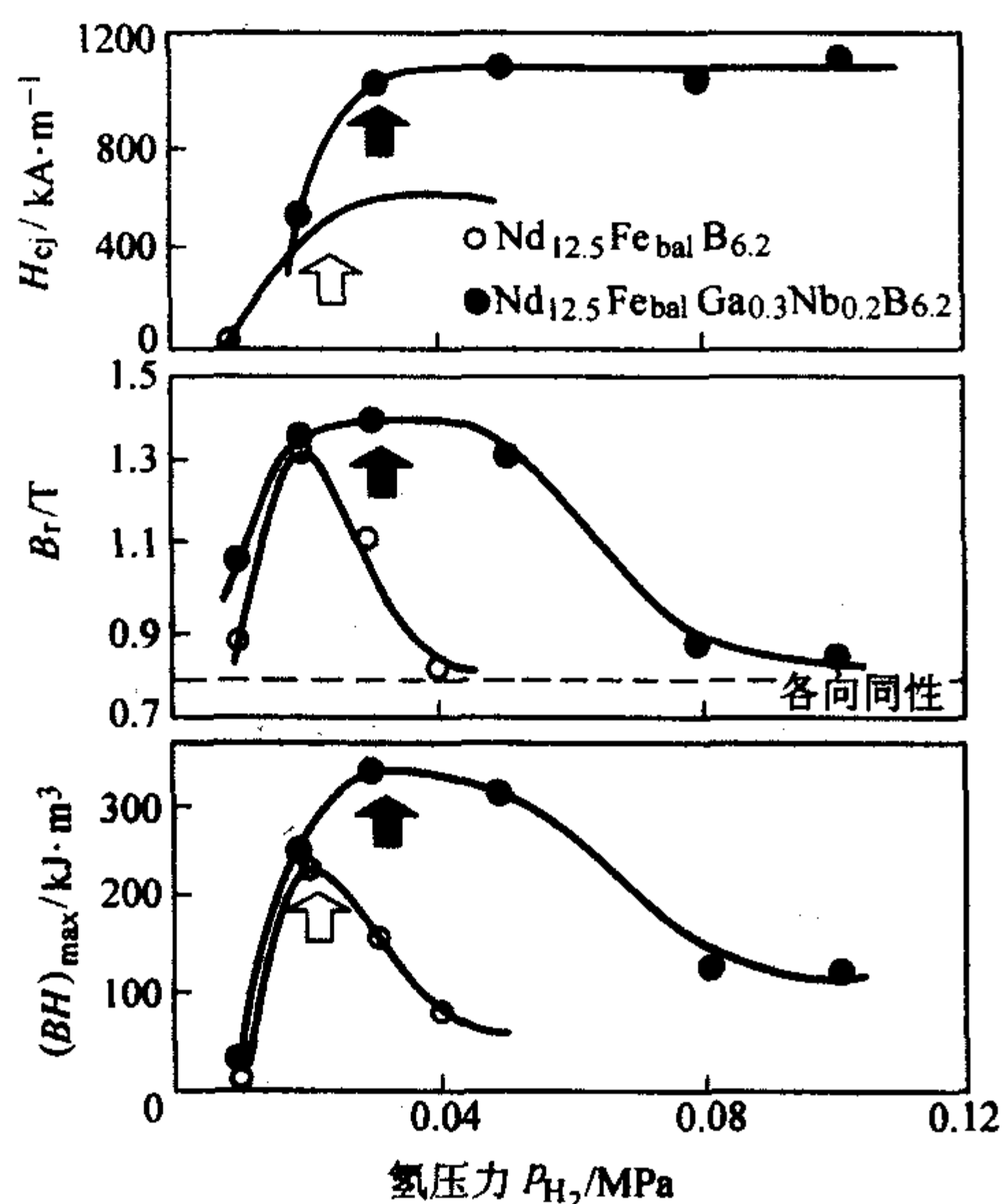


图 12.1-91 第二阶段氢气压力对  $\text{Nd}_{12.5}\text{Fe}_{81.3}\text{B}_{6.2}$  和  $\text{Nd}_{12.5}\text{Fe}_{80.8}\text{Ga}_{0.3}\text{Nb}_{0.2}\text{B}_{6.2}$  各向异性磁粉磁性能的影响

在含 Co 的  $\text{Nd}_{12.5}\text{Fe}_{80.5-x}\text{Co}_x\text{Ga}_{1.0}\text{B}_{6.0}$  合金中获得最佳磁性能所需要的第二阶段氢气压力随 Co 含量的增加而提高。当 Co 含量为  $x = 10\%$  (摩尔分数) 时, 所需要的氢气压力为 0.01 MPa; 当 Co 含量提高到 20% 时, 所需要的氢气压力则提高到 0.08 MPa; 当 Co 含量提高到  $x = 30\%$  时, 氢气压力需要提高到 0.25 MPa。导致最佳氢气压力改变的原因在于添加 Co 改变了相变激活能和相变速度。

综上所述可知, 采用 d-HDDR 工艺制备各向异性 Nd-Fe-B 磁粉时, 必须依据合金成分的不同, 对第二阶段亦即歧化反应阶段的氢气压力作出适当的调整。

用 HDDR 工艺制备的磁粉, 其显微组织与烧结 Nd-Fe-B 永磁体相比, 除  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  晶粒更为细小之外, 晶界相特征也存在较大差异。在接近  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  化学计量成分的 HDDR 磁粉中, 几乎观察不到晶界有第二相存在, 其晶界十分“干净”。在 Nd 含量比较高的 HDDR 磁粉中, 则出现富 Nd 相, 富 Nd 相通常均匀地分布在由数十个细小晶粒组成的晶粒团周围或晶粒团内部晶粒间的角隅处。目前, 关于富 Nd 相对 HDDR 磁粉矫顽力的作用看法尚不一致。晶粒团周围富 Nd 相的存在及其分布有利于矫顽力提高的看法认为, HDDR 磁粉的矫顽力是由形核场和钉扎场共同控制的, 钉扎中心主要是晶粒团周围的富 Nd 相, 形核中心既可为晶粒团边界的富 Nd 相, 也可为晶粒团内部细小晶粒间的晶界。而富 Nd 相对矫顽力没有重要贡献的看法则认为, HDDR 磁粉的矫顽力取

决于形核场的大小, 干净和细小的晶粒可大大降低形核的机率, 从而获得高的矫顽力。

日本爱知制钢公司用 d-HDDR 工艺制备的各向异性 Nd-Fe-B 磁粉称为 MAGFINE 磁粉, 该公司目前提供的这类磁粉的牌号及其磁性能示于表 12.1-30。

表 12.1-30 MAGFINE 磁粉的磁性能

| 牌号     | 磁性能            |   |   |
|--------|----------------|---|---|
|        | $B_r/\text{T}$ | $H_{\text{cj}}/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ | $(BH)_{\text{max}}/\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ |
| MFP 12 | 1.35           | 1 035                                       | 310   |
| MFP 13 | 1.31           | 1 114                                       | 310   |
| MFP 18 | 1.2            | 1 512                                       | 263   |

### 3.4 商用黏结稀土永磁材料

黏结稀土永磁材料的磁性能首先取决于所用的磁粉, 另外也与所使用黏结剂的种类和数量以及成形方法有关。与所使用磁粉的磁性能相比, 黏结永磁体的矫顽力  $H_{\text{cj}}$  基本保持不变, 而其  $B_r$  和  $(BH)_{\text{max}}$  则有较大程度的下降。黏结永磁体的剩磁  $B_r$  可表示为

$$B_r = (1 - w) \frac{d}{d_0} f B_r(p) \quad (12.1-27)$$

式中,  $w$  为黏结剂和添加剂的体积分数;  $\frac{d}{d_0}$  为黏结永磁体的相对密度;  $f$  为取向因子;  $B_r(p)$  为磁粉的剩磁。

取向因子  $f$  对于各向同性黏结永磁体而言,  $f = 0.5$ ; 对于各向异性黏结永磁体而言,  $f$  可在 0.5 ~ 1.0 范围内变化。其数值大小与磁粉的尺寸、形状、取向场强度、成形方法等诸多因素有关。至于相对密度  $d/d_0$ ,  $d_0$  是黏结永磁体的理论密度,  $d_0 = d_0' (1 - w) + w d_0''$ , 其中  $d_0'$  是磁粉的理论密度,  $d_0''$  是黏结剂和添加剂的理论密度;  $d$  则是黏结永磁体的实际密度, 除与  $d_0$  有关之外, 主要决定于成形时的压力, 随压力的增加而提高。因此在制作黏结永磁体时, 应选用足够的压力。考虑到  $(1 - w)$ ,  $d/d_0$ ,  $f$  值均小于 1, 因此有  $B_r \leq B_r(p)$ 。这些因素在引起黏结永磁体  $B_r$  降低的同时, 还会导致  $(BH)_{\text{max}}$  的明显下降。

这里所说的商用黏结稀土永磁材料主要是指目前工业上广泛使用的黏结稀土永磁材料。按其所用磁粉的不同分为稀土钴黏结永磁材料和 Nd-Fe-B 黏结永磁材料两大类。

#### 3.4.1 稀土钴黏结永磁材料及其应用

稀土钴黏结永磁材料是指以  $\text{Ce}(\text{Co}, \text{Ce}, \text{Fe})_5$  磁粉、 $\text{SmCo}_5$  磁粉以及  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_2$  磁粉等制备的黏结永磁材料。与烧结永磁体不同, 目前国家尚未制定有关这种材料的专门标准。根据机械联合会发布的机械行业标准 JB/T 10102—2001 (等同采用国际电工协会 EC 60404—1:2000), Sm-Co 黏结永磁材料的牌号及其磁性能示于表 12.1-31。

表 12.1-31 Sm-Co 黏结永磁材料的牌号及其磁性能 (JB/T 10102—2001)

| 牌号           | 生产方法 | 磁性能 (最小值)       |   |   |   |
|--------------|------|-----------------|---|---|---|
|              |      | $B_r/\text{mT}$ | $H_{\text{cb}}/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ | $H_{\text{cj}}/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ | $(BH)_{\text{max}}/\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ |
| RECo20/60P   | 注射   | 350             | 200   | 600   | 20  |
| RECo 30/80P  | 压制   | 430             | 300   | 800   | 30  |
| RECo 40/60P  | 注射   | 480             | 300   | 600   | 40  |
| RECo 65/70P  |      | 610             | 360   | 700   | 65  |
| RECo 75/55P  |      | 650             | 440   | 550   | 75  |
| RECo 110/75P | 压制   | 780             | 480   | 750   | 110   |



一般说来,与烧结 1:5 型和 2:17 型 Sm-Co 永磁体相比,黏结永磁体的成分往往更接近于其相应化合物的化学计量成分,以获得较高的磁性能。例如,2:17 型 Sm-Co 黏结永磁体所用磁粉的典型成分为  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.08}\text{Fe}_{0.3}\text{Zr}_{0.02})_{8.35}$  和  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.67}\text{Cu}_{0.08}\text{Fe}_{0.22}\text{Zr}_{0.028})_{8.35}$ 。表 12.1-31 中共规定了 6 个牌号的黏结永磁体,但并未提供所用磁粉的有关数据。对于 Ce (Co、Cu、Fe)<sub>5</sub>、SmCo<sub>5</sub> 及 Sm (Co、Cu、Fe、Zr)<sub>2</sub> 磁粉的磁性能可从这三种烧结永磁体的磁性能作参考。选用何种磁粉来制作黏结永磁体,可根据对永磁体磁性能的要求及采用的生产方法来确定。在 6 个牌号的永磁体中,牌号 RE20/60P、RFCo30/80P 为各向同性黏结永磁体,其余为各向异性黏结永磁体。

稀土钴黏结永磁材料主要用于要求可靠性高、永磁体形状较为复杂的一些应用领域,包括各种小型精密电机(如步进电机、无刷电机)小型发电机、钟表转子、定时器转子、传感器、精密仪表、行波管等。

3.4.2 Nd-Fe-B 黏结永磁材料及其应用

Nd-Fe-B 黏结永磁材料可以用熔体快淬磁粉、HDDR 磁粉等各种磁粉来制造。目前工业生产的 Nd-Fe-B 黏结永磁材料主要是由熔体快淬磁粉制备的各向同性永磁体。对于这种黏结永磁材料也来制定相应的国家标准。按照机械行业标准 JB/T 10102—2001,各向同性 Nd-Fe-B 黏结永磁材料的牌号和磁性能示于表 12.1-32。其中共有 10 个牌号的黏结永磁体,7 个牌号的黏结永磁体由注射成形法生产,3 个牌号的黏结永磁体由压制成形法生产。这种各向同性 Nd-Fe-B 黏结永磁体具有较好的磁性能,其  $(BH)_{\text{max}}$  可接近各向异性 SmCo<sub>5</sub> 黏结永磁体的水平。

表 12.1-32 各向同性 Nd-Fe-B 黏结永磁材料的牌号及其磁性能 (摘自 JB/T 10102—2001)

| 牌号           | 生产方法 | 磁性能 (最小值)       |   |   |   |
|--------------|------|-----------------|---|---|---|
|              |      | $B_r/\text{mT}$ | $H_{\text{cb}}/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ | $H_{\text{cj}}/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ | $(BH)_{\text{max}}/\text{kA}\cdot\text{m}^{-3}$ |
| REFeB 28/56P | 注射   | 430             | 270   | 560   | 28  |
| REFeB 33/56P |      | 470             | 290   | 560   | 33  |
| REFeB 26/90P |      | 400             | 270   | 900   | 26  |
| REFeB 30/90P |      | 440             | 280   | 900   | 30  |
| REFeB 40/70P |      | 470             | 320   | 700   | 40  |
| REFeB 45/70P |      | 510             | 350   | 700   | 45  |
| REFeB 50/70P | 压制   | 550             | 380   | 700   | 50  |
| REFeB 63/64P |      | 630             | 360   | 640   | 63  |
| REFeB 53/95P |      | 560             | 350   | 950   | 53  |
| REFeB 82/68P |      | 700             | 500   | 680   | 82  |

前面已经指出,各向同性 Nd-Fe-B 磁粉已有专门的厂家提供,因此对于制备这种黏结永磁体的生产厂家来说,无需专门制备磁粉,可以根据需要从磁粉生产厂家选购性能符合要求的磁粉。表 12.1-33 列举了几种商用快淬磁粉和 HDDR 磁粉以及由这些磁粉制备的相应黏结永磁体的磁性能。

目前,各向异性 Nd-Fe-B 黏结永磁材料已经进入市场,不过所占市场份额很小。尽管市场需求日益增加,但却难以提供足够的各向异性 Nd-Fe-B 磁粉。用商用 d-HDDR 磁粉(见

表 12.1-33 Nd-Fe-B 磁粉及相应各向同性黏结永磁体的磁性能

| 粉末牌号 |                         | 粉末             |   | 压制成形           |   | 注射成形           |   | $H_{\text{cj}}/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ | $\alpha_{\text{Br}}/10^{-2}\text{K}^{-1}$ | $\alpha_{\text{Hcj}}/10^{-2}\text{K}^{-1}$ |
|------|-------------------------|----------------|---|----------------|---|----------------|---|---|---|--|
|      |                         | $B_r/\text{T}$ | $(BH)_{\text{max}}/\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ | $B_r/\text{T}$ | $(BH)_{\text{max}}/\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ | $B_r/\text{T}$ | $(BH)_{\text{max}}/\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ |   | 25 ~ 100℃                                 | 25 ~ 100℃                                  |
| MQP  | 12-15 (A)               | 0.76           | 96  | 0.62           | 68  | 0.48           | 40  | 1 200                                       | -0.12                                     | -0.40                                      |
|      | 12-17 (C)               | 0.75           | 92  | 0.62           | 68  | 0.48           | 40  | 1 360                                       | -0.07                                     | -0.40                                      |
|      | 13-14                   | 0.78           | 100   | 0.64           | 72  | 0.50           | 44  | 1 120                                       | -0.12                                     | -0.40                                      |
|      | 14-10 (B <sup>+</sup> ) | 0.85           | 112   | 0.69           | 80  | 0.52           | 46  | 800   | -0.11                                     | -0.40                                      |
|      | 13-9 (B)                | 0.82           | 104   | 0.68           | 76  | 0.52           | 46  | 720   | -0.11                                     | -0.40                                      |
|      | 13-10 (D)               | 0.82           | 107   | 0.68           | 76  | 0.52           | 46  | 800   | -0.07                                     | -0.40                                      |
|      | 11-9                    | 0.76           | 88  | 0.62           | 68  | 0.48           | 40  | 720   | -0.12                                     | -0.40                                      |
| HMP  | 1                       | 0.73           | 84  | 0.60           | 60  | —              | —   | 1 000                                       | -0.13                                     | -0.57                                      |
|      | 2                       | 0.70           | 78  | 0.56           | 53  | —              | —   | 1 080                                       | -0.17                                     | -0.67                                      |

表 12.1-30),以环氧树脂作黏结剂压制成形以及采用注射成形制备的几种牌号的黏结永磁体具有相当高的磁性能(见表 12.1-34)。其中,标准级的 MF20 黏结永磁体  $(BH)_{\text{max}}$  达 144 ~ 160  $\text{kJ}/\text{m}^3$ ,比各向同性 Nd-Fe-B 黏结永磁体高 1 倍。牌号为

MF25 的黏结永磁体磁性能更为优异,  $B_r = 1.08\text{ T}$ ,  $H_{\text{cj}} = 1\,120\text{ kA}/\text{m}$ ,  $(BH)_{\text{max}}$  高达 200  $\text{kJ}/\text{m}^3$ ,可在  $< 120^\circ\text{C}$  的环境下工作。MF21H 则具有更高的矫顽力,工作温度可以达到约  $150^\circ\text{C}$ 。

表 12.1-34 压制成形与注射成形各向异性 Nd-Fe-B 黏结永磁材料的牌号与磁性能

| 材料级别 |     | 牌号    | 使用温度/℃  | 磁性能            |   |   |
|------|-----|-------|---------|----------------|---|---|
|      |     |       |         | $B_r/\text{T}$ | $H_{\text{cj}}/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ | $(BH)_{\text{max}}/\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ |
| 压制成形 | 标准  | MF20  | $< 80$  | 0.9 ~ 0.98     | 880 ~ 1 040                                 | 144 ~ 160                                       |
|      |     | MF19E | $< 100$ | 0.87 ~ 0.93    | 880 ~ 1 120                                 | 128 ~ 152                                       |
|      |     | MF18H | $< 120$ | 0.83 ~ 0.93    | 1 360 ~ 1 520                               | 128 ~ 144                                       |
|      | 高性能 | MF25  | $< 120$ | 1.04 ~ 1.08    | 960 ~ 1 120                                 | 184 ~ 200                                       |
|      |     | MF21H | $< 150$ | 0.93 ~ 1.03    | 1 280 ~ 1 440                               | 152 ~ 168                                       |
| 注射成形 | 标准  | MF15N | $< 120$ | 0.73 ~ 0.81    | 880 ~ 1 040                                 | 104 ~ 120                                       |
|      |     | MF13H | $< 150$ | 0.67 ~ 0.75    | 1 360 ~ 1 520                               | 100 ~ 116                                       |



Nd-Fe-B黏结永磁材料的主要用途是各种类型的微电机转子、汽车的传感器、仪表、制动器以及音响、影像等领域。与Sm-Co黏结永磁材料不同的是,各向同性Nd-Fe-B黏结永磁材料多应用于较为廉价及通用性强的应用领域。表12.1-35示出了1998年全球这类永磁体在各种用途方面的用量及所占份额。可见,约占60%的各向同性Nd-Fe-B黏结永磁体用于计算机及其外围设备,如硬盘驱动器的主轴电机、制动器;软盘驱动器的主轴电机、步进电机等。其次用于办公室自动化的步进电机以及汽车配套与电机方面。

表 12.1-35 1998 年全球 Nd-Fe-B 黏结永磁材料的应用领域

| 用途                         | 用量/t  | 占总量的百分数/% |
|----------------------------|-------|-----------|
| 硬盘驱动器的主轴电机(HDD Spindle)    | 550   | 27.5      |
| 硬盘驱动器的制动器(HDD Latch)       | 16    | 0.8       |
| CD-Room(DVD)               | 350   | 17.5      |
| 软盘驱动器的主轴电机(FDD Spindle)    | 200   | 10.0      |
| 软盘驱动器的步进电机(FDD Stepper)    | 72    | 3.6       |
| 办公室自动化用步进电机(OA,CE Stepper) | 280   | 14.0      |
| 汽车配套与电机(Automotive)        | 260   | 13.0      |
| 其他电机(Misc, Motor)          | 86    | 4.3       |
| 伺服电机(Servo Motor)          | 50    | 2.5       |
| 呼机(Pager)                  | 44    | 2.2       |
| 微型工具(Small Appliance)      | 80    | 4.0       |
| 钟表/手表(Clocks/watches)      | 12    | 0.6       |
| 总计                         | 2 000 | 100       |

各向异性Nd-Fe-B黏结永磁体无疑具有广泛的应用前景。这类黏结永磁体比各向同性永磁体具有更高的磁性能,因此有助于微电机(如主轴电机、步进电机)等器件的进一步小型化及轻量化。用d-HDDR磁粉制备的各向异性黏结永磁体MF25制作直流无刷电机时,其转矩比用MQP-B高1.5倍。因此可以预期,随着这种高性能黏结永磁体的商业化发展,将会使应用领域产生巨大的变化。

### 3.5 新型黏结稀土铁系永磁材料

在20世纪80年代初Nd-Fe-B系永磁材料问世之后,又涌现出一些新型的稀土铁系永磁材料。由于R-Fe二元系中稳定的化合物不多,而且富Fe的R-Fe二元化合物居里温度和磁晶各向异性较低,很难成为实用的永磁材料。受到在R-Fe二元合金中加入B而成功地开发出Nd-Fe-B永磁材料的启发,人们通过添加合金元素的方法制备出了2:17型以及1:12型稀土铁系氮化物永磁材料。另外,从全新的视角出发,将具有很高 $M_s$ 的 $\alpha$ -Fe和具有很高磁晶各向异性的稀土金属化合物有效地复合起来的方法,制备出了双相纳米晶复合永磁材料。

由于稀土铁系氮化物在较高的温度下发生分解,而双相纳米晶复合材料受其晶化温度的限制,因此无法采用烧结工艺来制备永磁体,而只能采用黏结的方法来制备黏结永磁体。

#### 3.5.1 2:17型Sm-Fe-N黏结永磁材料及其应用

(1)  $R_2Fe_{17}N_x$  间隙化合物的晶体结构和内禀磁性能

在R-Fe二元系中, $R_2Fe_{17}$ 化合物是最稳定的,它具有可观的饱和磁化强度,但其居里温度较低,而且在室温以上没

有一种 $R_2Fe_{17}$ 化合物具有易c轴各向异性。 $R_2Fe_{17}$ 化合物在吸收氮气之后并不改变母合金 $R_2Fe_{17}$ 的晶体结构,为菱方和六方两种结构。图12.1-92给出了这两种结构,图中所示的大圆表示稀土原子,中圆表示Fe原子,小圆表示间隙原子晶位,即氮原子可能占据位置。由于诸多原因,氮原子不可能占据所有的间隙原子晶位,只能占据很少的部分,在菱方结构中,间隙原子晶位为9e,在六方结构中,间隙原子晶位为6h。

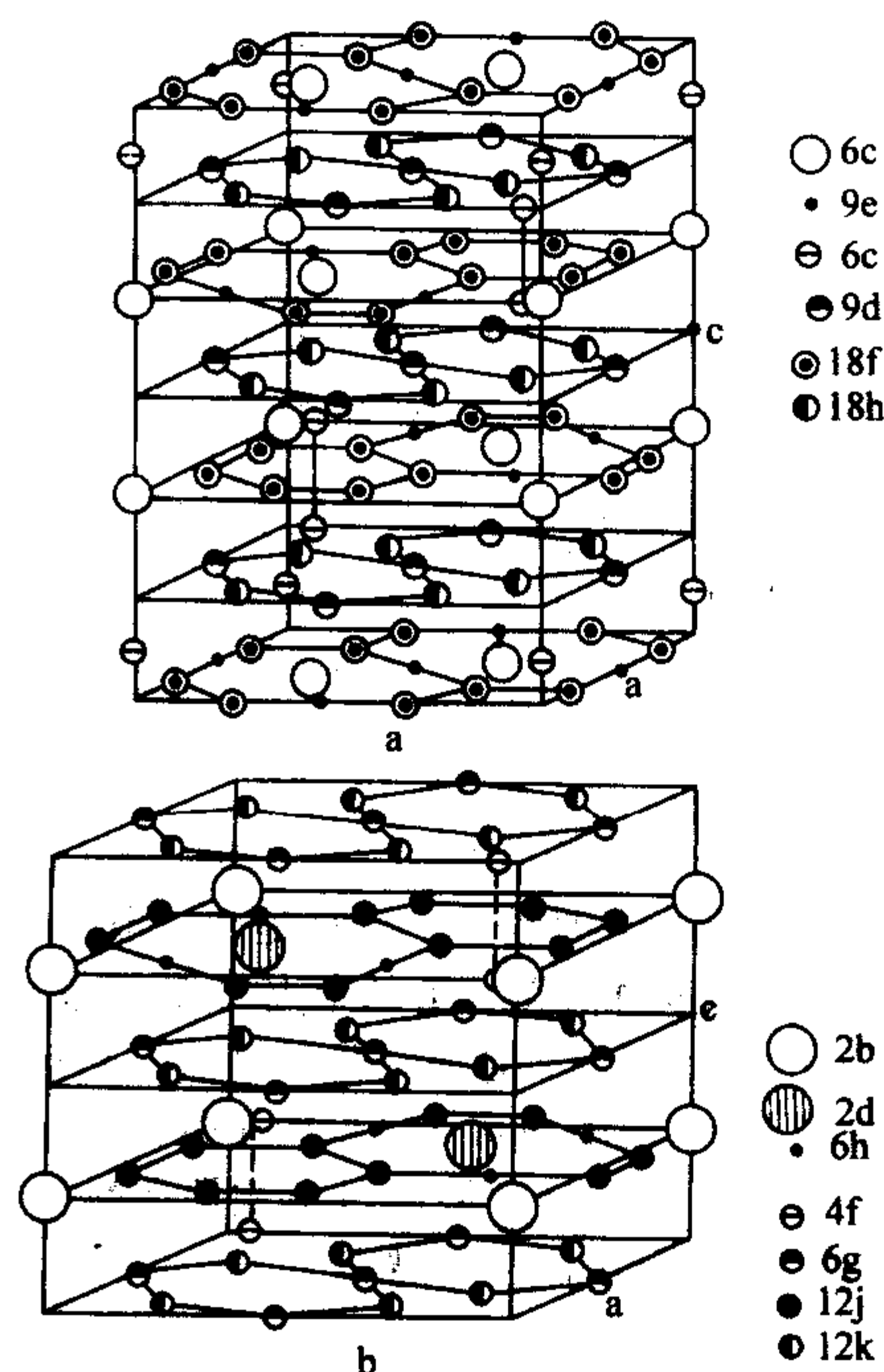


图 12.1-92  $R_2Fe_{17}N_x$  的菱方 (a) 和六方 (b) 结构

由于氮原子占据晶格的间隙位置,因此在 $R_2Fe_{17}$ 化合物吸收氮气,形成新型三元化合物 $R_2Fe_{17}N_x$ 之后,单胞体积约膨胀6%~7%,且使其内禀磁性能发生了明显变化。图12.1-93和图12.1-94分别示出了 $R_2Fe_{17}$ 和 $R_2Fe_{17}N_x$ 两种化合物的居里温度和饱和磁化强度。可以看出,在 $R_2Fe_{17}$ 化合物吸收氮气之后,其居里温度均提高到700 K左右,平均提高了约400 K;其饱和磁化强度也有明显提高。然而,在众多的 $R_2Fe_{17}N_x$ 化合物中,只有当R为Sm时,亦即 $Sm_2Fe_{17}N_x$ 化合物呈现易c轴各向异性,具有足够高的各向异性场,有望获得高矫顽力,成为实用的永磁材料,而其他 $R_2Fe_{17}N_x$ 化合物均为易基面各向异性。

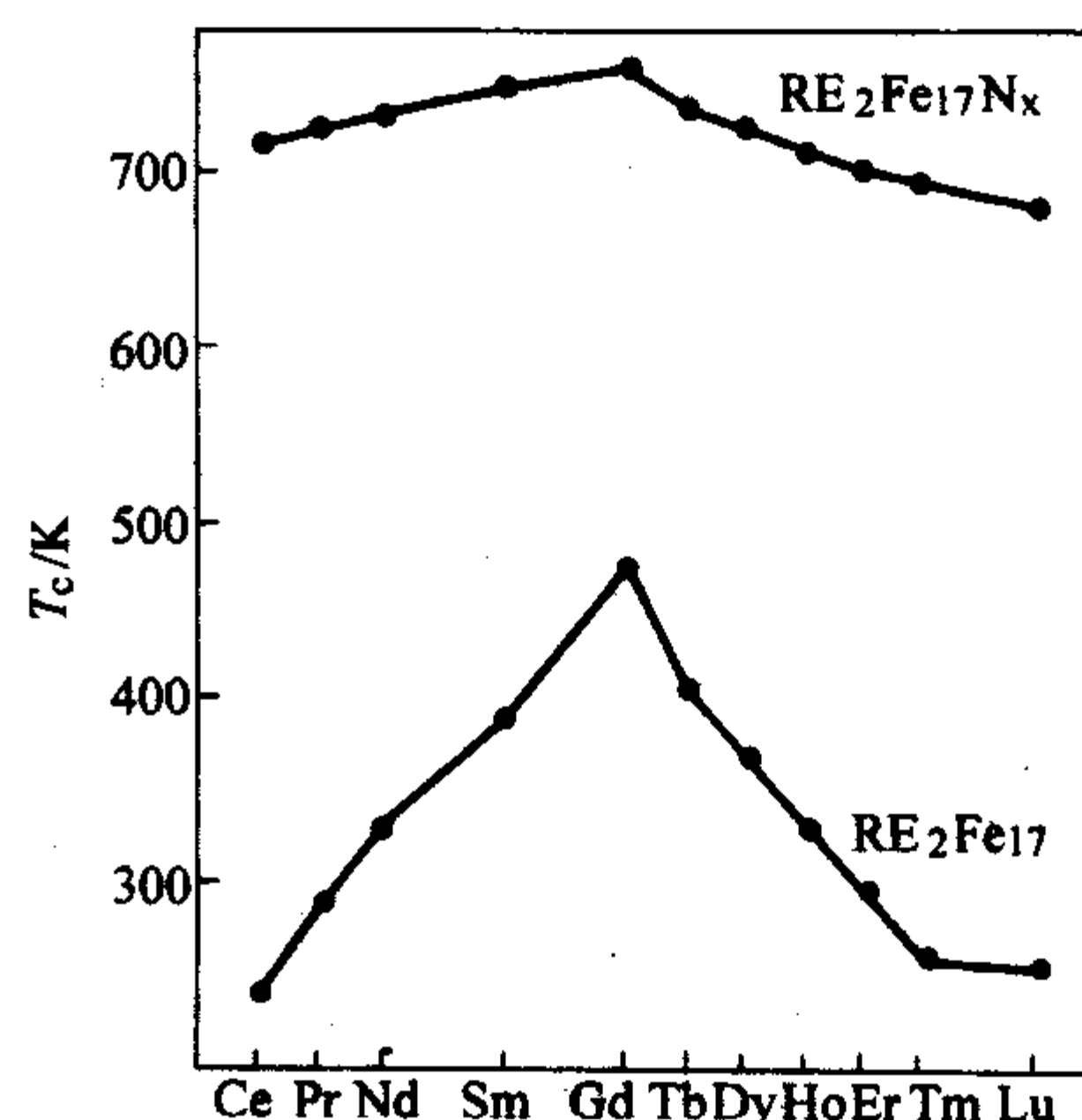
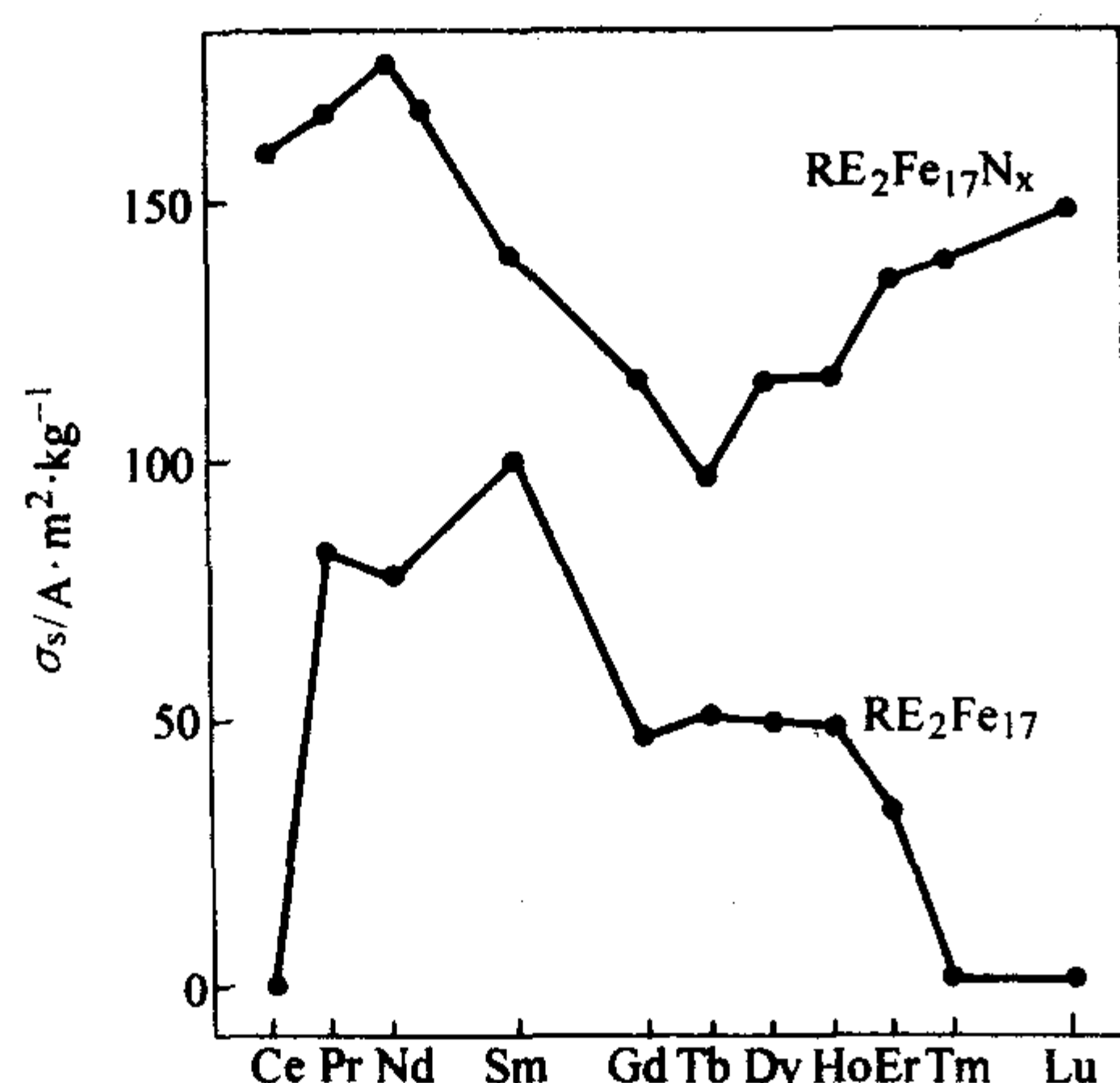
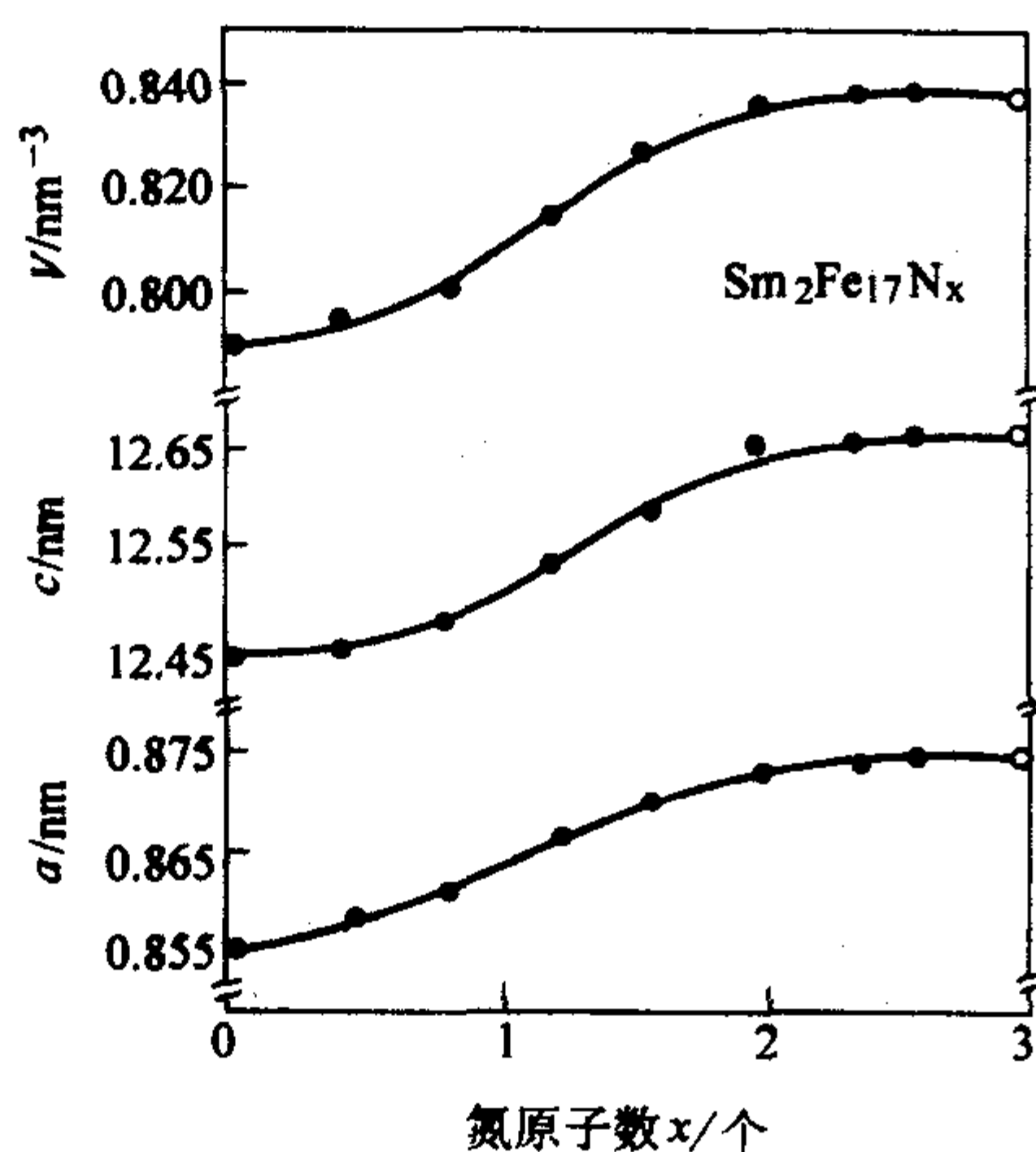


图 12.1-93  $R_2Fe_{17}$  和  $R_2Fe_{17}N_x$  化合物的居里温度



图 12.1-94  $R_2Fe_{17}$  和  $R_2Fe_{17}N_x$  化合物的饱和磁化强度

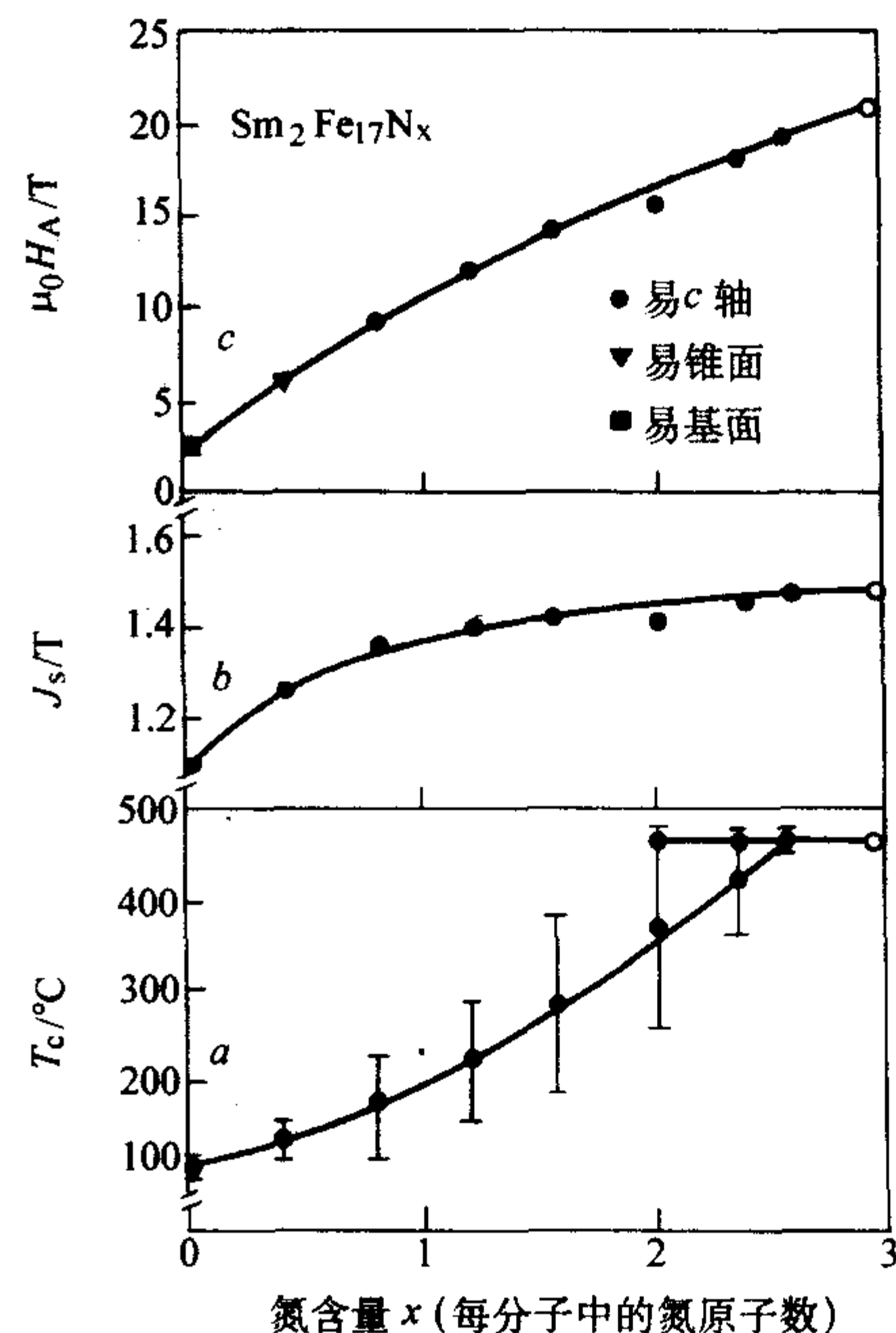
$Sm_2Fe_{17}N_x$  化合物的内禀磁参量与氮含量有关。当  $x=3$  时， $Sm_2Fe_{17}N_x$  化合物具有最高的饱和值、居里温度和各向异性场。当  $x>3$  时，这三个参数均急剧下降。图 12.1-95 示出了这种化合物的点阵常数、单胞体积随氮原子数的变化。图 12.1-96 则示出了  $T_c$ 、 $J_s$  和  $H_A$  随氮原子数的变化。可见，当氮原子数  $x$  从 0 提高到 2.0 以上时， $Sm_2Fe_{17}N_x$  的点阵常数与单胞体积的增加趋于一个稳定值，其中  $T_c$  与单胞体积的增加几乎成线性关系， $J_s$  在氮原子数从 0 增加到 2.0 时增加比较显著，而  $x \geq 2$  时增加趋于缓慢。然而各向异性场  $H_A$  在  $x=0 \sim 3$  的范围内几乎随氮原子数的增加呈线性增加。另外， $Sm_2Fe_{17}N_x$  的分解温度也随氮原子数的增加而提高， $x$  越接近 3，其分解温度也越高。

图 12.1-95  $Sm_2Fe_{17}N_x$  化合物的点阵常数与单胞体积随氮原子数的变化

## (2) $Sm_2Fe_{17}N_x$ 化合物磁粉的制备

制备  $Sm_2Fe_{17}N_x$  化合物粉末首先可以采用熔体快淬法、机械合金化法、HDDR 法和传统的粉末冶金工艺铸锭破碎法，还原扩散法制备出一定尺寸的  $Sm_2Fe_{17}$  粉末，然后通过气-固相反应进行氮化处理，再制成黏结永磁体所需要的  $Sm_2Fe_{17}N_x$  磁粉。

采用熔体快淬法和机械合金化法制备  $Sm_2Fe_{17}N_x$  化合物粉末还存在一些问题。用熔体快淬法制备的  $Sm_2Fe_{17}$  合金薄片的晶体结构与其成分、快淬速度、晶化温度等条件密切相关，因此在工艺上要求十分严格，难于控制。而用机械合金化法由于长时间球磨，易于造成  $Sm_2Fe_{17}$  粉末的氧化，使磁粉的磁性能降低。

图 12.1-96  $Sm_2Fe_{17}N_x$  化合物的  $T_c$ 、 $T_s$  和  $H_A$  随氮原子数的变化

HDDR 法是工业上制备  $Sm_2Fe_{17}N_x$  磁粉的一种较为可行的方法，其制备工艺为：将合金铸锭在  $1000 \sim 1050^\circ\text{C}$  退火 1~3 天后，粗破碎到直径约为  $0.325 \text{ mm}$  的颗粒，在  $700 \sim 750^\circ\text{C}$  于纯氢中处理 2~3 h 以产生歧化反应，然后在同样的温度下抽真空到  $10^{-2} \text{ Pa}$ ，保温 2~3 h 进行再化合得到  $R_2Fe_{17}$  化合物。在处理过程中，原始粉末颗粒尺寸虽然保持不变，但其内部晶粒却得以细化，成为具有纳米尺寸的  $Sm_2Fe_{17}$  晶粒，经过氮化处理后便可获得高矫顽力的各向同性  $Sm_2Fe_{17}N_x$  磁粉。日立金属公司已在工业上用 HDDR 法制备各向同性  $Sm_2Fe_{17}N_x$  磁粉。

利用传统的粉末冶金工艺和随后的氮化处理可以制备出高性能的各向异性  $Sm_2Fe_{17}N_x$  磁粉。制备  $Sm_2Fe_{17}$  粉末既可采用铸锭破碎法，也可采用还原扩散法。其中，铸锭破碎法的工艺要点是，首先将真空感应炉在 Ar 气保护下冶炼好的合金浇注到水冷铜模中铸成合金锭，合金锭在  $1000^\circ\text{C}$  均匀化退火 1~3 天，然后粗破碎并细磨至  $20 \sim 60 \mu\text{m}$ 。还原/扩散法的工艺要点是首先将  $Sm_2O_3$ 、Fe、Ca 粉混合置于容器中，在惰性气体保护下于  $1100^\circ\text{C}$  保温 8 h 进行还原/扩散，然后经水洗、水选、干燥、分级而得到  $Sm_2Fe_{17}$  粉末。由上述两种方法制备的  $Sm_2Fe_{17}$  粉末都需经氮化处理，再研磨成黏结永磁体所需要的磁粉。日本住友金属矿山公司已可用还原/扩散法批量生产各向异性 Sm-Fe-N 磁粉，其磁性能可达  $B_r = 1.4 \text{ T}$ ， $H_{ej} = 899.5 \text{ kA/m}$ ， $(BH)_{\text{max}} = 323 \text{ kJ/m}^3$ 。与日本爱知制钢公司用 d-HDDR 法制备的各向异性 Nd-Fe-B 磁粉的磁性能大体相近。

$Sm_2Fe_{17}N_x$  磁粉制备的关键在于  $Sm_2Fe_{17}$  的氮化处理效果。 $Sm_2Fe_{17}$  合金粉末的氮化处理过程是氮气的分解-吸收过程。当氮气与  $Sm_2Fe_{17}$  粉末颗粒接触时，氮分子首先分解为氮原子，氮原子被  $Sm_2Fe_{17}$  所吸收，通过扩散进入粉末颗粒内部。随着  $Sm_2Fe_{17}N_x$  中 N 含量的增加，其内禀磁性能  $J_s$ 、 $T_c$ 、 $H_A$  提高，当氮原子数  $x \approx 3.0$  时，这三个磁参量达到最大值。因此，为获得高性能的  $Sm_2Fe_{17}N_x$  磁粉，在氮化处理时要使得 N 原子数尽可能达到  $x=3.0$  并且要求氮的分布均



匀一致。

氮化效果受氮化处理温度、压力、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  合金粉末粒度及表面状态等诸多因素的影响。一般说来,氮化处理温度可选择在  $450 \sim 550^\circ\text{C}$  之间。高纯氮气的压力在  $10^5 \text{ MPa}$ 。氮化温度的提高虽然有助于氮原子的扩散加快,从而提高吸氮效果,但是温度过高、时间过长会使  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  表面产生  $\text{SmN}$  和  $\alpha\text{-Fe}$ 。如果氮化温度太高、时间过短,则磁粉内部会存在未经氮化的  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  相,也可能造成氮浓度不足或分布不均匀。所以氮化处理温度和处理时间的选择都会影响氮化效果。在氮化过程中,提高纯氮气的压力可以促进氮的分解与吸收,从而影响氮化效果。在制备  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  磁粉时, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  合金粉末的粒度越粗,在同样的氮化处理温度下所需要氮化的时间就越长,可是  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  合金粉末的粒度过细,则易于产生氧污染,对氮化效果产生不良的影响。一旦  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  合金粉末表面受到氧污染,那么  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  合金粉末便失去了对氮分子的分解催化作用,导致氮化过程孕育期的出现。如果在氮化处理前将  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  合金进行氢化和脱氢处理,然后再进行氮化处理,或在氮化处理时采用  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  混合气体,则会有助于氮化效果的提高。其原因在于,上述两种方法除了可以消除粉末颗粒表面的氧污染之外,还在吸氢之后使  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  合金产生许多裂纹或粉化,从而增加了吸收氮气的面积,加快了氮原子从粉末颗粒表面向其内部扩散的速度。

某些合金元素对 HDDR 法制备的各向同性的  $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y)_{17}\text{N}_x$  磁粉磁性能的影响示于表 12.1-36。其中,  $\text{M}$  为  $\text{V}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Si}$ 。添加少量的这些元素对  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  磁粉的  $\sigma_{14}$  (在  $1.4 \text{ T}$  磁场下测得的质量磁化强度) 影响不大,但对矫顽力  $H_{\text{cj}}$  却有一定影响。例如,添加  $\text{Cr}$  和  $\text{Ga}$  可明显提高这种磁粉的  $H_{\text{cj}}$ ,而添加  $\text{Co}$  则使  $H_{\text{cj}}$  有所降低。添加  $\text{Co}$  使磁粉矫顽力降低的原因是由于容易形成  $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{N}_x$  和  $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_3\text{N}_x$  之类的金属间隙化合物,这些氮化物在低于  $500^\circ\text{C}$  的温度下便会发生分解,形成  $\alpha\text{-(Fe, Co)}$  软磁性相,从而引起矫顽力的下降。

表 12.1-36 添加元素  $\text{M}$  对  $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y)_{17}\text{N}_x$  磁粉磁性能的影响

| M  | y     | 磁性能  |   |   |                               |         |   |
|----|-------|--|---|---|-------------------------------|---------|---|
|    |       | 测量场 $H_m = 1.114$  |   |   | 测量场 $H_m = 13.53$             |         |   |
|    |       | $\text{MA}\cdot\text{m}^{-1}$                                  |   |   | $\text{MA}\cdot\text{m}^{-1}$ |         |   |
|    |       | $\sigma_{14}$<br>$/\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ | $\sigma_r$<br>$/\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ | $H_{\text{cj}}$<br>$/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ | $J_s/T$                       | $B_r/T$ | $H_{\text{cj}}$<br>$/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ |
|    | 0     | 88.3   | 62.98   | 788.5   | 1.27                          | 0.75    | 1 273.6   |
| V  | 0.05  | 92.77  | 73.68   | 1 026.8   | —                             | —       | —   |
| Cr | 0.05  | 85.1   | 59.65   | 1 002.9   | 1.22                          | 0.71    | 1 592.0   |
| Co | 0.10  | 93.13  | 57.78   | 708.4   | —                             | —       | —   |
| Zr | 0.017 | 101.3  | 65.88   | 819.8   | —                             | —       | —   |
| Ga | 0.017 | 98.45  | 60.5  | 1 146.2   | 1.27                          | 0.73    | 1 990.0   |
| Mn | 0.05  | 78.22  | 60.28   | 939.3   | —                             | —       | —   |
| Si | 0.05  | 85.85  | 63.66   | 740.2   | —                             | —       | —   |

### (3) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 黏结永磁体及其应用

随着制备各向同性和各向异性  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  磁粉工艺技术的日趋成熟,一些生产厂家制备的  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  粘结永磁体已有少量产品开始投放市场。

日立金属公司用 HDDR 磁粉不仅以压制成形、注射成形

的方法制备了各向同性  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  黏结永磁体,而且还通过轧制成形的方法制备了这类黏结永磁体。其产品牌号及有关的性能示于表 12.1-37。

表 12.1-37 各向同性  $\text{Sm-Fe-N}$  黏结永磁体的磁性能

| 成形工艺  | 轧制成形  |        | 压制成形   | 注射成形   |
|---|---|--------|--------|--------|
| 牌号  | HSB-RA  | HSB-RB | HSB-CA | HSB-MA |
| $B_r/T$   | 0.39  | 0.47   | 0.56   | 0.44   |
| $H_{\text{cb}}/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$     | 262.7   | 302.5  | 390    | 286.6  |
| $H_{\text{cj}}/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$     | 764.2   | 772.1  | 851.7  | 740.3  |
| $(BH)_{\text{max}}/\text{kA}\cdot\text{m}^{-3}$ | 25.5  | 35.8   | 55.7   | 31.8   |
| 温度系数  | $\alpha_{B_r}/10^{-2}\text{K}^{-1}$           | -0.06  | -0.06  | -0.06  |
|   | $\alpha_{H_{\text{cj}}}/10^{-2}\text{K}^{-1}$ | -0.40  | -0.40  | -0.40  |
| 居里温度 $T_c/^\circ\text{C}$                       | 498   | 498    | 498    | 498    |
| 密度 $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$           | 4.9   | 5.5    | 6.2    | 5.1    |

用各向异性  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  磁粉,以环氧树脂做黏结剂压制成形制备的黏结永磁体可以获得相当高的磁性能,  $B_r = 0.98 \text{ T}$ ,  $H_{\text{cj}} = 688 \text{ kA/m}$ ,  $(BH)_{\text{max}} = 162 \text{ kJ/m}^3$ 。用  $\text{Zn}$  这种低熔点金属粉末做黏结剂可使  $H_{\text{cj}}$  有所提高,同时具有良好的磁性能,  $B_r = 0.96 \text{ T}$ ,  $H_{\text{cj}} = 810 \text{ kA/m}$ ,  $(BH)_{\text{max}} = 134 \text{ kJ/m}^3$ 。由佳友金属矿山公司和 Mag-X 公司合作开发的、用挤压成形和注射成形法制备的各向异性  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  黏结永磁体已有相应的产品,其牌号及性能示于表 12.1-38。

表 12.1-38 各向异性  $\text{Sm-Fe-N}$  黏结永磁体的磁性能

| 成形工艺  | 挤压成形  |       |        | 注射成形  |
|---|---|-------|--------|-------|
| 牌号  | SFN-6   | SFN-8 | SFN-10 |       |
| $B_r/T$   | 0.54  | 0.63  | 0.695  | 0.77  |
| $H_{\text{cb}}/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$     | 342   | 406   | 466    | 462   |
| $H_{\text{cj}}/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$     | 891   | 884   | 876    | 623   |
| $(BH)_{\text{max}}/\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ | 49.4  | 67.7  | 83.6   | 103   |
| 温度系数  | $\alpha_{B_r}/10^{-2}\text{K}^{-1}$           | -0.05 | -0.05  | -0.05 |
|   | $\alpha_{H_{\text{cj}}}/10^{-2}\text{K}^{-1}$ | -0.45 | -0.45  | -0.45 |
| 密度 $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$           | 4.5   | 4.7   | 4.9    | 4.8   |

可见,各向同性  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  黏结永磁体与 MQP 粉制备的各向同性  $\text{Nd-Fe-B}$  黏结永磁体相比,其磁性能稍低,但  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  磁粉的颗粒呈球状。而非鳞片,因而易于成形。另外,  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  合金居里温度高,黏结永磁体的  $B_r$  温度系数  $\alpha_{B_r}$  比  $\text{Nd-Fe-B}$  黏结永磁体低。只是  $\text{Sm}$  的价格高,而且受供应量的限制,难以获得十分广泛的商业应用。不过仍有望取代部分各向同性的  $\text{Nd-Fe-B}$  黏结永磁体。与各向同性  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  黏结永磁体相比,各向异性  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  黏结永磁体,具有更高的磁性能,可以达到用相同成形方法制备的各向异性  $\text{Nd-Fe-B}$  黏结永磁体的水平,在应用方面可以形成优势互补。为有效制备各类微电机和复印机磁辊,住友金属矿山与 Mag-X 公司以橡胶为黏结剂用挤压成形的方法开发出了高性能的  $\text{Sm-Fe-N}$  磁性薄带。这种薄带可任意切割、卷曲成各种电机磁芯以及磁辊供商业应用。

### 3.5.2 1:12 型 $\text{R}(\text{Fe}, \text{M})_{12}\text{N}_x$ 黏结永磁材料

(1)  $\text{R}(\text{Fe}, \text{M})_{12}\text{N}_x$  间隙化合物的晶体结构和内禀磁性能  
具有  $\text{ThMn}_{12}$  型结构的  $\text{R}(\text{Fe}, \text{M})_{12}$  化合物是另一类可能



成为优异永磁材料的化合物。图 12.1-97 给出了  $\text{ThMn}_{12}$  晶体结构图。这种晶体结构属于四方晶系，其中 R 原子占据 a 晶位，Fe、M 原子占据 f、i、j 晶位，这种结构也可由  $\text{CaCu}_5$  型结构通过原子取代派生出来。在  $\text{R}(\text{Fe}, \text{M})_{12}$  化合物中，M 为 Ti、V、Mo、W。用这种元素取代部分 Fe 可以对这种 1:12 相起到稳定的作用，其中以 Ti 的效果最为明显。它们被称之为稳定化元素。1:12 型化合物的形成对稳定化元素的含量十分敏感，对于以 Ti 作为稳定化元素的化合物来说，其成分应保持在  $\text{RFe}_{11.3-10.5}\text{Ti}_{0.7-1.5}$  的范围内。这类化合物在吸氮之后，其晶体结构并不改变，氮作为间隙原子占据晶体中的 b 晶位。

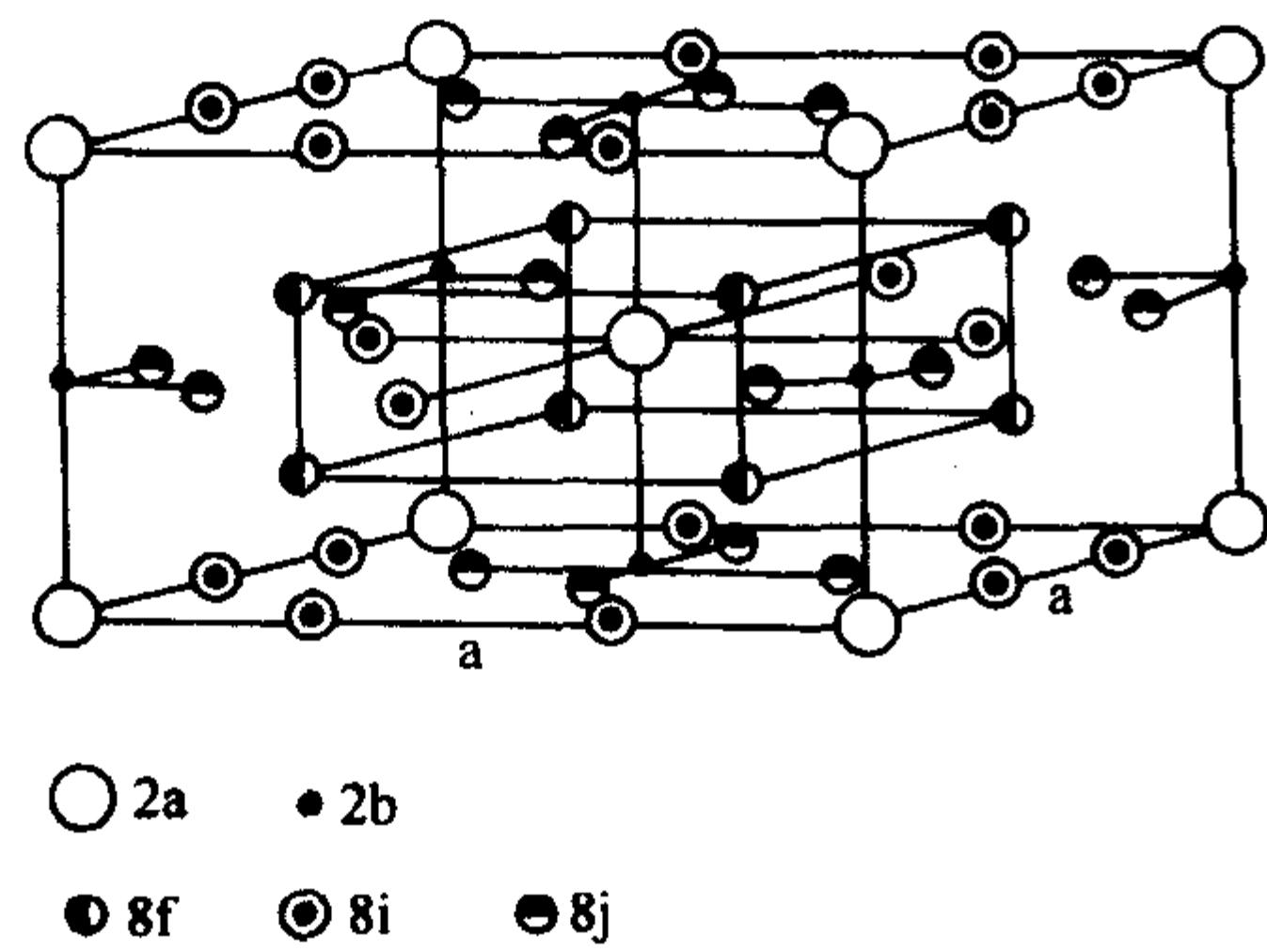


图 12.1-97  $\text{ThMn}_{12}$  型晶体结构图 ( $\text{RFe}_{11}\text{Ti}$ ,  $\text{RFe}_{11}\text{TiN}_x$ )

这类化合物与  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  化合物类似，在吸氮后其内禀磁性也能产生了明显变化。表 12.1-39 示出了  $\text{RFe}_{11}\text{Ti}$  和  $\text{RFe}_{11}\text{TiN}_x$  两种化合物的结构参数、居里温度和质量饱和磁化强度之间的对比。可见，与  $\text{RFe}_{11}\text{Ti}$  化合物相比， $\text{RFe}_{11}\text{TiN}_x$  间隙化合物的点阵常数增加，体积膨胀 0.8% 到 3%，居里温度平均提高 140 ~ 200 K，质量饱和磁化强度提高 17% ~ 22%。其易磁化方向也产生了变化，在所列举的  $\text{RFe}_{11}\text{TiN}_x$  间隙化合物中，当 R 为 Y、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho 时在居里温度以下均呈现易 c 轴各向异性。Y $\text{Fe}_{11}\text{Ti}$  及其氮化物的易磁化方向没有变化，两者均为 c 轴。而 Nd $\text{Fe}_{11}\text{Ti}$  在 100 K 以下为易基面，但它的氮化物却是易 c 轴。Tb、Dy、Ho 的  $\text{RFe}_{11}\text{Ti}$  在低温下是易基面或易锥面，然而它们的氮化物则都转变为易 c 轴。只有 Sm $\text{Fe}_{11}\text{Ti}$  这种化合物本来在居里温度以下都为易 c 轴，而其氮化物 Sm $\text{Fe}_{11}\text{TiN}_x$  却转变为了易基面。

从表 12.1-40 可见，在  $\text{RFe}_{11}\text{TiN}_x$  间隙化合物中，只有 Nd $\text{Fe}_{11}\text{TiN}_x$  具备了成为有实用价值永磁材料的三个基本条件。在室温下其内禀磁性能为  $J_s \approx 1.49 \text{ T}$ ,  $H_A = 6368 \text{ kA/m}$  (8 T),  $T_c = 740 \text{ K}$ 。与  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  化合物相比，其  $J_s$  较低， $H_A$  大体相当，但具有较高的  $T_c$ 。Dy $\text{Fe}_{11}\text{TiN}_x$  具有很高的各向异性场  $H_A$ ，用 Dy 取代部分 Nd 可使  $H_A$  有所提高。例如，成分为  $\text{Nd}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Fe}_{11}\text{TiN}_x$  化合物的  $H_A$  可达 7960 kA/m，因此由 (Nd, Dy)  $\text{Fe}_{11}\text{TiN}_x$  化合物有可能制备出高  $H_{cj}$  的永磁材料。

表 12.1-39  $\text{RFe}_{11}\text{Ti}$  和  $\text{RFe}_{11}\text{TiN}_x$  化合物的结构参量和  $T_c$ 、 $J_s$

| 化合物                                 | $a/\text{nm}$ | $c/\text{nm}$ | $V/\text{nm}^3$ | $(\Delta V/V) \%$ | $T_c/\text{K}$ | $J_s/\text{A} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{kg})^{-1}$ |                     |
|-------------------------------------|---------------|---------------|-----------------|-------------------|----------------|--|---------------------|
|                                     |               |               |                 |                   |                | $T = 1.5 \text{ K}$                                    | $T = 300 \text{ K}$ |
| YTiFe <sub>11</sub>                 | 0.850 3       | 0.480 0       | 0.347 0         |                   | 540            | 138.02   | 120.00              |
| YTiFe <sub>11</sub> N <sub>x</sub>  | 0.861 1       | 0.482 1       | 0.357 5         | 3                 | 739            | 167.51   | 147.36              |
| NdTiFe <sub>11</sub>                | 0.857 4       | 0.490 7       | 0.360 7         |                   | 570            | 149.28   | 132.76              |
| NdTiFe <sub>11</sub> N <sub>x</sub> | 0.870 1       | 0.484 4       | 0.366 7         | 1.7               | 740            | 158.80   | 145.35              |
| SmTiFe <sub>11</sub>                | 0.855 7       | 0.480 0       | 0.351 4         |                   | 600            | 131.36   | 121.51              |
| SmTiFe <sub>11</sub> N <sub>x</sub> | 0.864 1       | 0.478 8       | 0.357 5         | 1.7               | 742            | 144.69   | —                   |
| GdTiFe <sub>11</sub>                | 0.854 8       | 0.480 0       | 0.350 7         |                   | 610            | 84.91  | 80.51               |
| GdTiFe <sub>11</sub> N <sub>x</sub> | 0.859 5       | 0.478 2       | 0.353 3         | 0.7               | 660            | 110.92   | 102.55              |
| TbTiFe <sub>11</sub>                | 0.857 3       | 0.480 8       | 0.350 4         |                   | 580            | 65.51  | 73.84               |
| TbTiFe <sub>11</sub> N <sub>x</sub> | 0.858 1       | 0.479 8       | 0.353 3         | 0.8               | 630            | 83.40  | 88.01               |
| DyTiFe <sub>11</sub>                | 0.852 1       | 0.479 9       | 0.348 4         |                   | 560            | 66.37  | 74.64               |
| DyTiFe <sub>11</sub> N <sub>x</sub> | 0.857 0       | 0.479 0       | 0.351 2         | 0.8               | 620            | 91.01  | 92.32               |
| HoTiFe <sub>11</sub>                | 0.850 6       | 0.479 9       | 0.347 2         |                   | 540            | 64.68  | 82.03               |
| HoTiFe <sub>11</sub> N <sub>x</sub> | 0.856 1       | 0.478 7       | 0.350 8         | 1.0               | 618            | 85.57  | 96.33               |
| ErTiFe <sub>11</sub>                | 0.849 5       | 0.479 5       | 0.346 0         |                   | 530            | 66.67  | 84.45               |
| ErTiFe <sub>11</sub> N <sub>x</sub> | 0.854 8       | 0.479 2       | 0.350 1         | 1.2               | 610            | 101.90   | 103.47              |

表 12.1-40  $\text{RFe}_{11}\text{TiN}_x$  化合物的内禀磁性能

| 稀土元素 R | $J_s/\text{T}$ | $\mu_0 H_A/\text{T}$ | $T_c/\text{K}$ | 稀土元素 R | $J_s/\text{T}$ | $\mu_0 H_A/\text{T}$ | $T_c/\text{K}$ |
|--------|----------------|----------------------|----------------|--------|----------------|----------------------|----------------|
| Y      | 1.30           | 3.0                  | 739            | Tb     | 0.86           | 11.0                 | 630            |
| Nd     | 1.34 (1.49)    | 8.0                  | 740            | Dy     | 0.91           | 12.5                 | 620            |
| Sm     | —              | —                    | 740            | Ho     | 0.94           | 9.0                  | 618            |
| Gd     | 1.00           | 3.5                  | 660            | Er     | 1.03           | —                    | 610            |



## (2) $R(Fe, M)_{12}N_x$ 化合物磁粉的制备及黏结永磁体

这种合金磁粉通常采用传统的粉末冶金工艺,即铸锭破碎法来制备,也可采用机械合金化的方法来制备。首先要制备出  $R(Fe, M)_{12}$  粉末,然后经氮化处理,再研磨成黏结永磁体所需要的磁粉。

用铸锭破碎法制备这种磁粉的工艺如下:在真空感应炉中冶炼合金并浇注成铸锭,为补偿在冶炼过程中稀土元素的损失,稀土含量应略高于化学计量成分。合金锭于  $900 \sim 1100^\circ\text{C}$  固溶处理  $1 \sim 3$  天,以便获得均匀的单相  $1:12$  型化合物。然后将合金锭破碎并研磨至  $20 \sim 40 \mu\text{m}$ ,再将其进行氮化处理。氮化处理需在压力为  $10^5 \text{ Pa}$  的高纯氮气流中进行,处理温度为  $500 \sim 550^\circ\text{C}$ ,处理时间为  $2 \sim 4 \text{ h}$ 。化合物中氮原子含量可达  $x = 1.0$ 。经氮化处理的粉末颗粒通过进一步研磨,可以制成各向异性  $\text{Nd-Fe-M-N}$  磁粉,供制备黏结永磁体使用。磁粉的技术磁性能远优于快淬法制备的各向同性  $\text{Nd-Fe-B}$  磁粉。目前已进入产业化实施阶段。当然要实现批量化生产这类磁粉并制备商用黏结永磁体看来尚有某些技术问题有待解决。制备这类磁粉所需的稀土元素 Nd 比  $\text{Nd-Fe-B}$  磁粉低得多,因此原材料成本较低,另外这种化合物具有较高的居里温度,特别是制备这种磁粉和黏结永磁体拥有自主知识产权,一旦实现产品的商业化,将会对我国稀土黏结永磁材料的发展产生重要作用。

### 3.5.3 双相纳米晶复合永磁材料及其应用

双相纳米晶复合永磁材料是一种由软磁性相和硬磁性相在纳米范围内复合组成的新型永磁材料。这种材料由饱和磁化强度高的软磁性相提供足够高的磁化强度,由磁晶各向异性大的硬磁性相确保足够高的矫顽力。这可以说为永磁材料的研发提供了新思路、新方法。下面所要介绍的是硬磁性相为稀土铁金属间化合物的双相纳米晶复合永磁材料。

#### (1) 双相纳米晶复合永磁材料的基本特征

双相纳米晶复合永磁材料可以以硬磁性相为基相,也可以以软磁性相为基相。实际上两相的数量可以连续地过渡,如图 12.1-98 所示。在图中 A 区,基相是硬磁性相,第二相是软磁性相。在图中 B 区,基相是软磁性相,第二相是硬磁性相。在图中 C 区,硬磁性相与软磁性相的数量大体相当。为了获得高的永磁性能,要求硬磁性相有尽可能高的磁晶各向异性,而软磁性相有尽可能高的饱和磁化强度。两相的晶粒尺寸要达到纳米级大小,两相之间的界面在晶体学上是共格的,不存在界面相。

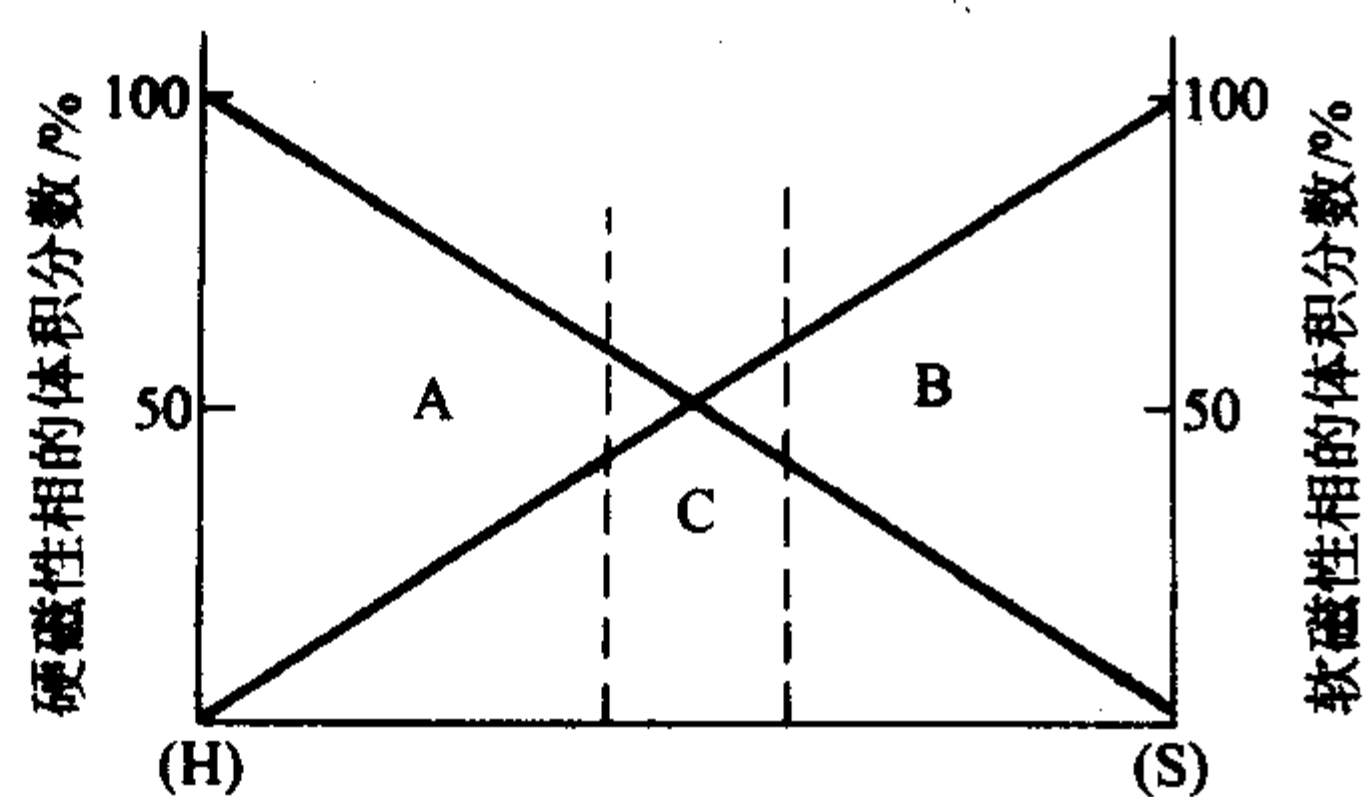


图 12.1-98 双相纳米晶复合永磁材料两相体积分数比例示意图

双相纳米晶永磁材料的两相界面处存在磁交换耦合作用。尽管硬磁性相和软磁性相两相之间的磁晶各向异性差异很大,但是在交换耦合作用下,当受到外磁场作用时,软磁性相的磁矩要随硬磁性相的磁矩同步转动,其磁化及反磁化过程表现出具有单一铁磁性相的特征。在剩磁状态下,软磁性相的磁矩将停留在硬磁性相磁矩的平均方向上,因此各向同性的双相纳米晶复合永磁材料表现出剩磁增强效应。对于单轴晶体来说,  $M_r$  可大于  $0.5 M_s$ 。

这种材料的矫顽力取决于两相界面磁交换作用的强弱,

而磁交换作用的强弱与两种因素有关。其一是硬磁性相的磁晶各向异性,硬磁性相的磁晶各向异性越大,磁交换作用就越强。其二是软磁性相晶粒大小要达到临界尺寸,这一临界尺寸与硬磁性相的畴壁厚度相当,通常为  $5 \sim 10 \text{ nm}$  左右。图 12.1-99 示出了双相纳米晶复合永磁材料晶间交换耦合模型示意图。在弱的交换作用时(图 12.1-99a,磁化并施加反向磁场,矫顽力很小的软磁性相晶粒很容易产生反磁化(a-2),磁场回复到 0,已经反磁化的晶粒磁矩并不复原(a-3)。相反,在强的交换作用时(图 12.1-99b),软磁性相晶粒的磁矩将会受到硬磁性相晶粒磁矩的支撑,其结果是软磁性相晶粒的磁矩在反向磁场不太大时并不会产生反磁化(b-2),磁场回复到 0,其磁矩将会复原(b-3)。这种情况正如图 12.1-99c 所示,好像晶粒的磁矩由弹簧所连接一样。因此,又将双相纳米晶复合永磁体称为“交换弹簧永磁体”。进一步提高反向磁场,使硬磁性相的磁矩产生反转后,磁场回复到 0,则不再回复到原状。

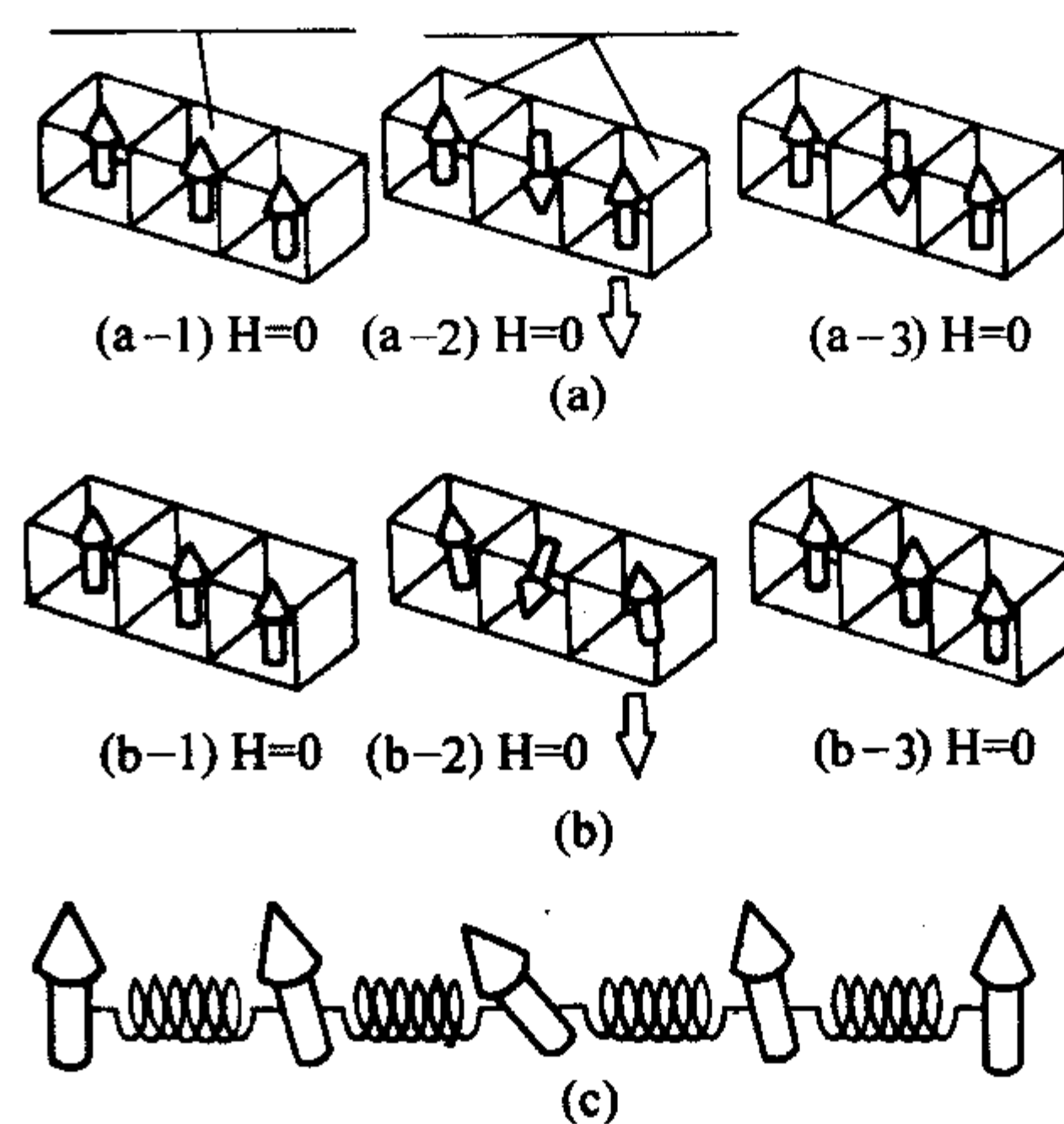


图 12.1-99 双相纳米晶复合永磁材料的交换耦合模型示意图

#### (2) 双相纳米晶复合磁粉的制备

按照化学成分,双相纳米晶复合稀土永磁材料主要有  $\text{R-Fe-B}$  和  $\text{Sm-Fe-N}$  两个系列。其中  $\text{R-Fe-B}$  系双相纳米晶复合永磁材料的硬磁性相为  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , R 可为 Nd, 也可为 Pr。软磁性相则视硼含量的不同而有所不同。当 R 较高、硼含量较低时,软磁性相为  $\alpha\text{-Fe}$ , 当 R 较低、硼含量较高时,软磁性相为铁硼化合物 ( $\text{Fe}_3\text{B}$ ) 和少量的  $\alpha\text{-Fe}$ 。  $\text{Sm-Fe-N}$  系双相纳米晶复合永磁材料的硬磁性相为  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ , 软磁性相为  $\alpha\text{-Fe}$ 。双相纳米晶复合永磁材料的磁性能与硬磁性相和软磁性相的种类、相对数量和纳米晶的尺寸有关。一般说来,随着软磁性相数量的增加,剩磁  $B_r$  提高,而矫顽力  $H_c$  则降低。使纳米晶晶粒直径保持在  $10 \sim 50 \text{ nm}$  左右则是获得这种永磁材料的必要条件。表 12.1-41 列举了实验室制备的某些双相纳米晶复合磁粉的成分和磁性能,有些成分的合金还给出了软磁性相的种类、数量及尺寸。其中  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$  型双相纳米晶复合磁粉 ( $BH_{\text{max}}$ ) 的最高值达  $186.4 \text{ kJ/m}^3$ , 而  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x/\alpha\text{-Fe}$  型双相纳米晶复合磁粉 ( $BH_{\text{max}}$ ) 的最高值达  $205 \text{ kJ/m}^3$ 。

为了使硬磁性相和软磁性相两相界面处共格,两相应从同一母相中产生出来,因此这种永磁材料可采用熔体快淬法、机械合金化法或薄膜技术来制备,然后再将其制作成黏结永磁体。

熔体快淬法是制备双相纳米晶复合磁粉最主要,也是最常用的方法。采用熔体快淬法制备这种材料可通过三种途径来进行。其一是通过以最佳快淬速度进行快淬直接制备;其二是通过部分过快淬,使快淬薄片的结构处在部分晶态加部分非晶态的状态,然后在最佳温度进行晶化处理来获得;其



表 12.1-41 某些双相纳米晶复合磁粉的磁性能

| 合金成分 (摩尔分数)                                  | $B_r/T$ | $H_c/kA \cdot m^{-1}$ | $(BH)_{max}/kJ \cdot m^{-3}$ | 软磁性相                    | 软磁性相尺寸/nm | 软磁性相含量/% |
|--|---------|-----------------------|------------------------------|-------------------------|-----------|----------|
| $Nd_9Fe_{85}B_6$                             | 1.10    | 458                   | 158                          | $\alpha$ -Fe            | < 10      | —        |
| $Nd_8Fe_{86}B_6$                             | 1.12    | 458                   | 157                          | $\alpha$ -Fe            | < 10      | —        |
| $Nd_8Fe_{87.5}B_{4.5}$                       | 1.25    | 422                   | 186.4                        | $\alpha$ -Fe            | —         | 30       |
| $Nd_{12}Fe_{82}Ti_1B_5$                      | 0.91    | 710                   | 97                           | $\alpha$ -Fe            | 5 ~ 50    | 6        |
| $Nd_{10}Fe_{84}Ti_1B_5$                      | 0.94    | 390                   | 82                           | $\alpha$ -Fe            | 5 ~ 50    | 10       |
| $Nd_{9.5}Dy_1Fe_{85}Co_2B_{4.5}$             | 1.16    | 580.5                 | 162.7                        | —                       | —         | —        |
| $Nd_6Fe_{87}Nb_1B_6$                         | 1.04    | 300                   | 78                           | $\alpha$ -Fe            | 30 ~ 50   | > 50     |
| $Nd_6Fe_{76}Co_8V_1B_6$                      | 1.11    | 455.4                 | 165.4                        | $\alpha$ -Fe            | ~ 30      | —        |
| $Pr_8Fe_{86}B_6$                             | 1.23    | 416.7                 | 165.6                        | $\alpha$ -Fe, $Fe_3B$ 等 | —         | —        |
| $Pr_8Fe_{87}B_5$                             | 1.18    | 480                   | 180.7                        | $\alpha$ -Fe            | 10 ~ 50   | 30       |
| $Pr_8Dy_1Fe_{84}Nb_1B_6$                     | 1.03    | 692.5                 | 131.8                        | $\alpha$ -Fe            | —         | —        |
| $Pr_{8.5}(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{86}Cu_{0.5}B_5$ | 1.09    | 592                   | 160.8                        | $\alpha$ -Fe            | —         | —        |
| $Pr_8Fe_{84}Zr_2B_6$                         | 1.07    | 533.3                 | 145.6                        | $\alpha$ -Fe            | —         | —        |
| $Nd_5Fe_{76.5}B_{18.5}$                      | 1.05    | 300                   | 83.7                         | —                       | —         | —        |
| $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$                    | 1.02    | 290                   | 95                           | —                       | —         | —        |
| $Nd_5Fe_{70.5}Co_5Ga_1B_{18.5}$              | 1.18    | 340                   | 121                          | $Fe_3B$                 | 20        | —        |
| $Nd_{4.5}Fe_{73}Co_3Si_1B_{18.5}$            | 1.23    | 340                   | 134                          | —                       | —         | —        |
| $Nd_{3.5}Dy_1Fe_{73}Co_3Ga_1B_{18.5}$        | 1.18    | 390                   | 136                          | $Fe_3B$ , $\alpha$ -Fe  | —         | —        |
| $Sm_{7.79}Zr_{1.42}(Fe, Co)_{88.79}N_x$      | 0.99    | 724                   | 142                          | $\alpha$ -Fe            | ~ 20      | 19       |
| $Sm_7Fe_{93}N_x$                             | 1.41    | 310                   | 205                          | $\alpha$ -Fe            | ~ 20      | 30       |

三, 首先是通过快淬得到完全非晶结构的薄片, 然后经最佳温度的晶化处理来得到, 对于 R-Fe-B 系合金, 其晶化处理温度约为 650 ~ 750℃。一般说来, 通常是采用第三种途径来制备这种材料的快淬薄片。然而, 有关三元  $Pr_2Fe_{14}B/\alpha$ -Fe 双相纳米晶复合永磁材料的研究表明, 采用第三种途径并经最佳温度下晶化处理后的薄片其晶粒平均尺寸较大, 晶粒尺寸分布不均匀, 磁性能比用第一种途径, 也就是以最佳快淬速度快淬得到的薄片的磁性能低。但是, 通过加入某些细化晶粒的合金元素, 可以使采用第三种途径制备的双相纳米晶永磁材料的晶粒尺寸及磁性能得到改善。在 R-Fe-B 系双相纳米晶复合永磁材料中加入适量的 Nb、Zr、Ti、Cu、V 等合金元素, 有助于晶粒的细化; 加入 Ga、Dy、Tb 等合金元素可提高矫顽力  $H_c$ , 加入适量的 Si 等合金元素还可使剩磁  $B_r$  有所改善。在制备  $Sm_2Fe_{17}N_x/\alpha$ -Fe 磁粉时, 无论是采用熔体快淬法, 还是采用机械合金化法, 首先是制备出  $Sm_2Fe_{17}/\alpha$ -Fe 的薄片或粉末, 在晶化处理后还需进行氮化处理。

前面已经指出, 由国际麦格昆磁公司提供的 MQP 商用磁粉中, 个别牌号的磁粉, 例如 MQP15-7 之类的磁粉属于双相纳米晶复合磁粉。另外, 美国先锋金属技术公司已开始提供 4 个牌号的这种磁粉, 其牌号及其磁性能示于表 12.1-42。

表 12.1-42 先锋金属技术公司双相纳米晶复合磁粉的牌号及其磁性能

| 牌号                           | NEO-LINE3     | NEO-LINE3.5   | NEO-LINE4     | NEO-LINE4.5   |
|------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 磁性能                          |               |               |               |               |
| $B_r/T$                      | 1.0 ~ 1.1     | 0.97 ~ 1.05   | 0.95 ~ 1.02   | 0.93 ~ 1.0    |
| $H_c/kA \cdot m^{-1}$        | 230.8 ~ 246.8 | 254.7 ~ 270.6 | 310.4 ~ 326.4 | 350.2 ~ 358.2 |
| $(BH)_{max}/kJ \cdot m^{-3}$ | 79.6 ~ 87.6   | 79.6 ~ 87.6   | 79.6 ~ 87.6   | 79.6 ~ 87.6   |

(3) 双相纳米晶复合黏结永磁体及其应用

双相纳米晶复合磁粉可用于制备各向同性的黏结永磁体。一些生产厂家已推出不同类型的双相纳米晶复合黏结永磁体商用产品。如住友特殊金属公司、飞利浦公司提供的  $Nd_2Fe_{14}B/Fe_3B$  黏结永磁体; 多田工业公司提供的  $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$ -Fe 黏结永磁体; TDK 提供的  $Sm_2Fe_{17}N_x/\alpha$ -Fe 黏结永磁体等。其典型产品的制备工艺及磁性能一并示于表 12.1-43。

表 12.1-43 商用双相纳米晶复合黏结永磁体的制作工艺及磁性能

| 材料                          | 制作工艺                   | 磁性能     |                       |                              |
|-----------------------------|------------------------|---------|-----------------------|------------------------------|
|                             |                        | $B_r/T$ | $H_c/kA \cdot m^{-1}$ | $(BH)_{max}/kJ \cdot m^{-3}$ |
| $Nd_2Fe_{14}B/Fe_3B$        | 快淬 + 热处理<br>压制成形       | 0.81    | 358.2                 | 61.3                         |
| $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$ -Fe   | 快淬 + 热处理<br>压制成形       | 0.78    | 557.2                 | 74.8                         |
| $Sm_2Fe_{17}N_x/\alpha$ -Fe | 快淬 + 热处理 +<br>氮化处理压制成形 | 0.76    | 716.4                 | 95.5                         |

一般说来, 双相纳米晶复合黏结永磁体与单一的同种硬磁性相的各向同性黏结永磁体相比, 因其含有一定数量高饱和磁化强度的软磁性相并存在剩磁增强效应, 因此具有更高的剩磁  $B_r$ , 但却具有较低的矫顽力  $H_c$ 。由于这种永磁体矫顽力不太高, 所以比较易于磁化。同时软磁性相的居里温度较高, 从而使  $B_r$  的温度系数降低, 但  $H_c$  的温度系数主要由硬磁性所支配, 故  $H_c$  的温度系数与单一的同种硬磁性相黏



结永磁体相同。这种永磁体所具有的磁性能可以填补当代永磁体在这一磁性能段上的空白,满足应用领域在这一磁性能段上的需求。由于这种永磁体中含有一定数量的软磁性相,因此所含稀土元素较少,原材料成本比较低,价格相对较为便宜。目前这种永磁体已在汽车、微电机等领域获得一定程度的应用,并已逐步占领相关的市场。如汽车传感器、汽车油泵、汽车低速气流控制器及一些汽车用仪表已用 Nd-Fe-B 系双相纳米晶复合黏结永磁体来取代传统的硬磁铁氧体之类的永磁材料。使用这种永磁体不仅可以提高这些器件的性能,还有望降低制作的总成本。这种永磁体比较容易充磁,当在较低的磁场下充磁时永磁体的开路磁通优于各向同性

Nd-Fe-B 黏结永磁体,因此这类永磁体特别适用于装配后进行充磁的各种器件及装置,例如用来制作步进电机、主轴电机用多极磁环之类的产品。

应当指出,制备双相纳米晶复合永磁体的工艺技术还有待进一步发展。目前比较可靠的研究成果是 Dayton 大学磁性材料实验室用热变形法制备出了各向异性  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$  纳米永磁体,其磁性能可达  $B_r = 1.482\text{ T}$ ,  $H_{cj} = 816.7\text{ kA/m}$ ,  $(BH)_{\text{max}} = 367.8\text{ kJ/m}^3$ 。但在工业上制备各向异性双相纳米晶复合磁粉及黏结永磁体可能是今后需要解决的相当具有挑战性的课题。

编写:周寿增(北京科技大学)

万 永(北京首钢冶金研究院)



## 第2章 磁制冷与磁蓄冷材料

从实验中发现和理论上讨论磁卡效应最早可查文献始于123年前，其后出色的工作是1926年固体理论物理学家 P. Debye 和1927年物理化学家 W.F. Giauque 分别从理论上提出顺磁盐制冷效应的物理基础，W.F. Giauque 并于1933年用顺磁盐制冷效应获得 0.25 K 超低温。再加之于他化学热力学谱学成就，W.F. Giauque 于1949年获诺贝尔化学奖。

因为顺磁盐在低温区制冷效应的巨大成功，故而绝热去磁（包括后期发展的绝热核去磁）逐步成为实验室中获取极低温温区的有力实验手段，从而大大推动了低温物理研究的迅速发展，以及相应而生的用磁制冷效应，实现在磁介质处于深低温环境运转的磁制冷机也成为低温工程领域热门研究课题之一。

将磁卡效应发展到室温磁制冷机，起源于美国航空航天局 G.V. Brown 的杰出贡献。他在文章中指出：让磁热泵（magnetic heat pumping）用适当的铁磁性材料做工质，在居里温度附近选取工作温度范围，并且选取合适的热力学循环，就可以制成实际可行的室温磁制冷机。G.V. Brown 通过实验测量，认为工质选用稀土元素比选用过渡族元素更为有效。他测量出稀土金属 Gd，（其居里温度为 293 K）在磁场强度从 0 T 升到 7 T 时，在居里点可以获得等温条件下的 4 kJ/kg 的热量释放，或在绝热条件下获得  $\Delta T = 14$  K 温度的上升（ $\Delta T$  称该材料磁卡效应）。到了1976年，G.V. Brown 终于设计出了以稀土金属 Gd 为工质，获得从冷端（-1℃）到热端（46℃）47 K 温差的制冷机，并且还测量出该制冷机的效率接近理想卡诺循环效率。这就是国际上第一台实验室中运转的室温磁制冷原理机。总结该室温磁制冷机研究课题，G.V. Brown 有如下两点突破性贡献。

1) 利用铁磁体在居里相变点磁化强度对温度偏微商  $(\partial M/\partial T)_H$ （参见下节 12.2-5 式）绝对值迅速增大的物理特性，选用稀土元素 Gd 建立了室温磁制冷实验室原理机。这是室温磁制冷机研究的第一个重大突破。

2) 磁制冷是材料的离子磁矩或磁畴变化产生制冷效应，一般情况固体晶格并无贡献。但是据 Debye 比热统计理论，晶格比热以下式表示

$$C_v = 9Nk \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{e^y y^4}{(e^y - 1)^2} dy$$

当  $T \ll \theta_D$  时，上式近似可写为

$$C_v = \frac{12}{5} Nk\pi^4 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3$$

式中， $N$  为粒子数； $\theta_D$  为 Debye 温度； $k$  为 Boltzmann 常数； $y$  为积分参量。从上式可见，当磁制冷效应趋向较高温度（约 20 K 以上）运转时，固体晶格对磁介质比热贡献相应温度  $T$  呈三次方增加，严重影响介质因磁矩变化所引起的温度变化数值，从而使得从磁制冷介质中引出冷量产生困难。G.V. Brown 采用 Ericsson（埃里克逊）磁制冷循环（见图 12.2-1）设计出室温磁制冷机，克服了晶格熵对磁制冷效应的影响。

Ericsson 磁制冷循环是由两个等温和两个等磁场过程构成的逆向循环过程，其  $T \sim S$  图如图 12.2-1 所示。该装置是在长水桶中形成温差，上顶为高温，下底是低温，图中两黑方块代表磁铁（可用超导磁体，电磁铁或永磁体），G.V. Brown 选用的磁介质 Gd 片构成的活塞在低温端底部向上移，构成低磁场  $H_c$  升温过程。活塞到顶部为高温放热过程。然后在顶部磁铁与活塞同步下移，为高场  $H_h$  降温过

程。当磁铁与活塞都到达底部后，仅将磁铁上移，即为等温去磁过程，活塞在低温端吸热，磁介质完成在低温等温吸热制冷过程。

从图 12.2-1 所示两个等磁场过程可以看到，在低磁场升温过程中，晶格升温从水中所吸收热量又在高场降温过程中还给了水，从而消除了磁介质高温巨晶格熵对制冷过程的影响，这是 G.V. Brown 室温磁制冷研究的第二个重大突破。

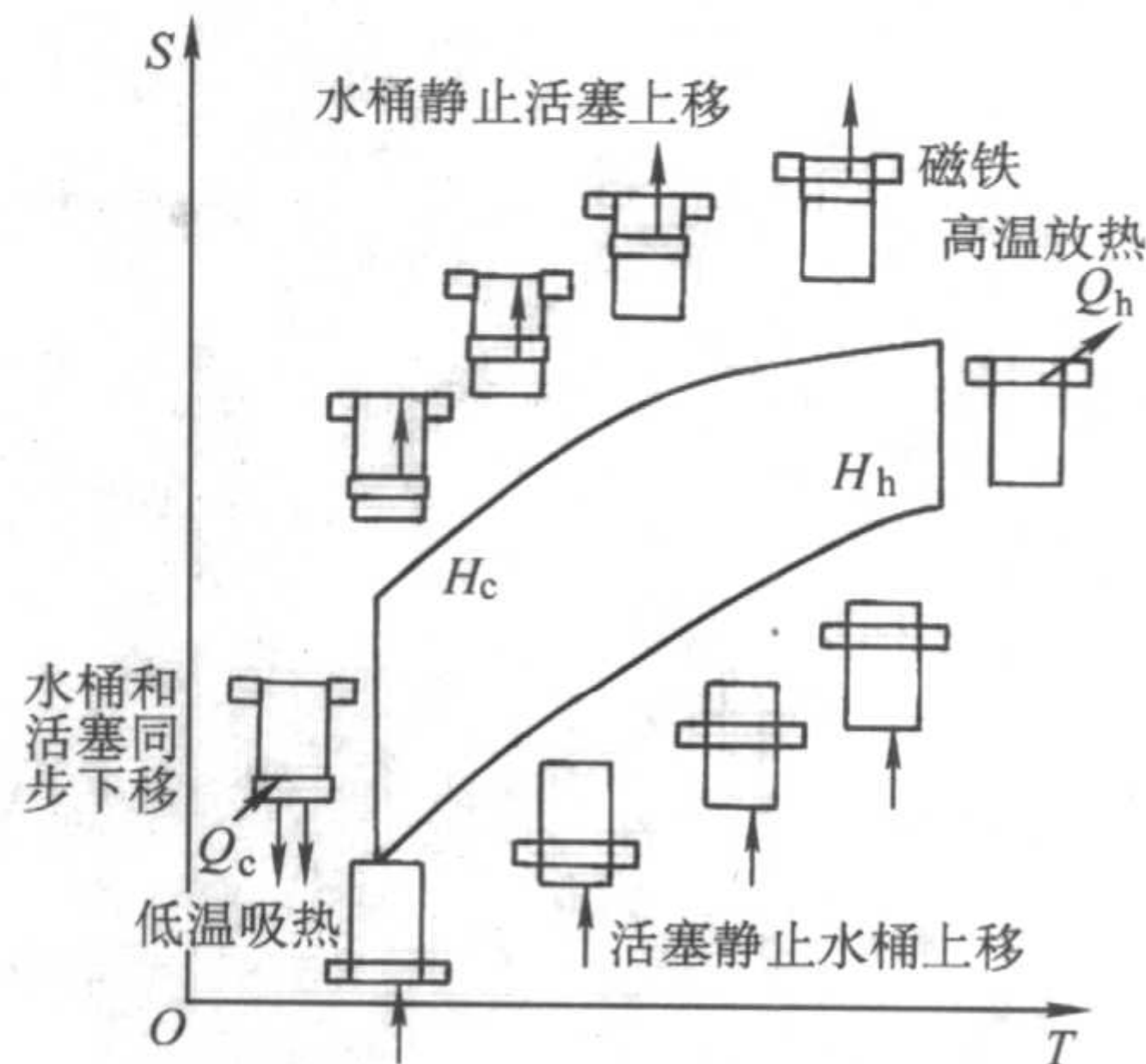


图 12.2-1 埃里克逊（Ericsson）磁制冷循环  $T \sim S$  图，及由两个等温和两个等磁场过程构成的逆向循环实际运转示意图

如上所述，G.V. Brown 室温磁制冷机可以形成大温差，可惜因为活塞运动引起桶中水扰动，使得制冷量不易取出，所以还不能建成实用的室温磁制冷机，或磁空调器。

在选取室温磁制冷机循环方案中还有作者提出 Brayton（布雷顿）循环。图 12.2-2 显示了磁制冷机经常牵涉到的循环过程。在该磁介质  $T \sim S$  图中，ABCD 为两个等温与两个绝热过程构成的循环是著名 Carnot（卡诺）循环，AFCEA 为 Ericsson 循环，而 AGCHA 是由两个等磁场和两个绝热过程构成的循环为 Brayton 循环。作者认为在高温环境因为磁介质磁与晶格的耦合，该循环难于实现，因为离子磁矩很难与晶格能形成所谓“绝热”。

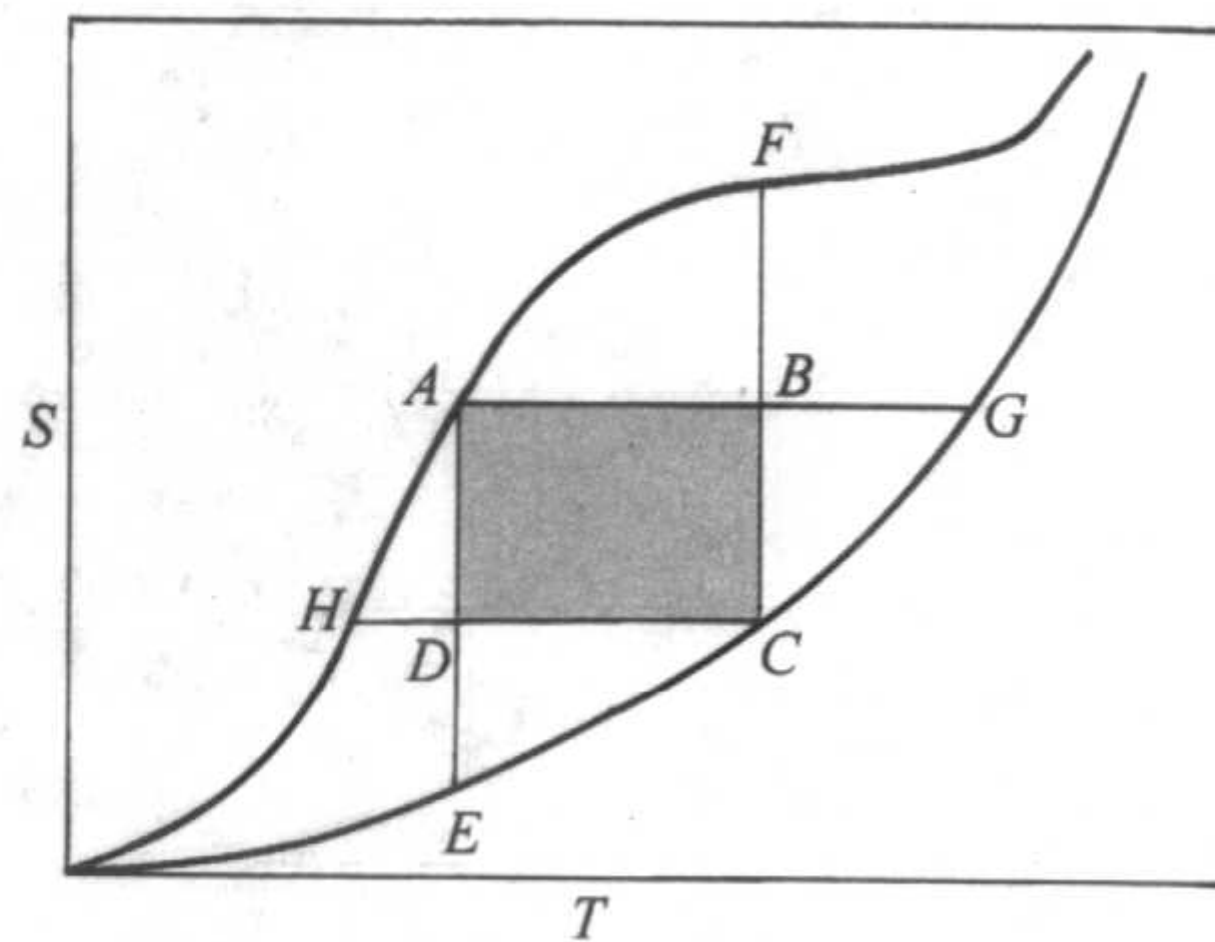


图 12.2-2 Carnot、Ericsson、Brayton 循环 ( $T \sim S$  图)

迈向可实用室温磁制冷机是以 J. A. Barclay 和 W. A. Steyert 提出的主动式磁蓄冷器（AMR）的设计为标志。由 Pecharsky 绘出采用该蓄冷器设计的视温磁制冷循环如图 12.2-3 所示。因为室温磁制冷机采用主动式磁蓄冷器方案的突破，它既能消除晶格熵对制冷循环的影响，又能拉大制冷循环高低温温差，从而从原理上研制出室温磁制冷机已成为可能。



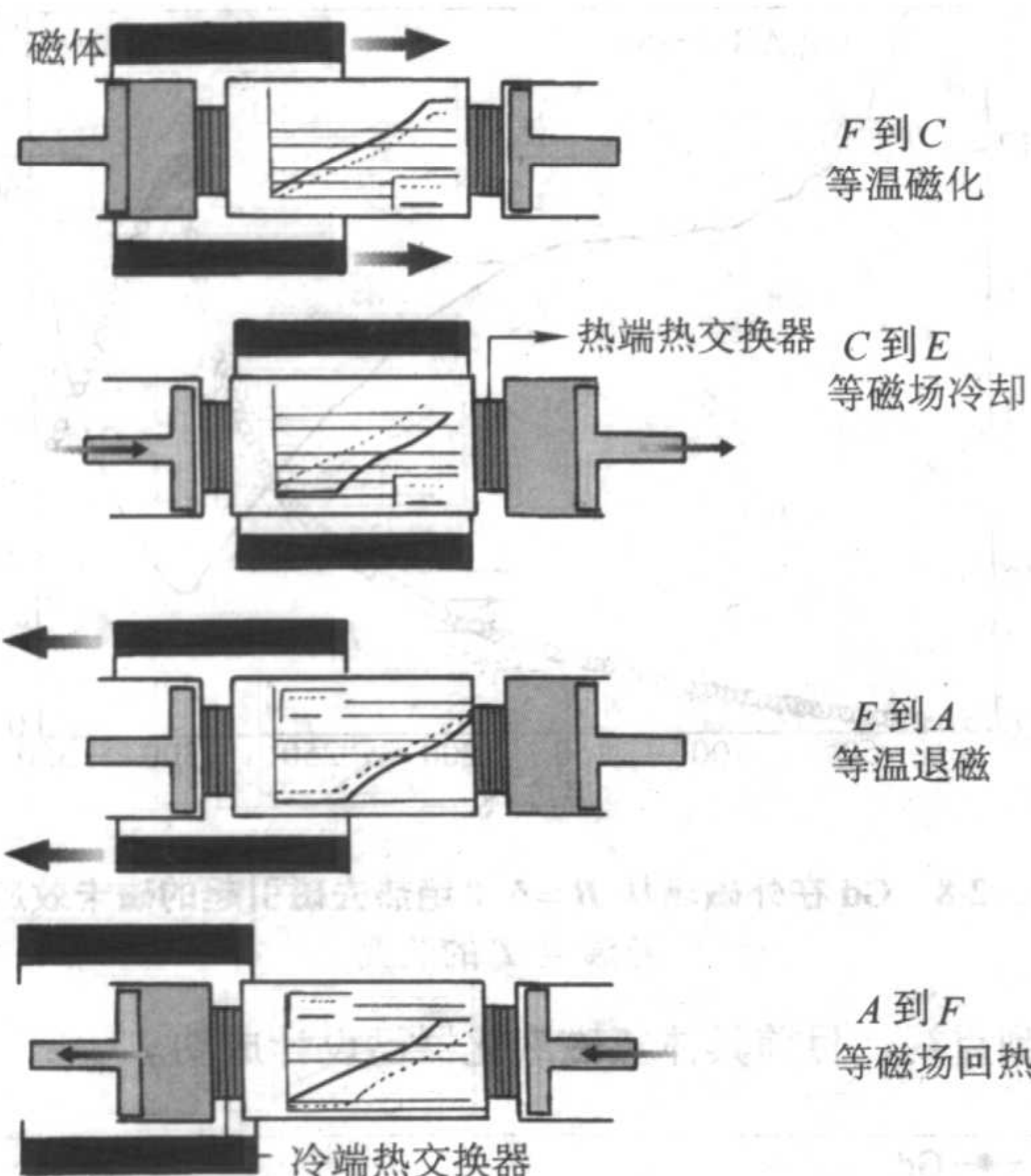


图 12.2-3 主动式磁蓄冷器 (AMR) 工作示意图

有了 Brown 和 Barclay 等的前期工作, 虽然从原理上实现室温磁制冷机或磁空调器已成为可能, 但是机械结构如何构成室温磁制冷机或磁空调器, 还是难度较大的技术课题。磁空调器研究最近期的重大突破是由美国威斯康星州麦迪逊宇航公司与 Ames 实验室合作制成实验室原理机的问世为标志。该实验室原理机是用 3 kg Gd 球填入两个磁热效应的罐腔中, 用水作为热传输流体。两磁热罐周期性往复地被磁化和退磁。往复频率选取 1/6 Hz 时在 5 T 磁场下运转, 制冷功率最高可达 500 W。若选用 1.5 T 外磁场, 还可达 200 W 制冷功率。估计其制冷系数 (COP) 在 5 T 外磁场可达 15, 而 1.5 T 外磁场约为 3。在 5 T 外磁场其制冷效率达相应可逆卡诺循环的 60%。图 12.2-4 为该原理机原理图。图 12.2-5 为实际机器外观图。据报道, 该机运转平稳、安静。其制冷性能优于现在的氟里昂制冷机。

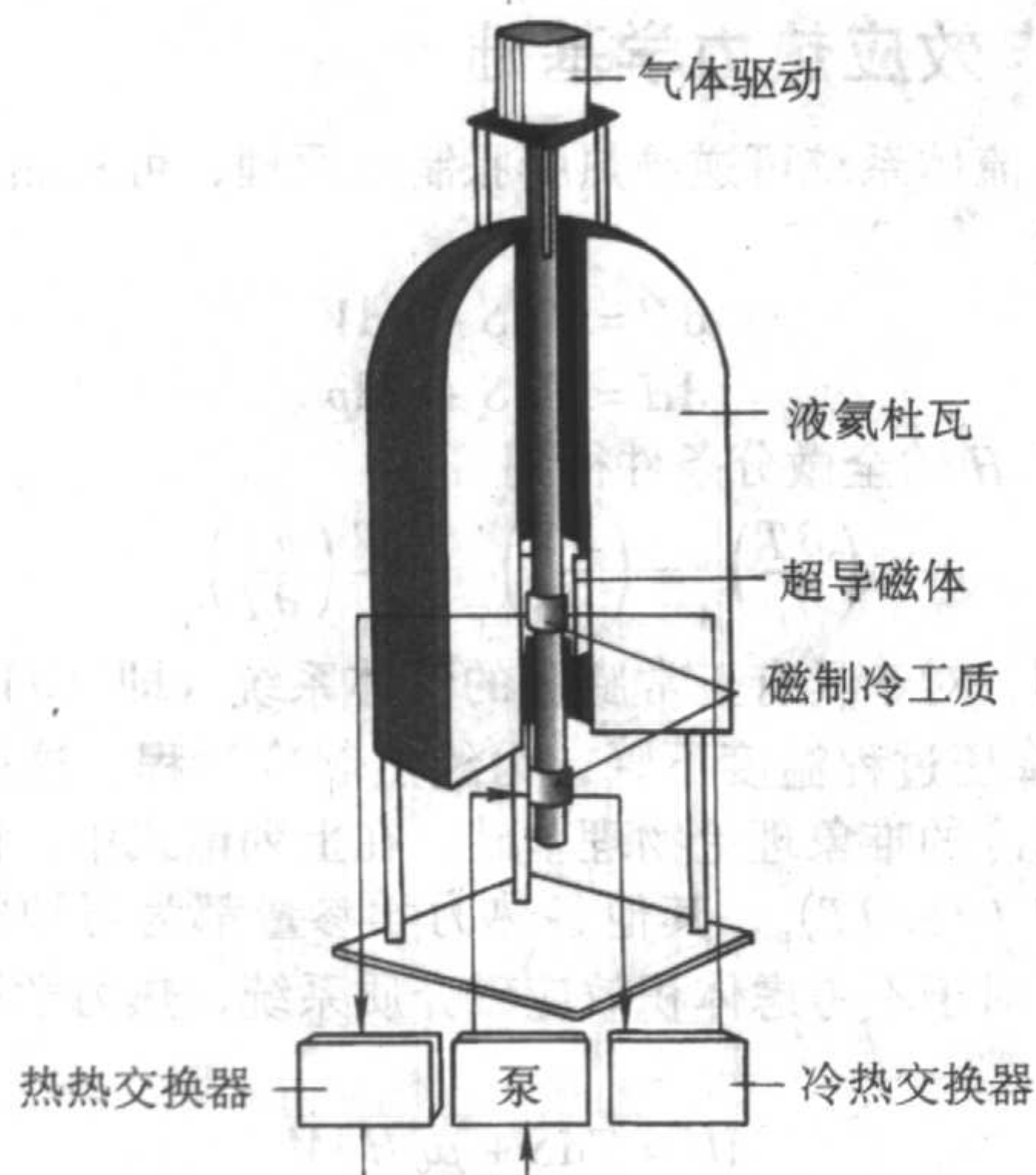


图 12.2-4 磁空调器原理机原理图

显然, 该原理机还不能走向市场, 但是明确显示制备出磁空调器已不是科学家脑海中的设想, 它已成为现实。下一步的任务是改进其性能, 降低成本, 让其成为市场可接受产品, 成为对现有氟里昂空调器具有竞争力的商品。目前研制

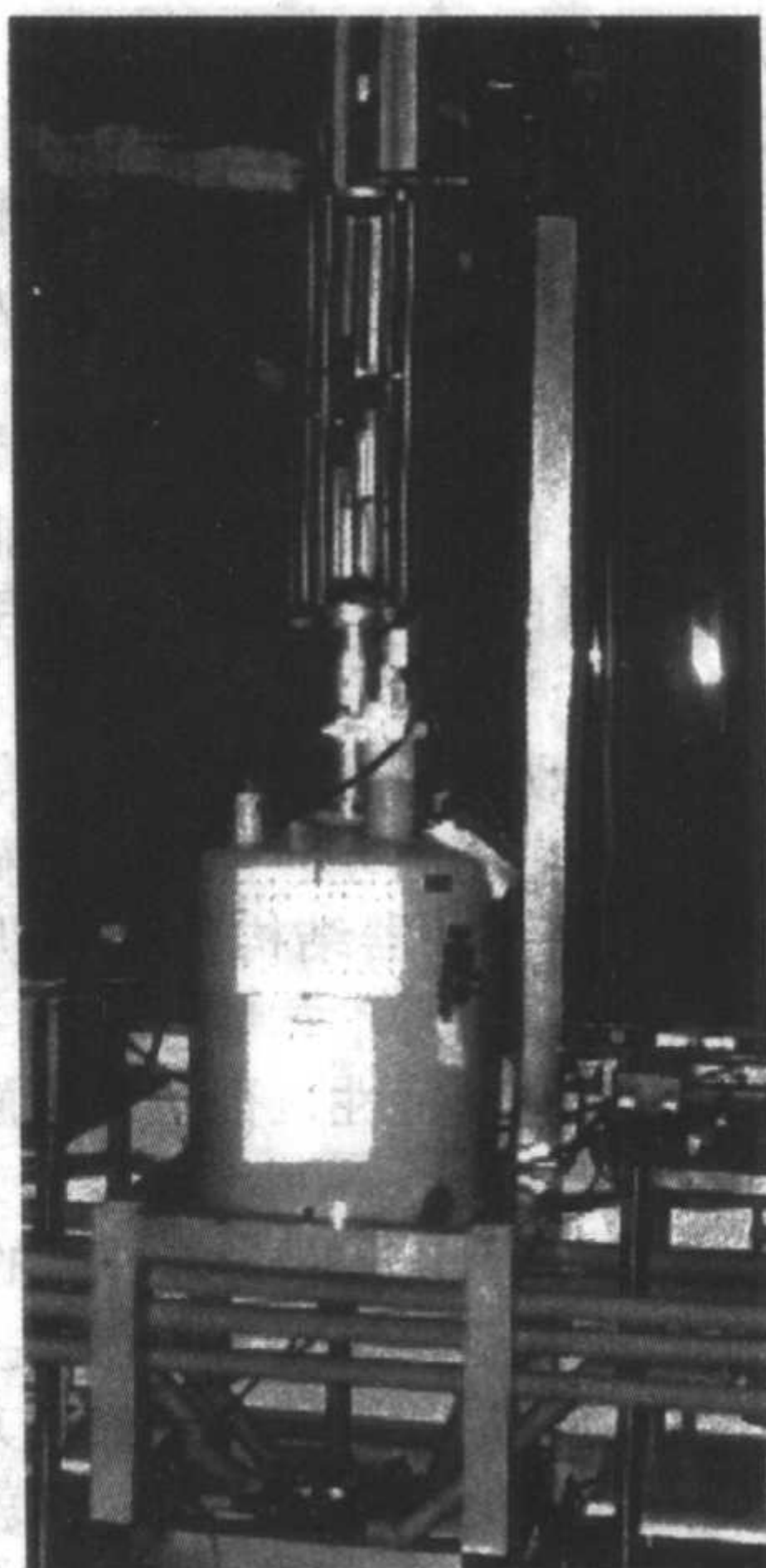


图 12.2-5 磁空调器原理机实际机器外观图

的实用空调器是采用永磁旋转式磁空调器, 其原理图如图 12.2-6 所示, 仍用金属 Gd 为工作介质, 材料磁化和退磁是通过旋转轮完成, 该机实物如图 12.2-7 所示。

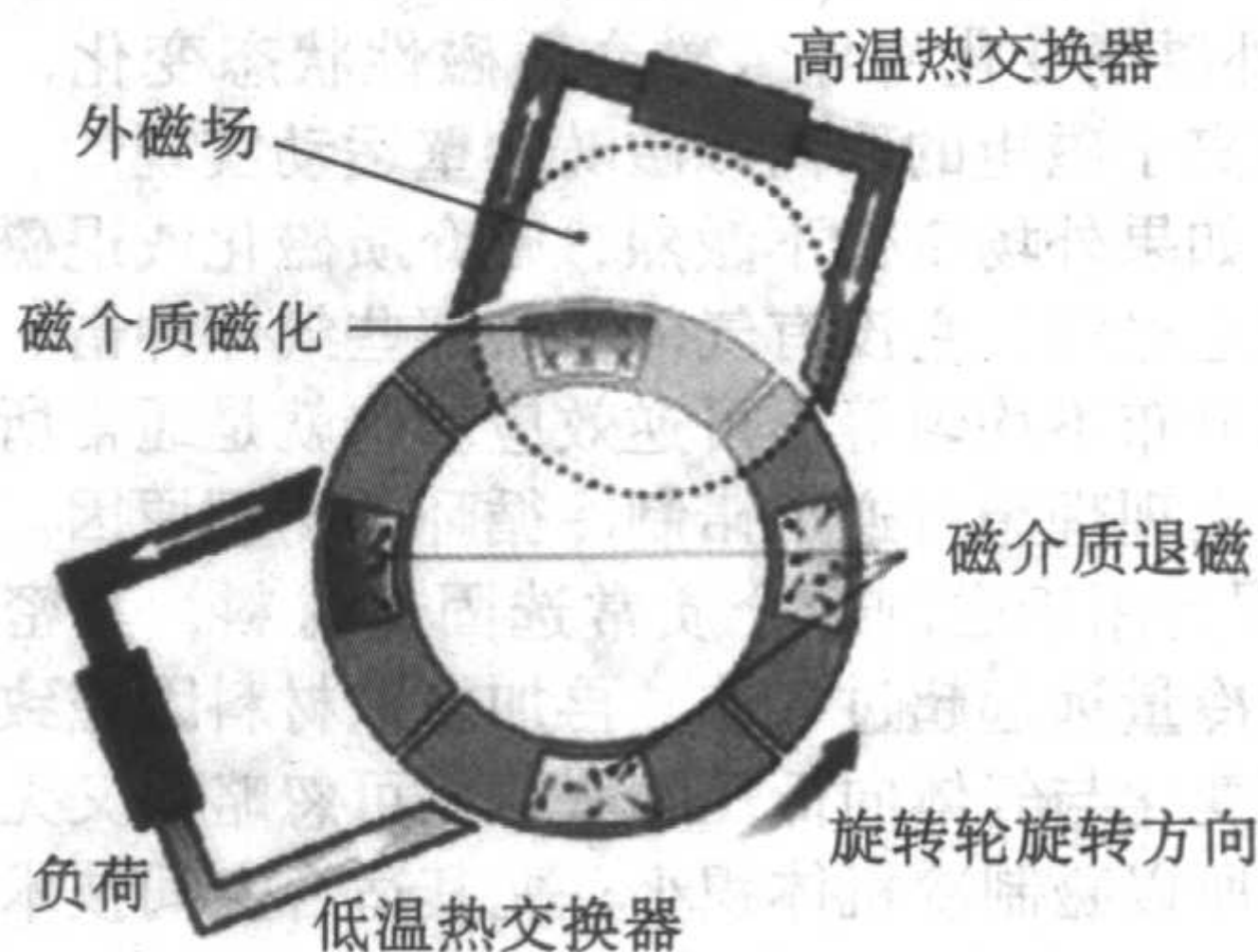


图 12.2-6 永磁旋转式空调器原理图

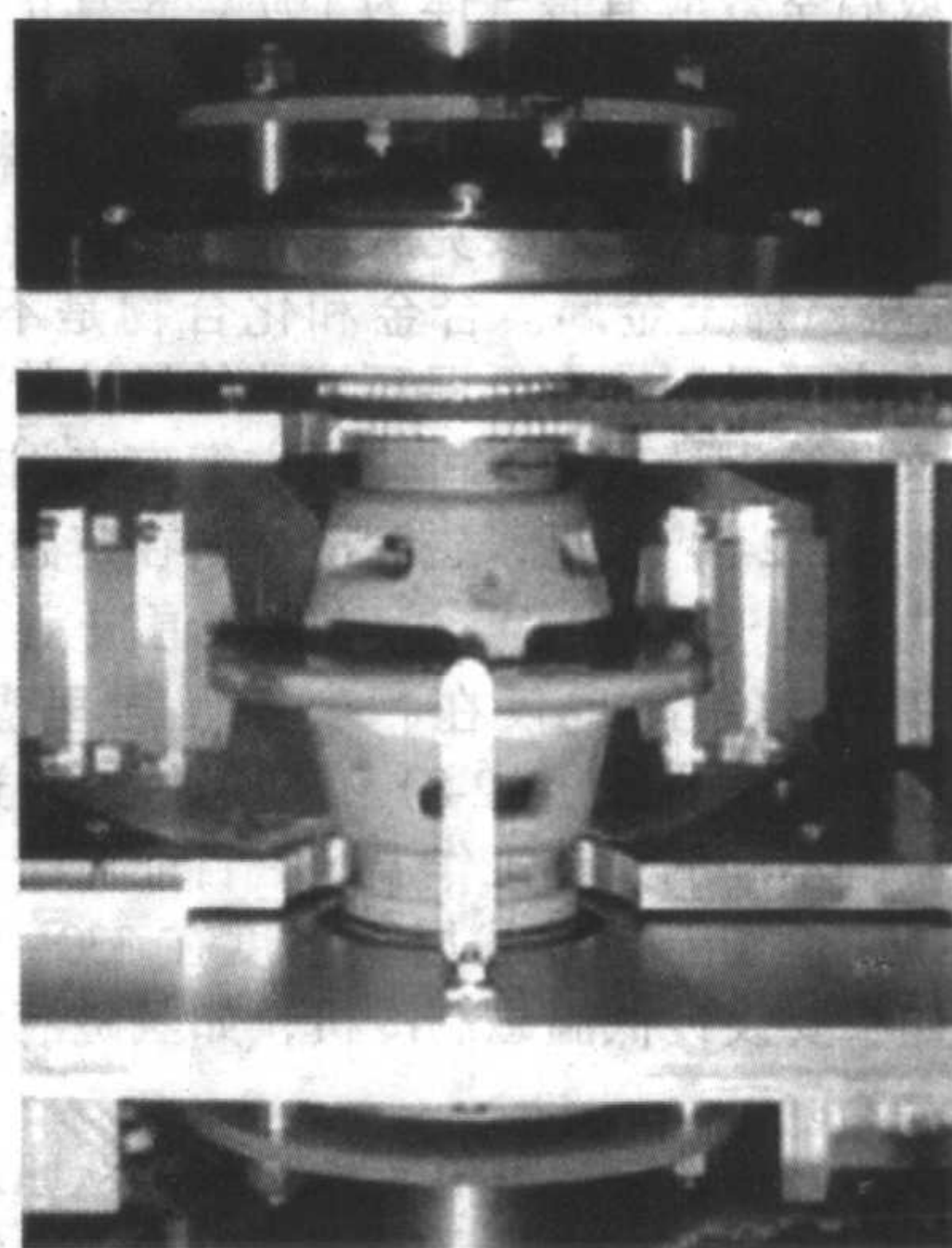


图 12.2-7 永磁旋转式磁空调器

据近期磁空调器研究所获信息, 2003 年 10 月 15 日美国



能源部拨款资助 148 万美元，申请者威斯康星州麦迪逊宇航公司自筹 49 万余美元立项。要求在近期 18 个月内进一步改进永磁旋转式磁空调器，以降低成本，并且比现有市售氟里昂空调器节能 40%，以节约能源和彻底根除氟里昂对大气层的破坏。如果该项科研计划能够顺利完成，相信磁制冷技术走向市场的日期不会遥远。

由此可见永磁旋转式磁空调器确有希望走向市场，但其制冷系数仅仅比现有市售氟里昂空调器节能 40%。而理论上热力学可逆磁空调器的制冷系数能比氟里昂机大 10 倍，所以研制出理想的磁空调器还存在相当大学术空间。看来研制市售磁空调器采用主动式蓄冷器是必需的，否则难以消除晶格熵影响，也达不到实用温差。但是在新磁制冷材料方面的探索，以及 AMR 和磁空调器结构的革新仍是当前磁空调器研究热点课题。前者这正是本章要介绍的主要内容。

依据磁介质的基本物理特性，很容易理解采用磁制冷效应达到制冷过程的优越性。

1) 磁制冷是靠磁介质处于外磁场场强的变化从而实现降温的，它不同于气体降温要改变与气体直接热接触的媒质位移来实现，所以磁制冷是利用非热接触性方式降温。因而它极方便实现极低温度绝热降温手段。这就是多年来在激光制冷发现之前低温物理实验室获低达  $10^{-7}$  K 极低温区唯一可选择的降温过程。

2) 再则，因为可以通过控制磁介质外磁场变化实现其制冷循环过程，即构成磁制冷机。如果选择电磁铁来实现磁制冷循环的外磁场变化，那么就可以设计出无运动部件、无需如气体制冷机所用的压缩机和膨胀机，以实现无噪声、长寿命运转。这也是空间技术最理想的制冷机。

3) 外磁场变化将导致磁介质磁性状态变化，它是以改变介质中离子磁矩的取向或磁畴壁运动实现的，其弛豫时间极短。如果外场变化不激烈，磁介质磁化或退磁过程几乎可视为可逆过程。它没有气体膨胀那些气体冲击、流动、黏滞、温度分布不均匀等不可逆效应。这就是通常所讲的磁制冷效应可实现理想可逆卡诺制冷循环的物理原因。

4) 因为用于磁制冷介质常选固体材料，其密度大，单位体积制冷量远远超过气体，再加之该材料因磁致伸缩所引起的体积变化与气体向低压膨胀相比可忽略，又无压缩机和膨胀机，所以磁制冷机体积小，尤其适合空间技术在星体上的应用。

5) 室温磁制冷机彻底摆脱了利用氟里昂、二氧化碳等对环境污染或温室效应有害气体为工质，是真正的绿色制冷工程。

上述概述了磁制冷效应的优越性，但是同样也应该看到，磁制冷走向广泛应用还要克服许多问题。

1) 顺磁盐、稀土金属、合金和化合物是不良电导体。传热主要依靠声子散射，在低温环境热传导性能差，换热系数也较小，这些给设计磁制冷机传热方案带来困难。

2) 由式 (12.2-5) 可见，磁制冷材料在定磁场下磁化强度对温度的偏导数  $(\partial M/\partial T)_H$  绝对值数值决定了制冷效应大小，对于铁磁体制冷也仅在相变点及居里温度低温区 30~40 K 温度范围（见图 12.2-8）有应用价值。这样必然形成不同磁介质有不同的最佳工作温区。目前对于设计室温磁制冷机而言，还迫切希望寻找居里温度在 330~340 K 左右磁性材料。如果要设计低温磁制冷机，如氢磁液化器，要采用多级串连方案。

例如 K. A. Gschneidner, 和 V. K. Pecharsky 从原理上提出氢磁液化器方案，如图 12.2-9 所示。该方案要用 8 级磁制冷材料为工质串联完成，磁介质采用稀土金属和合金，图中 ABC 三磁介质还在寻找中。液态氢是民用与空间技术重要的液体燃料，在工业和环保领域也有重要应用。近期这方面研究工

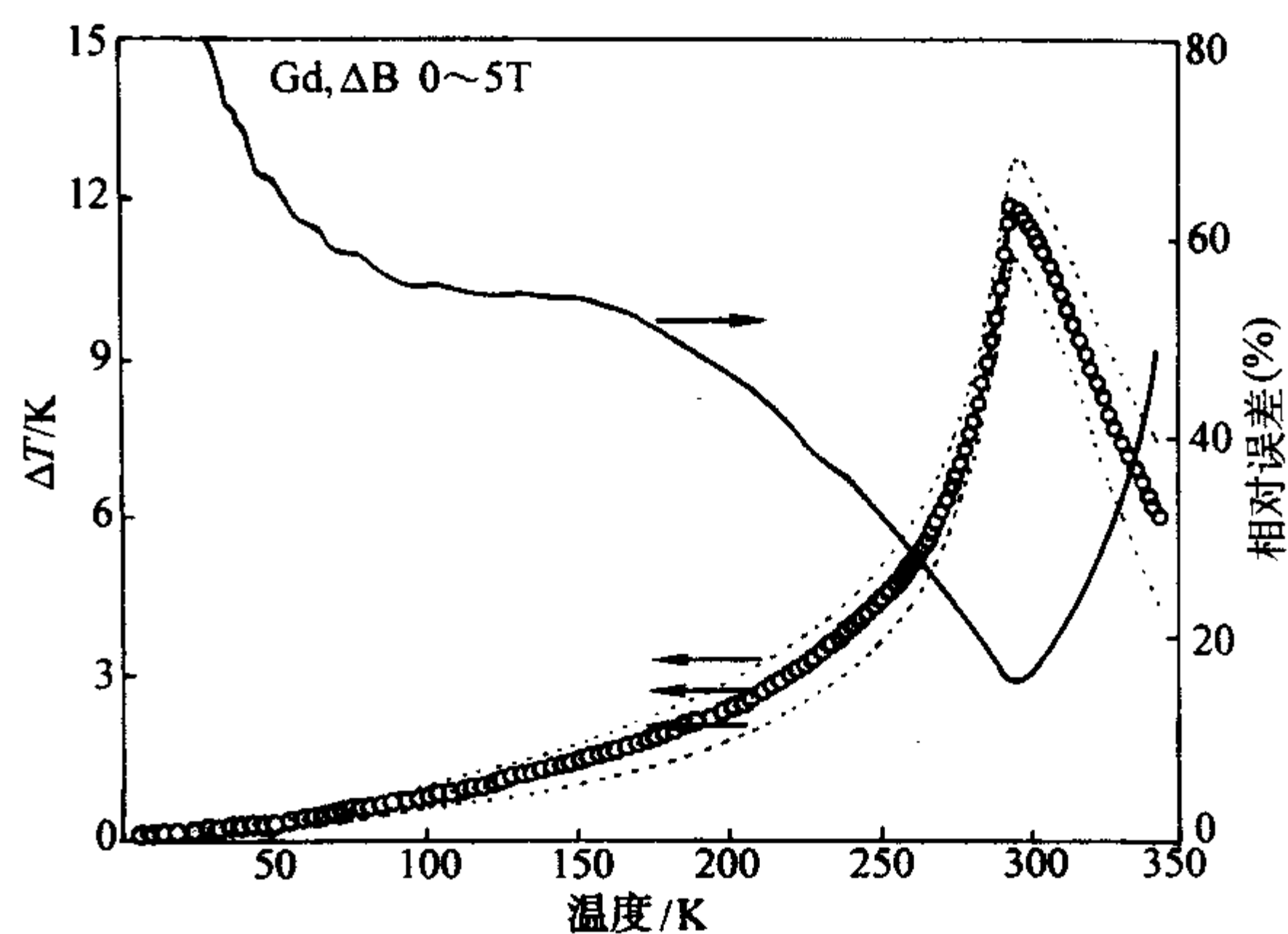


图 12.2-8 Gd 在外磁场从  $B = 5$  T 绝热去磁引起的磁卡效应  $\Delta T$  随温度  $T$  的改变

作受到重视。目前具体氢磁液化器已设计成功。

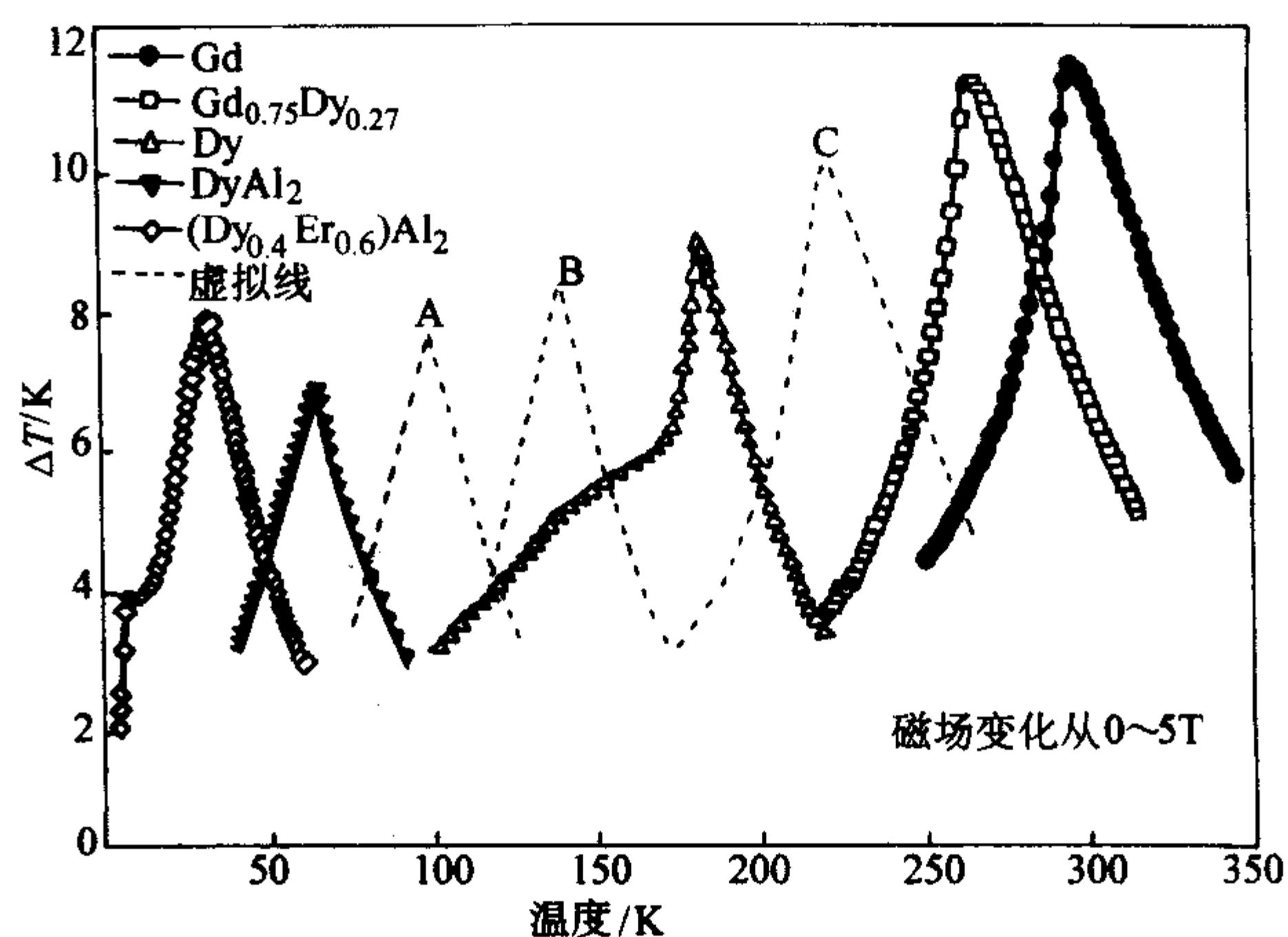


图 12.2-9 关于磁氢液化器设想

3) 现有磁制冷材料成形工艺的性能稳定性，不易氧化和水解也是急待研究的课题。

## 1 磁卡效应热力学基础

通常流体系统可逆绝热膨胀制冷原理，可从热力学第一定律讨论

$$dU = TdS - pdV \quad (12.2-1)$$

$$\text{或} \quad dH = TdS + Vdp \quad (12.2-2)$$

据上式焓  $H$  的全微分条件得到

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (12.2-3)$$

该式表明，对于具有正常膨胀的气体系统（即  $(\partial V/\partial T)_p > 0$ ）绝热降压过程温度下降，为绝热制冷过程。这就是气体膨胀机制冷的唯象理论物理基础。在上列诸式中，比定压热容  $c_p = T(\partial S/\partial T)_p$ ，其他各热力学参量都为习惯符号，不再赘述。对于不考虑体积效应磁介质系统，热力学第一定律为

$$dU = TdS + \mu_0 HdM \quad (12.2-4)$$

在数学上注意到式 (12.2-1) 及式 (12.2-4)  $P \rightarrow \mu_0 H$  和  $M \rightarrow V$  的对应关系，立即可写出绝热去磁制冷的唯象表式

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_s = -\mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial S}\right)_H = -\mu_0 \frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \quad (12.2-5)$$

若考虑单位体积磁介质，上式中  $M$  为磁化强度； $H$  为磁场强度； $\mu_0$  为真空磁导率； $C_H$  为定磁场单位体积比热容。



$$C_H = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_H \quad (12.2-6)$$

从该式可知, 对于  $(\partial M / \partial T)_H$  为负值的磁介质, 绝热去磁为降温过程。式 (12.2-5) 也可写成在磁测量中常用的两个积分形式。

绝热降温

$$\Delta T = -\mu_0 \int_{H_i}^{H_f} \frac{T}{C_H} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (12.2-7)$$

等温磁熵变

$$\Delta S_M = \mu_0 \int_{H_i}^{H_f} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (12.2-8)$$

在求导式 (12.2-8) 中用到式 (12.2-6) 与下式

$$\left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = - \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_H \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_T \quad (12.2-9)$$

$\Delta T$  和  $\Delta S_M$  是样品磁卡效应强弱的重要标志。在以后具体材料磁卡效应讨论中常会遇到。 $\Delta T$  习惯称具体磁性材料的磁卡效应, 本章其后常会提到。

因为顺磁材料物态方程可用居里定律表示

$$M = C \frac{H}{T} \quad (12.2-10)$$

式中,  $C$  为磁性材料的居里常数。直接与材料原子磁偶极矩相关。将式 (12.2-10) 代入式 (12.2-5), 立即有

$$\left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = \mu_0 C \frac{H}{TC_H} \quad (12.2-11)$$

这就是顺磁盐降温的数学表式。

如果用粗略物理图像描述上列两种制冷物理机理的差别, 可借图 12.2-10 顺磁盐制冷与气体膨胀制冷相对应进行比较。

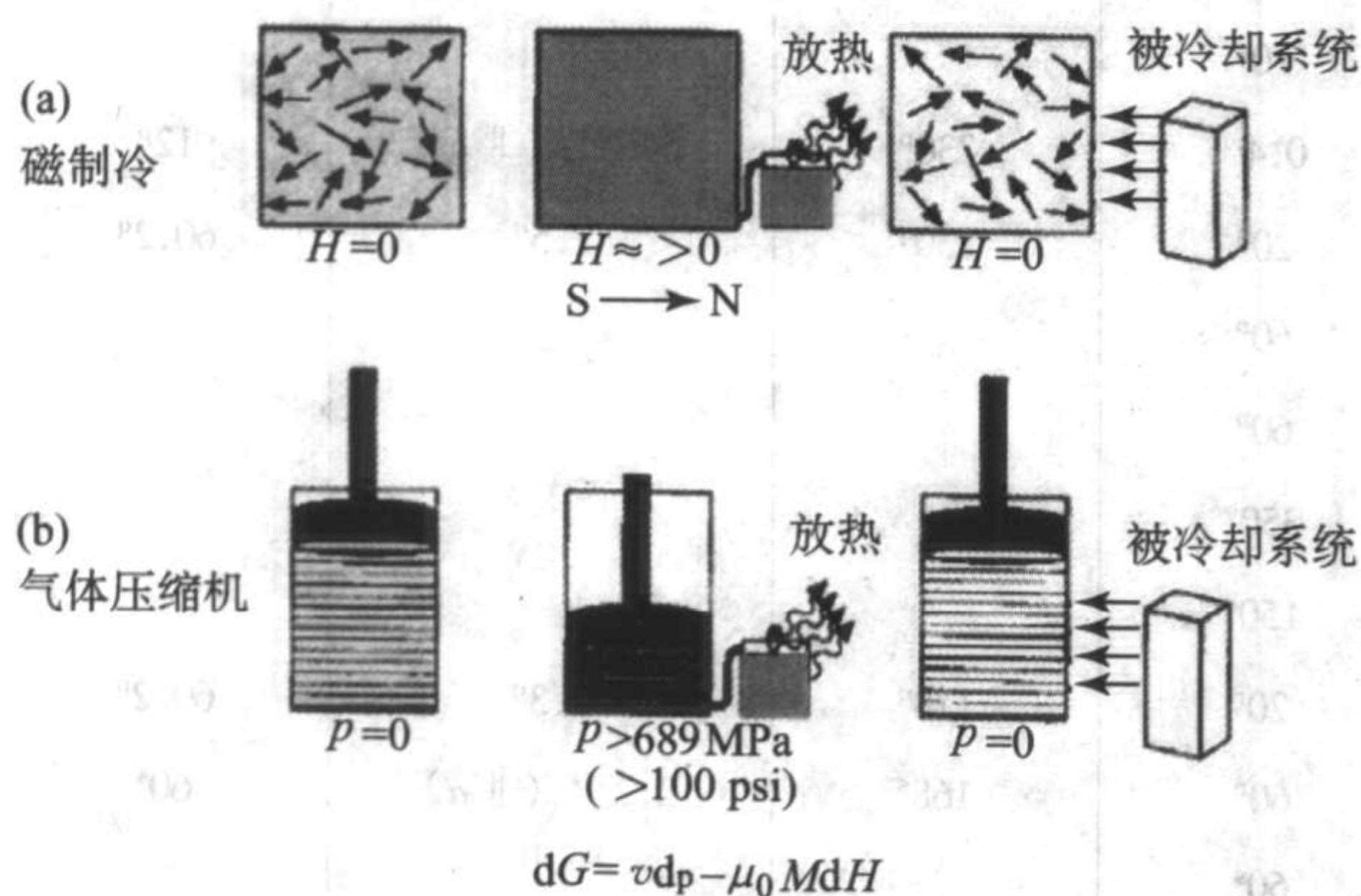


图 12.2-10 两种制冷物理机理比较

在图 12.2-10a 中表示, 在零磁场磁介质离子固有磁矩呈混乱状态, 总磁化强度为零。它对应图 12.2-10b 中气体在气缸中处于极低压情况; 其后磁介质处于高外磁场时, 离子磁矩定向排列, 总位能下降, 磁介质向外排出热量。对应于 12.2-10b 中气体被等温压缩情况, 气体向外放热。图 12.2-10a 中表示磁体移出外场, 离子磁矩又恢复到混乱状态, 诸离子磁矩总位能增加, 系统向外吸热。这对应于图 12.2-10b 中等温膨胀向外吸热过程。

关于磁卡效应微观理论相对较复杂, 有兴趣读者可参看磁性理论或固体理论等相关书籍。如果仅简要了解材料磁卡效应相关微观机理, 如电子熵、晶格熵、顺磁、铁磁熵微观表式等, 可参看黄昆、韩汝琦著《固体物理学》。

## 2 顺磁盐

现在用于磁制冷材料, 还都局限于具有局域磁矩的离子组成, 特别 4f 族稀土离子或 3d 族过渡金属离子。因为在这两组未填满电子壳层会形成总自旋角动量  $S$ , 以及电子轨道运动形成总轨道角动量  $L$ , 其总角动量  $J = L + S$ 。如果具有总自旋  $J$  诸离子磁矩间作用很弱, 则材料显示顺磁性。顺磁材料处于极低温温区熵与温度关系如图 12.2-11 所示。当顺磁材料处于高磁场  $B$  退场时, (从 A 到 B) 即为降温过程。

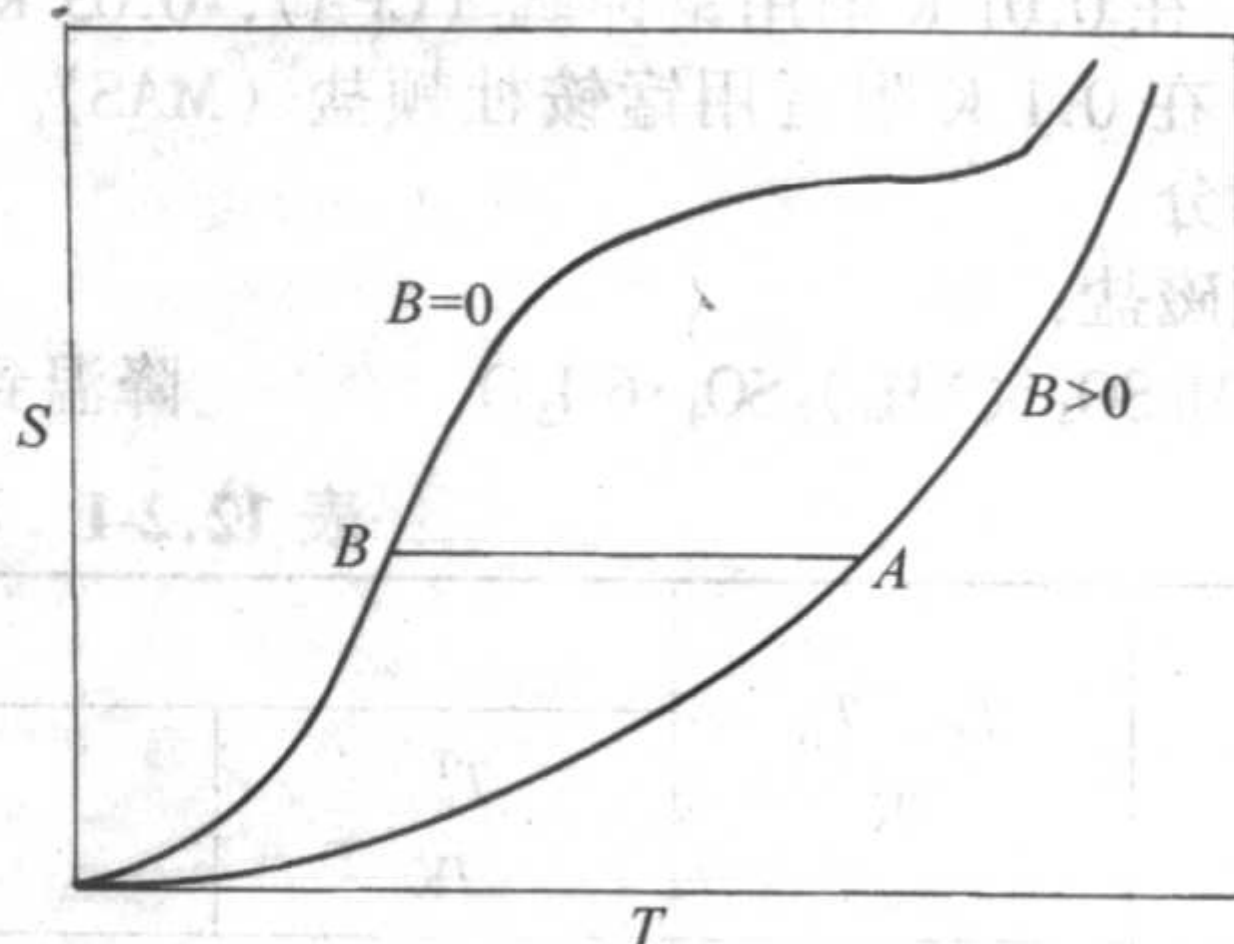


图 12.2-11 顺磁材料制冷原理

常用顺磁材料有硫酸铈镁、铁铵矾、铬钾矾、锰铵杜顿盐。在上列顺磁盐材料中, 除硫酸铈镁外, 后者是非稀土化合物。

### (1) 硫酸铈镁 (CMN)

1953 年就发现硫酸铈镁 (CMN) 的制冷效应, 其后应用范围日趋发展, 并用于作磁温度计。如果制冷初始条件选取合适, CMN 制冷温度可达 2 mK。CMN 的分子式为  $2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 。密度为: 在 302 K 为  $2.086 \text{ kg/m}^3$ ; 4.2 K 为  $2.140 \text{ kg/m}^3$ 。

温度从 0.5 ~ 4.2 K 范围, 在零场下其热容量  $C_{H=0}$  表式为

$$\frac{C_{H=0}}{Nk} = 4.98 \times 10^{-4} T^3 + \left( \frac{35.5}{T} \right)^2 \times \left\{ \frac{\exp\left(\frac{35.5}{T}\right)}{\left[ \exp\left(\frac{35.5}{T}\right) + 1 \right]^2} \right\} \quad (12.2-12)$$

式中,  $N$  为样品中铈离子数;  $k$  为玻耳兹曼常数,  $k = 1.380662 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ , 该式右式为纯数值。右式中第一项为 Debye 比热贡献, 第二项为 Schottky 比热贡献。在极低温区近 10 mK, 其热容量表式可较精确写为

$$\frac{C_{H=0}}{Nk} T^2 \approx 4.5 \times 10^{-6} \text{ K}^2 \quad (12.2-13)$$

### (2) 铁铵矾 (FAA)

铁铵矾 (FAA) 的分子式为  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 。密度为  $1.712 \text{ kg/m}^3$ , 一般认为三价 Fe 离子处于面心立方晶格面上。在温度 1 ~ 4.2 K 之间, 由比热测量获得的熵表式为

$$\frac{S}{Nk} = \ln 6 + \frac{6.74 \times 10^{-3}}{T^2} + 1.41 \times 10^{-4} T^3 \quad (12.2-14)$$

式中,  $N$  为样品中铁离子数;  $k$  为玻耳兹曼常数。铁铵矾可用液<sup>4</sup>He 降压降温 1 K 池为预冷初温, 绝热去磁可降到 50 mK。

### (3) 铬钾矾 (CPA)

铬钾矾 (CPA) 是较广泛应用的磁制冷顺磁材料。其分子式为  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 。在室温密度为  $1.628 \text{ kg/m}^3$ , 温度在 1 ~ 4.2 K 之间, 从热容量实验结合求得熵表式为



$$\frac{S}{Nk} = \ln 4 + \frac{8.12 \times 10^{-3}}{T^2} + 1.65 \times 10^{-4} T^3 \quad (12.2-15)$$

式中， $N$  为样品中铬离子数； $k$  为玻耳兹曼常数。

(4) 锰铵杜顿盐 (MAS)

分子式为  $\text{MnSO}_4 (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，密度为  $1.830 \text{ kg/m}^3$ ，温度在  $0.27 \sim 0.7 \text{ K}$  之间零磁场的熵表式为

$$\frac{S}{Nk} = \ln 6 + \frac{0.015}{T^2} \quad (12.2-16)$$

式中， $N$  为样品中锰离子数； $k$  为玻耳兹曼常数。

在具体降温实验中，降温望降到  $0.01 \text{ K}$  以下用硫酸铈镁 (CMN)，在  $0.01 \text{ K}$  前用铬钾矾 (CPA)， $0.03 \text{ K}$  前用铁铵矾 (FAA)。在  $0.1 \text{ K}$  附近用锰铵杜顿盐 (MAS)。顺磁盐习惯作如下划分。

高温顺磁盐：

MAS:  $\text{MnSO}_4 (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$       降温到  $0.17 \text{ K}$

FAA:  $\text{Fe}_2 (\text{SO}_4)_3 (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$       降温到  $0.03 \text{ K}$

低温顺磁盐：

CPA:  $\text{Cr}_2 \text{SO}_4 \text{K}_2 \text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$       降温到  $0.01 \text{ K}$

CMN:  $2\text{Ce} (\text{NO}_3)_3 3\text{Mg} (\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$       降温到  $0.002 \text{ K}$

3 稀土金属与合金

3.1 稀土金属

具有强磁制冷效应的稀土金属有 Gd、Dy，以及 Tb、Ho 等，它们具有密排六方晶体结构。Gd 主要表现为铁磁序，Tb、Dy、Ho 在温区  $T_c$  到奈耳温度  $T_N$  表现螺旋反铁磁结构，在此温区当外磁场超过临界值  $H_c$  时，样品会转变为铁磁态。在相变点将会产生一级相变。该结构在外磁场诱导下磁卡效应如表 12.2-1 所示。

表 12.2-1 稀土金属磁卡效应诸作者报道的数值

| 元素 | $T_C, T_N$<br>/K | MCE                      |                                |                      | $-\Delta S_M$            |   |                      |
|----|------------------|--------------------------|--------------------------------|----------------------|--------------------------|---|----------------------|
|    |                  | $T_{\text{max}}^T$<br>/K | $\Delta T$<br>/K               | $\Delta B$<br>/0.1 T | $T_{\text{max}}^S$<br>/K | $-\Delta S_M$<br>/J·mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> | $\Delta B$<br>/0.1 T |
| Gd | 292 <sup>a</sup> | 296 <sup>b</sup>         | 11.2 <sup>b</sup>              | 50 <sup>b</sup>      | 294 <sup>i</sup>         | 1.75 <sup>i</sup>                                     | 60 <sup>j</sup>      |
|    | 294 <sup>h</sup> | 296 <sup>b</sup>         | 5.6 <sup>b</sup>               | 20 <sup>b</sup>      | 292 <sup>i</sup>         | 0.55 <sup>i</sup>                                     | 10 <sup>j</sup>      |
|    |                  | 296 <sup>c</sup>         | 18.8 <sup>c</sup>              | 100 <sup>c</sup>     | 295 <sup>i</sup>         | 3.2 <sup>①j</sup>                                     | 10 <sup>j</sup>      |
|    |                  | 296 <sup>d</sup>         | 10.8 <sup>d</sup>              | 50 <sup>d</sup>      | 295 <sup>k</sup>         | 0.78 <sup>②k</sup> (   c)                             | 12 <sup>k</sup>      |
|    |                  | 294 <sup>e</sup>         | 4.8 <sup>c</sup>               | 20 <sup>e</sup>      |                          |   |                      |
|    |                  | 293 <sup>f</sup>         | 14 <sup>f</sup>                | 70 <sup>f</sup>      |                          |   |                      |
|    |                  | 295 <sup>h</sup>         | 5.8 <sup>h</sup>               | 20 <sup>h</sup>      |                          |   |                      |
|    |                  | 296 <sup>h</sup>         | 19.5 <sup>②h</sup> (   c)      | 100 <sup>h</sup>     |                          |   |                      |
|    |                  | 294 <sup>g</sup>         | 2.8 <sup>②g</sup> (   a,    c) | 10 <sup>g</sup>      |                          |   |                      |
|    |                  |                          |                                |                      |                          |   |                      |
| Tb | 230 <sup>l</sup> | 227 <sup>m</sup>         | 0.23 <sup>②m</sup> (   b)      | 0.4 <sup>m</sup>     | 230 <sup>p</sup>         | 0.6 <sup>②k</sup> (   a)                              | 12 <sup>p</sup>      |
|    |                  | 231 <sup>n</sup>         | 5 <sup>n</sup>                 | 20 <sup>n</sup>      | 230 <sup>q</sup>         | 2.5 <sup>q</sup>                                      | 60.2 <sup>q</sup>    |
|    |                  | 233 <sup>n</sup>         | 10.5 <sup>n</sup>              | 60 <sup>n</sup>      |                          |   |                      |
|    |                  | 231 <sup>n</sup>         | 10 <sup>②n</sup> (   b)        | 60 <sup>n</sup>      |                          |   |                      |
|    |                  | 230 <sup>o</sup>         | 60 <sup>②o</sup> (basal plane) | 350 <sup>o</sup>     |                          |   |                      |
|    |                  | 230 <sup>o</sup>         | 43 <sup>②o</sup> (basal plane) | 150 <sup>o</sup>     |                          |   |                      |
|    |                  |                          |                                |                      |                          |   |                      |
| Dy | 180 <sup>l</sup> | 180 <sup>r</sup>         | 2.2 <sup>r</sup>               | 20 <sup>r</sup>      | 178 <sup>q</sup>         | 2.3 <sup>q</sup>                                      | 60.2 <sup>q</sup>    |
|    |                  | 179 <sup>n</sup>         | 8.6 <sup>n</sup>               | 60 <sup>n</sup>      | 168 <sup>s</sup>         | 2.2 <sup>②s</sup> (   a)                              | 60 <sup>r</sup>      |
|    |                  | 177.5 <sup>s</sup>       | 7.7 <sup>②s</sup> (   a)       | 60 <sup>s</sup>      |                          |   |                      |
|    |                  | ≈178 <sup>s</sup>        | ≈6.5 <sup>②s</sup> (   b)      | 60 <sup>s</sup>      |                          |   |                      |
| Ho | 134 <sup>l</sup> | 132 <sup>u</sup>         | 4.6 <sup>u</sup>               | 60 <sup>u</sup>      | 130 <sup>q</sup>         | 1.8 <sup>q</sup>                                      | 60.2 <sup>q</sup>    |
|    |                  | 136 <sup>v</sup>         | 6.1 <sup>v</sup>               | 70 <sup>v</sup>      |                          |   |                      |
| Er | 85 <sup>w</sup>  | 85 <sup>u</sup>          | 3.2 <sup>v</sup>               | 60 <sup>u</sup>      | 85 <sup>q</sup>          | 1.2 <sup>q</sup>                                      | 60.2 <sup>q</sup>    |
|    |                  | 86 <sup>x</sup>          | 4.7 <sup>x</sup>               | 75 <sup>x</sup>      |                          |   |                      |
| Tm | 56 <sup>y</sup>  | 58 <sup>u</sup>          | 1.5 <sup>u</sup>               | 60 <sup>u</sup>      |                          |   |                      |
|    |                  | 58                       | 3.1                            | 70                   |                          |   |                      |

① In J/kg K。  
② 在单晶上测量 (括号的为磁场方向)。  
(a) Nikitin et al. (1991d); (b) Pecharsky and Gschneidner (1996); (c) Gschneidner and Pecharsky (1997a); (d) Benford and Brown (1981); (e) Hashimoto et al. (1981); (f) Brown (1976); (g) Nikitin et al. (1978); (h) Dankov et al. (1998); (i) Tishin (1990b); (j) Foldeaki et al. (1995); (k) Dankov et al. (1992); (l) Bykhover et al. (1990); (m) Nikitin et al. (1989b); (n) Tishin (1988); (o) Druzhinin et al. (1977); (p) Dan'kov et al. (1996); (q) Nikitin and Tishin (1988); (r) Hudgins and Pavlovic (1965); (s) Nikitin et al. (1991a); (t) Nikitin et al. (1991d); (u) Tishin and Martinenko (1995); (v) Green et al. (1988); (w) Milton and Scott (1967); (x) Zimm et al. (1988); (y) Brun et al. (1970)。



Tishin 据样品比热和磁卡效应在外磁场变化 6.02 T 时计算出稀土金属 Tb、Dy、Ho、Er 的磁熵变  $\Delta S_M$  如图 12.2-12 所示。该图对在不同温区设计制冷机选取不同制冷工质有参考意义。

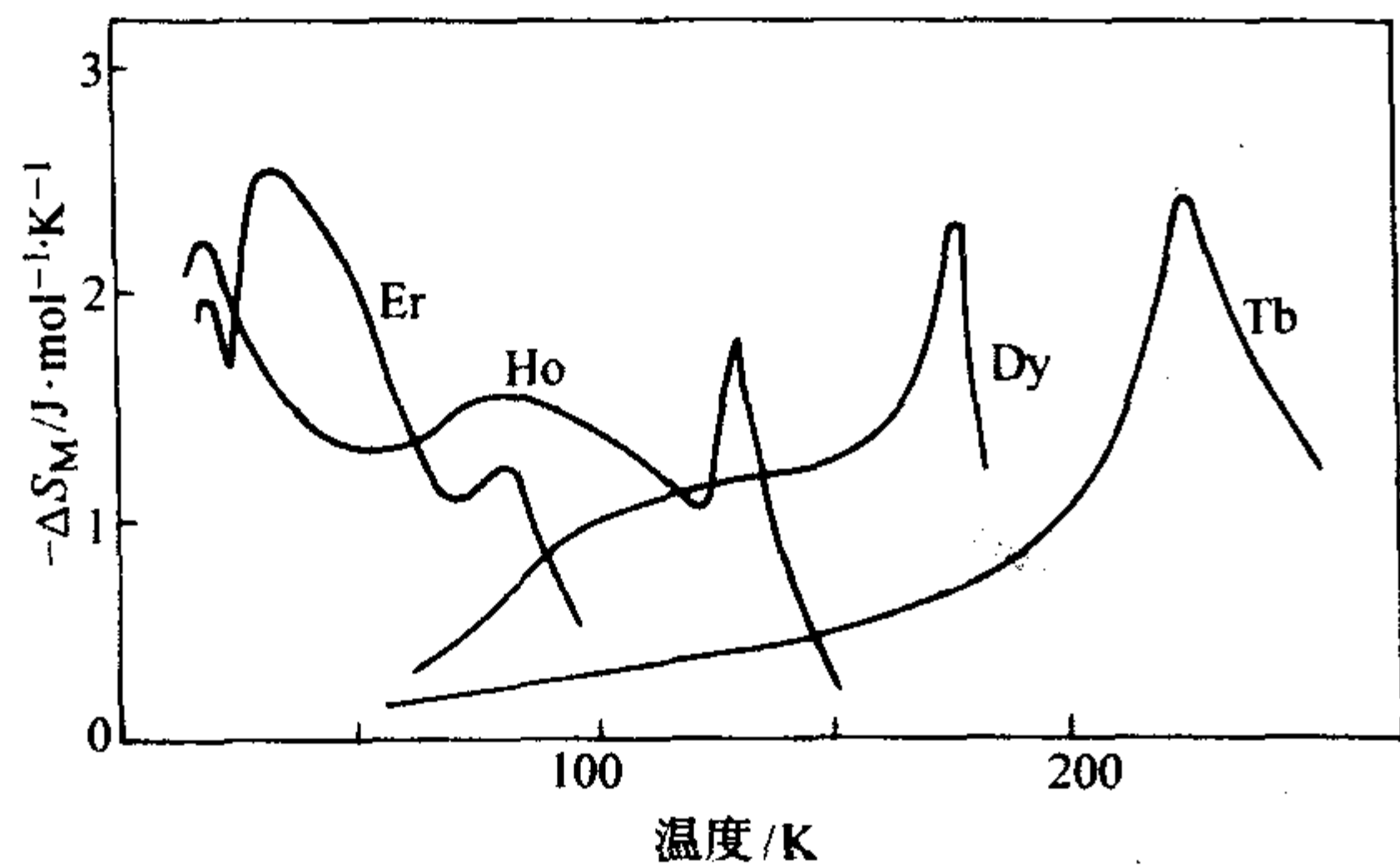
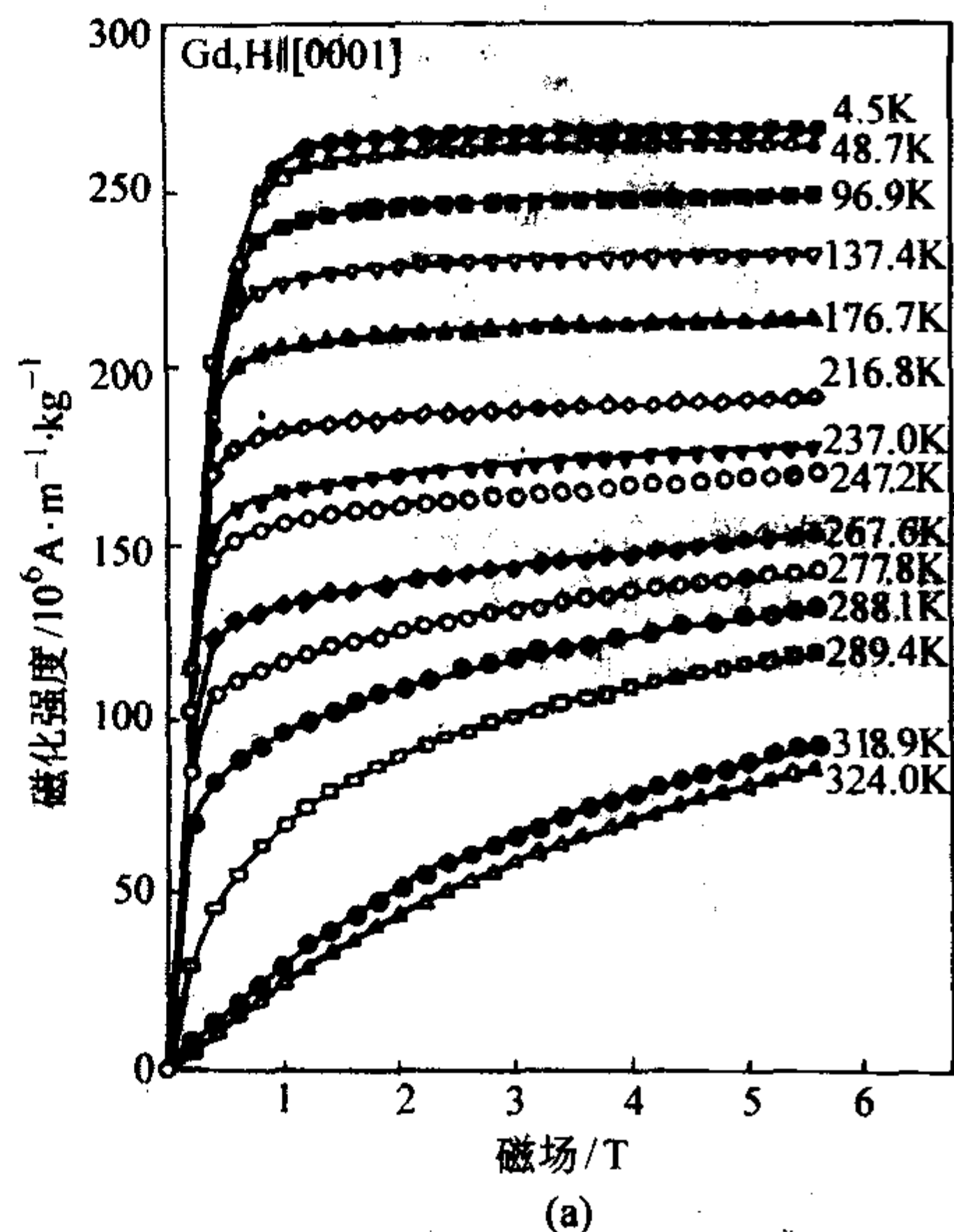


图 12.2-12 外磁场变化为 6.02 T 稀土金属 Tb、Dy、Ho 和 Er 磁熵变  $\Delta S_M$  随温度变化关系

1) 金属 Gd。到目前为止，研制成功的室温锥型制冷机都是采用稀土金属钆作为磁制冷工质。它具有典型的海森堡铁磁性。其顺磁铁磁相变为二级相变。该元素 7 个不成对的 4f 电子形成较大的总角动量  $J$ ， $J = 7/2$ 。

鉴于 Gd 在室温磁制冷技术研究的重要性，其磁物理性质得到深入研究。Gd 是六角晶体，易磁化方向在  $[0001]$  轴。居里温度与样品纯度有关（见表 12.2-2），一般记为  $T_c = 293$  K。



| 表 12.2-2 钆的居里温度 $T_c$ 与纯度关系 |          |                 |
|-----------------------------|----------|-----------------|
| 试验方法                        | $T_c$ /K | 纯度 <sup>①</sup> |
| 磁化强度                        | 292      | 不知道             |
|                             | 290 ± 1  | 99.9%           |
|                             | 289 ± 2  | 99.9%           |
| 磁化率                         | 293 ± 1  | 不知道             |
|                             | 290      | 99.9%           |
| 中子散射                        | 291      | 99.9%           |
| 磁热效应                        | 295      | 99.99%          |
|                             | 293      | 不知道             |
|                             | 292.25   | 99.99%          |
| 光电发射                        | 290      | 不知道             |
| 比热容                         | 293      | 99.4%           |
|                             | 293.5    | 不知道             |
|                             | 292.2    | 99.9%           |

① 均为质量分数。

我们在求导式 (12.2-7) 和式 (12.2-8) 时已指出， $\Delta T$  和  $\Delta S_M$  是表征具体材料磁卡效应的重要标志，在 Gd 磁卡效应研究过程中，可以用磁测量方法测出 Gd 在不同温度磁化强度随外磁场变化关系（见图 12.2-13a），或不同外磁场随温度变化关系（见图 12.2-13b），从而求出 Gd 的  $\Delta T$  和  $\Delta S_M$ 。

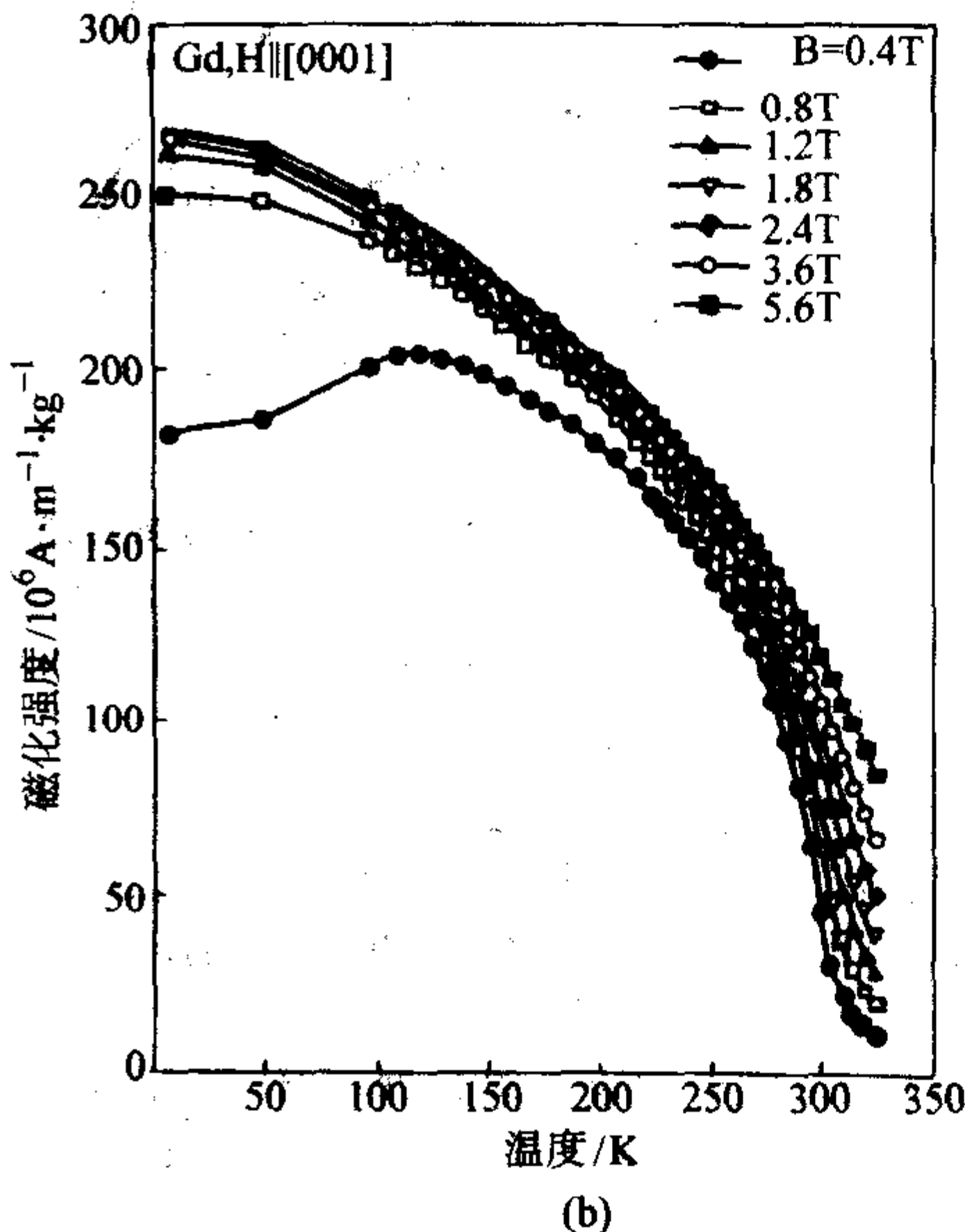


图 12.2-13 (a) Gd 单晶外磁场在  $[0001]$  方向不同温度磁化强度随外磁场变化曲线和 (b) Gd 单晶磁场在  $[0001]$  方向不同外磁场磁化强度随温度变化曲线

实验表明用磁测量方法计算  $\Delta S_M$  和  $\Delta T$  结果与利用测量比热容求出  $\Delta S_M$  和  $M$  直接测量  $\Delta T$  标准热学测量方法数据基本一致（见图 12.2-15）。Gd 单晶外磁场  $B$  在  $[0001]$  方向不同外磁场摩尔比热容随温度变化关系如图 12.2-14 所示，图中比热峰值处表征其顺磁铁磁相变点。在零场，其峰值很尖锐，但是当外磁场增加时，其峰值向高温偏移，并且逐步平坦。

绝热过程温度变化（即常称磁卡效应 MCE） $\Delta T$  直接测量可利用脉冲场，图 12.2-15 中黑圆点为脉冲场零到 7.5 T

变化多晶 Gd 所得  $\Delta T$  结果。图中空心圆诸点是用比热实验数值计算求得结果。在铁磁区两者数值很接近。

2) 金属 Dy。在磁制冷机工质选取中，除稀土金属 Gd 在室温区常被选为制冷工质外，在 140 ~ 200 K 工作温区，金属 Dy 也是理想的磁制冷工质。

图 12.2-16 是 Dy 单晶磁卡效应随温度变化在不同外磁场方向的测量结果，其中图 a 为外磁场沿晶格  $a$  轴方向，图中曲线 1 为外磁场  $\Delta B$  变化 6 T 时绝热温度变化  $\Delta T$  数值；其他分别为 2， $\Delta B = 5$  T；3， $\Delta B = 4$  T；4， $\Delta B = 3$  T；5， $\Delta B =$



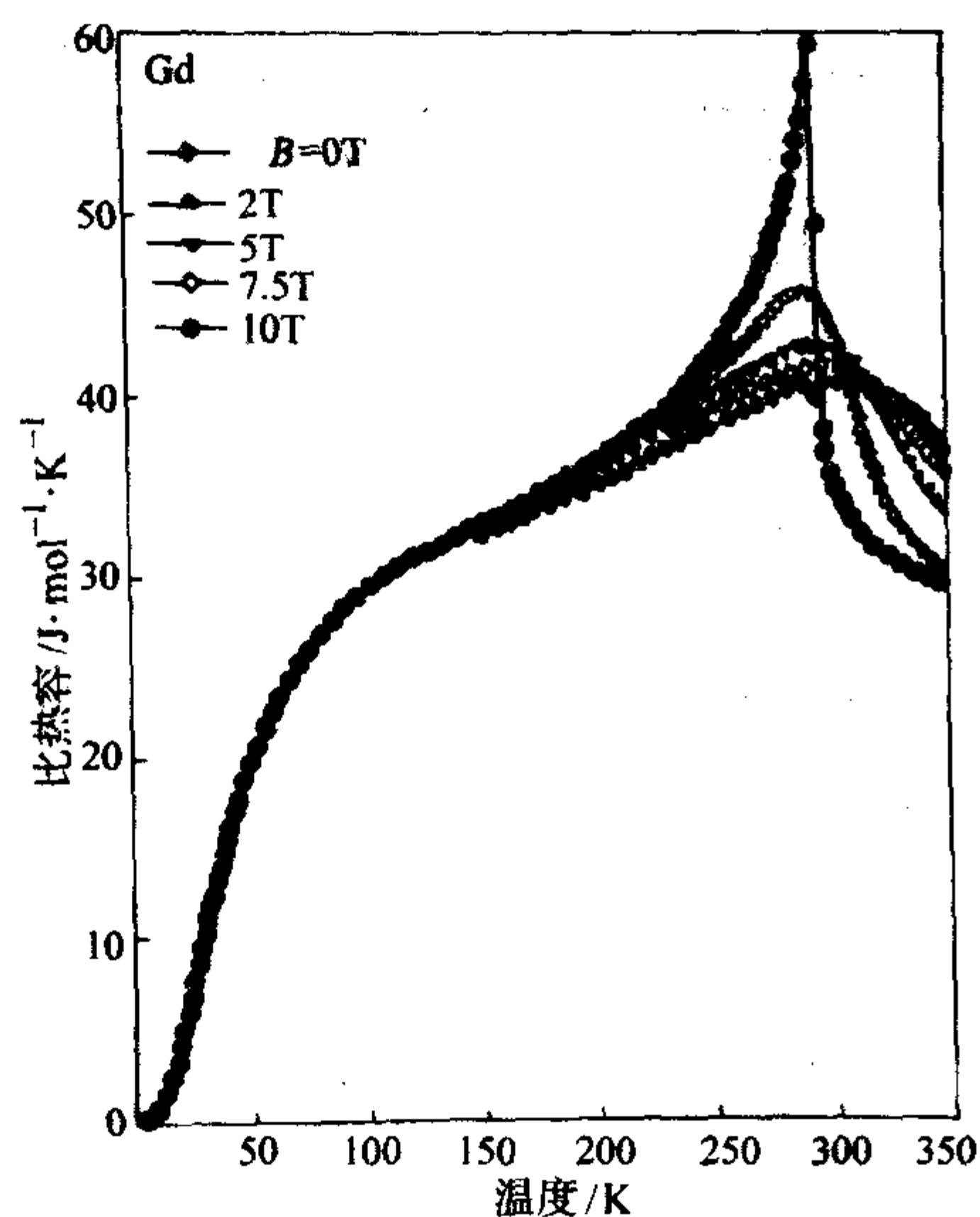


图 12.2-14 Gd 单晶外磁场在 [0001] 方向不同外磁场摩尔比热容随温度变化关系

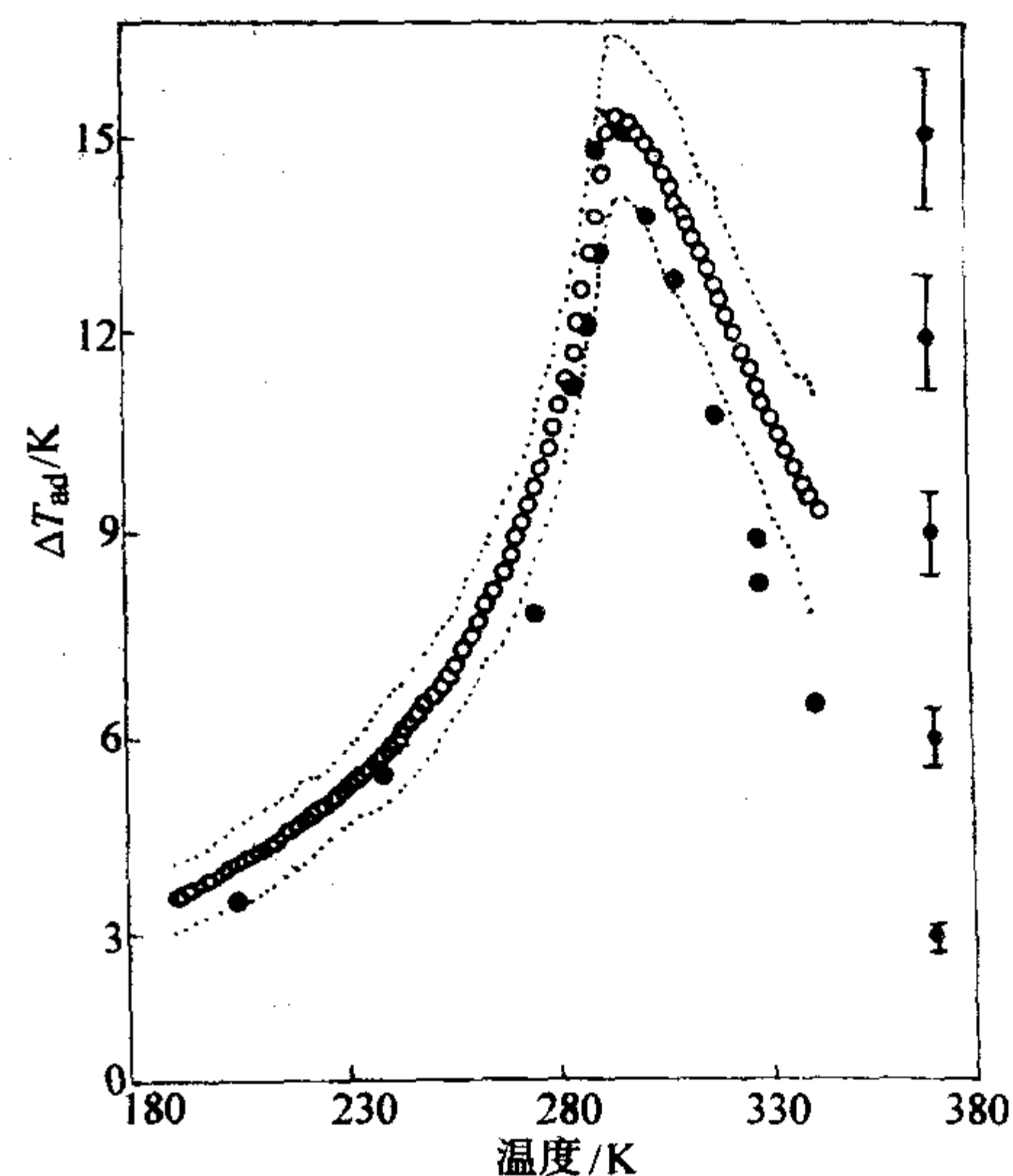


图 12.2-15 利用脉冲场绝热过程温度变化  $\Delta T$  直接测量结果与用比热实验数值计算求得结果比较。图中黑圆点为脉冲场零到 7.5 T 变化多晶 Gd 所得  $\Delta T$  结果。图中诸空心圆点是用比热实验数值计算求得结果

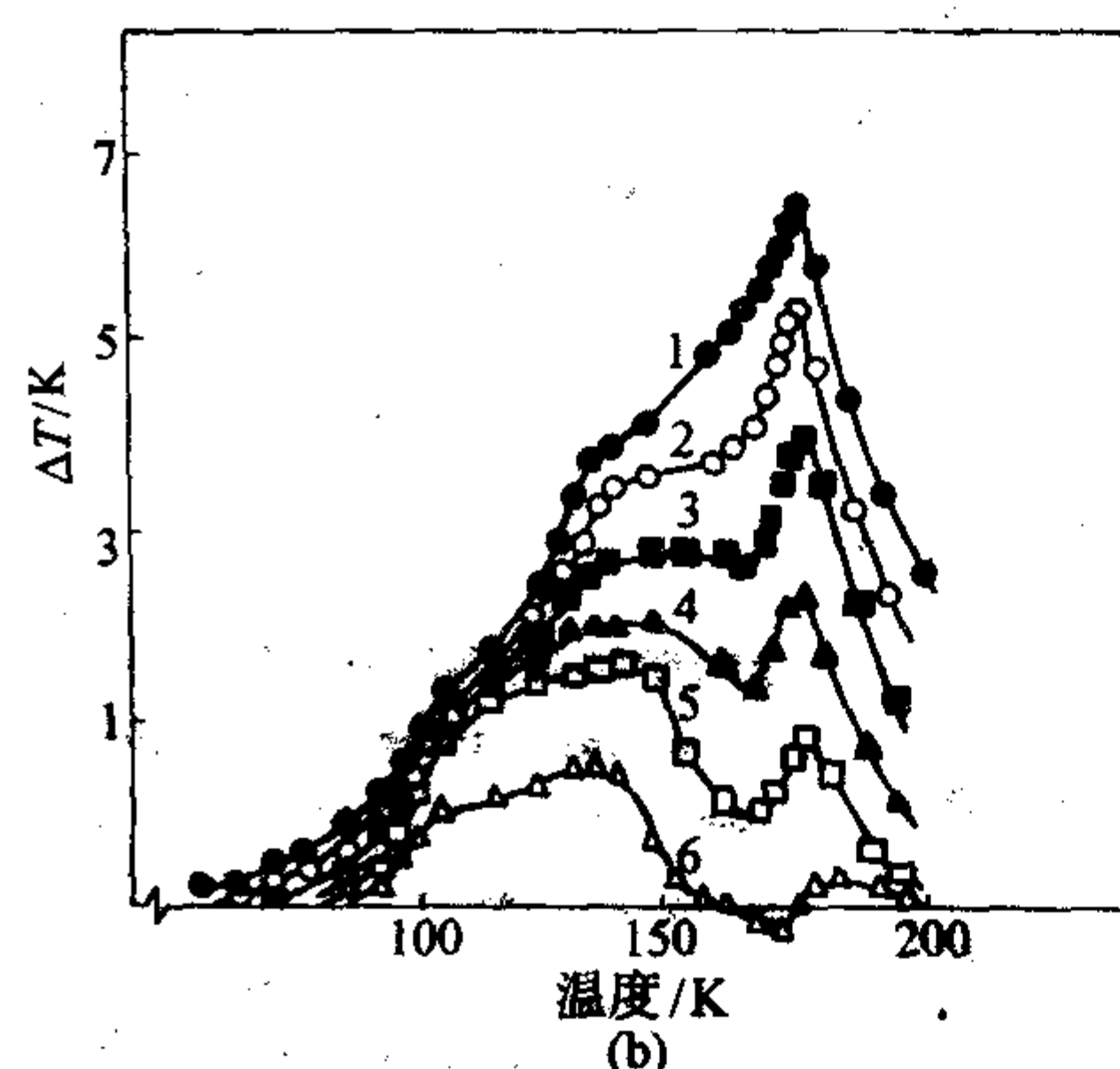
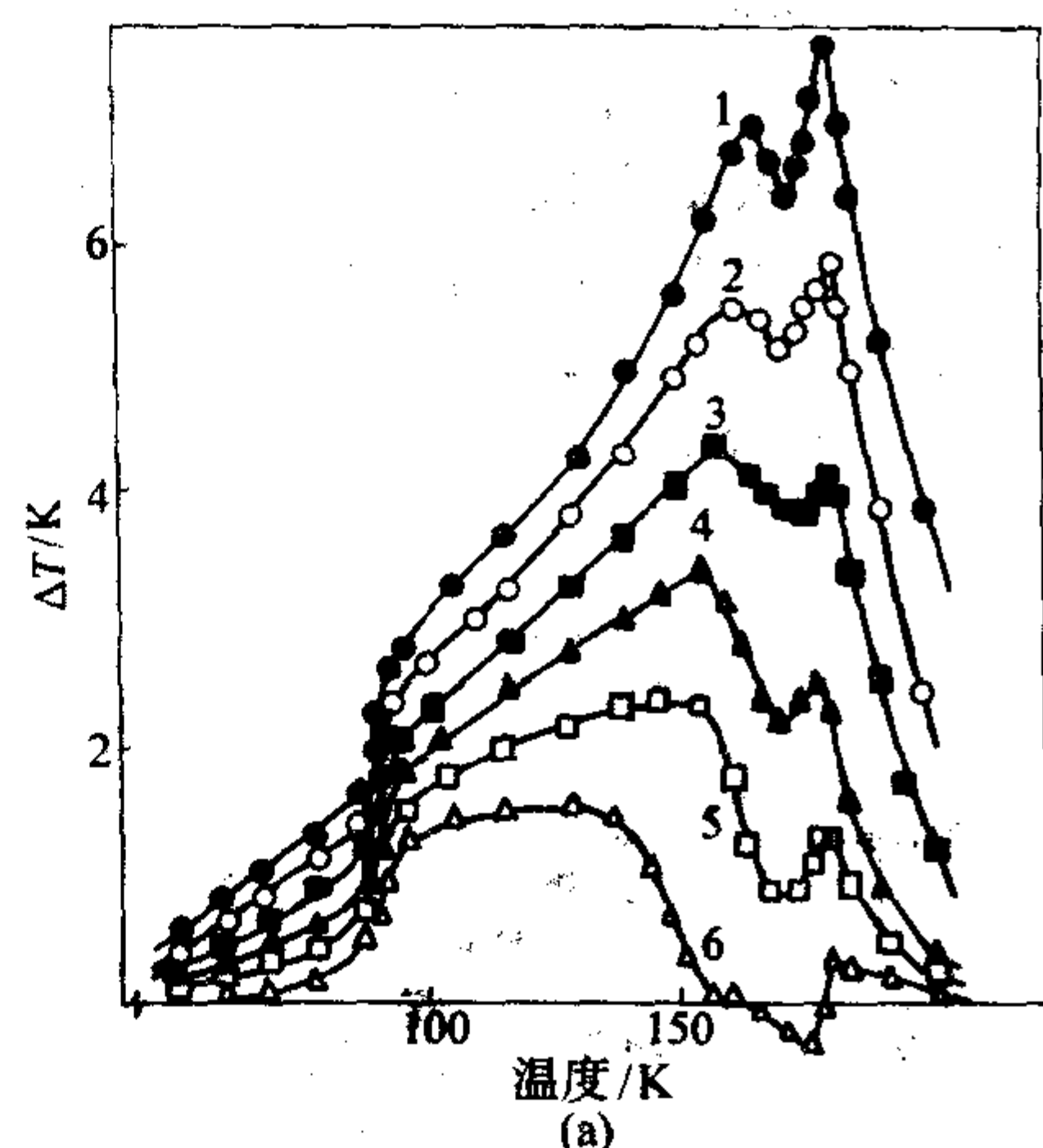


图 12.2-16 Dy 单晶磁卡效应随温度变化在不同外磁场方向的测量结果

(a) 为外磁场沿晶格  $a$  轴, 曲线 1 为外磁场  $\Delta B$  变化 6 T 时绝热温度变化  $\Delta T$  数值; 2,  $\Delta B=5$  T; 3,  $\Delta B=4$  T; 4,  $\Delta B=3$  T; 5,  $\Delta B=2$  T; 6,  $\Delta B=1$  T 之  $\Delta T$  数值。(b) 为外磁场沿晶格  $b$  轴, 曲线 1 为外磁场  $\Delta B$  变化 6 T 绝热温度变化  $\Delta T$  数值; 2,  $\Delta B=5$  T; 3,  $\Delta B=4$  T; 4,  $\Delta B=3$  T; 5,  $\Delta B=2$  T; 6,  $\Delta B=1$  T 之  $\Delta T$  数值

2 T; 6,  $\Delta B=1$  T 之  $\Delta T$  数值。图 12.2-16b 为外磁场沿晶格  $b$  轴方向, 曲线 1 为外磁场  $\Delta B$  变化 6 T 绝热温度变化  $\Delta T$  数值; 其他分别为 2,  $\Delta B=5$  T; 3,  $\Delta B=4$  T; 4,  $\Delta B=3$  T; 5,  $\Delta B=2$  T; 6,  $\Delta B=1$  T 之  $\Delta T$  数值。

Nikini 和 Tishin 用 Dy 磁卡效应实验数据计算了定压定磁场比热如图 12.2-17 所示。其中曲线 1 为外磁场  $B=0$ ; 2 为  $B=2$  T; 3 为  $B=6$  T。

### 3.2 稀土合金

稀土金属 Gd 是室温磁制冷机研究常选工质, 然而设计 200 K 温区范围制冷机就要想到选用稀土合金。Tishin 列出了关于稀土合金磁卡效应研究诸研究组的综合报道, 现转载于本章表 12.2-3。

在磁制冷机研究中, Gd-Dy 合金常优先选择。其磁卡效应见表 12.2-3 稀土合金磁卡效应相关内容。

图 12.2-18 为  $Gd_{0.73}Dy_{0.27}$  合金当外磁场变化 5 T 时, 磁卡效应与 Gd 相比较的温度曲线。由此可看出两者差别, 有利选取磁工质使用。

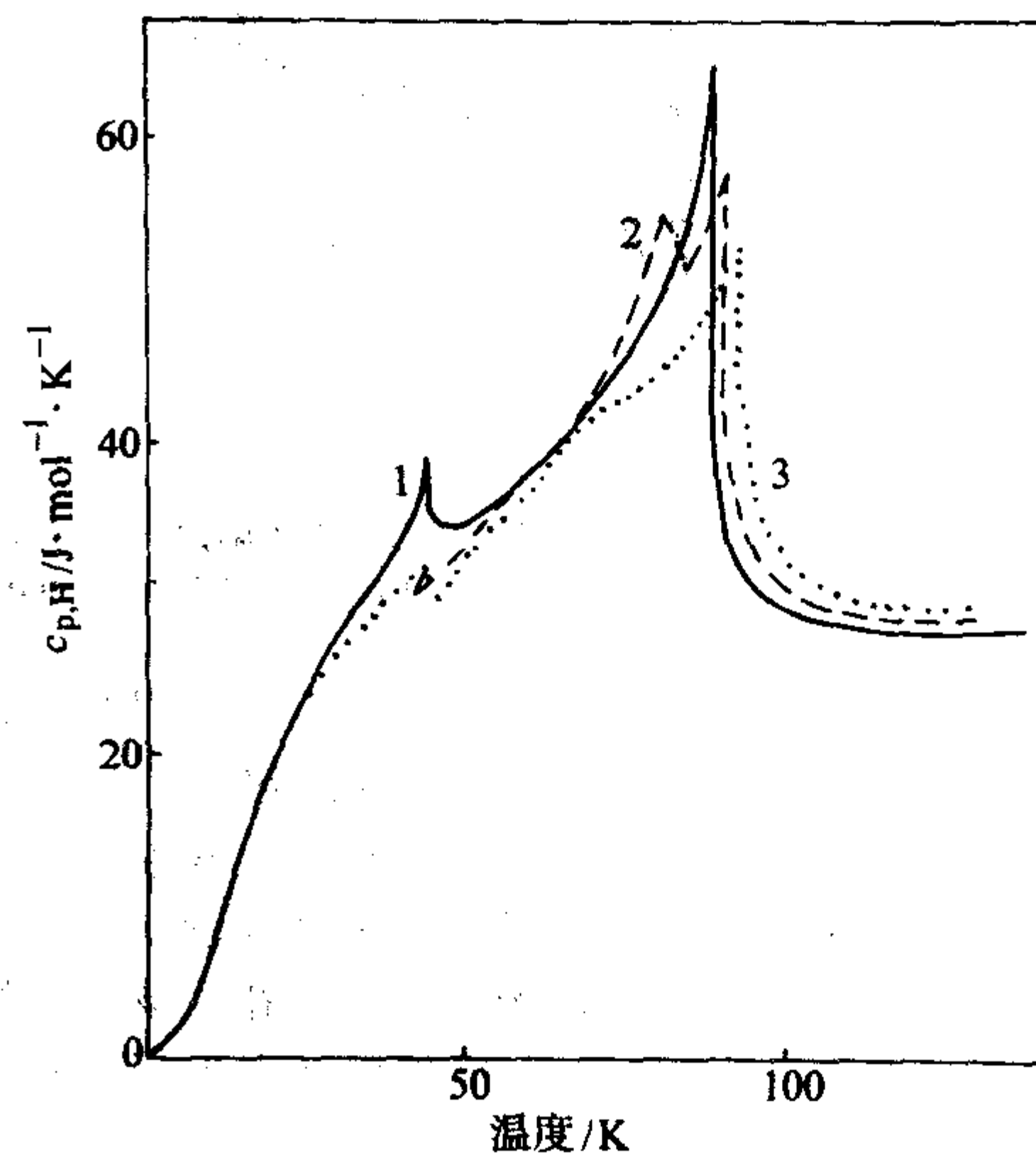


图 12.2-17 Dy 磁卡效应定压定磁场比热。其中曲线 1 为外磁场  $B=0$ ; 2 为  $B=2$  T; 3 为  $B=6$  T



表 12.2-3 稀土合金磁卡效应

| 合金                                     | $T_C; T_N$ ,<br>/K | MCE               |                              |                      | $-\Delta S_M$      |   |                      |
|--|--------------------|-------------------|------------------------------|----------------------|--------------------|---|----------------------|
|  |                    | $T_{max}^T$<br>/K | $\Delta T$<br>/K             | $\Delta B$<br>/0.1 T | $T_{max}^S$<br>/K  | $-\Delta S_M$<br>/J·mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> | $\Delta B$<br>/0.1 T |
| Gd <sub>0.3</sub> Tb <sub>0.7</sub>    | 253 <sup>a</sup>   | 252 <sup>b</sup>  | 9.1 <sup>①b</sup> (    b )   | 60 <sup>b</sup>      |                    |   |                      |
|  |                    | 252 <sup>a</sup>  | 0.4 <sup>①a</sup> (    c )   | 12 <sup>a</sup>      |                    |   |                      |
| Gd <sub>0.6</sub> Tb <sub>0.4</sub>    | 271 <sup>a</sup>   | 270 <sup>b</sup>  | 8 <sup>①b</sup> (    b )     | 60 <sup>b</sup>      |                    |   |                      |
| Gd <sub>0.8</sub> Tb <sub>0.2</sub>    | 282 <sup>a</sup>   | 281 <sup>a</sup>  | 2.2 <sup>①a</sup> (    b )   | 8 <sup>a</sup>       |                    |   |                      |
|  |                    | 282 <sup>b</sup>  | 7.2 <sup>①b</sup> (    c )   | 60 <sup>b</sup>      |                    |   |                      |
|  |                    | 282 <sup>b</sup>  | 约 0.9 <sup>①c</sup> (    c ) | 9.1 <sup>c</sup>     |                    |   |                      |
| Gd <sub>0.2</sub> Ho <sub>0.8</sub>    | 160 <sup>d</sup>   | 160 <sup>d</sup>  | 约 7 <sup>d</sup>             | 60.2 <sup>d</sup>    | 265 <sup>e</sup>   | 约 0.6 <sup>e</sup>                                    | 10 <sup>e</sup>      |
| Gd <sub>0.4</sub> Ho <sub>0.6</sub>    | 194 <sup>d</sup>   | 194 <sup>d</sup>  | 约 9 <sup>d</sup>             | 60.2 <sup>d</sup>    |                    |   |                      |
| Gd <sub>0.6</sub> Ho <sub>0.4</sub>    | 230 <sup>d</sup>   | 230 <sup>d</sup>  | 约 9.5 <sup>d</sup>           | 60.2 <sup>d</sup>    |                    |   |                      |
| Gd <sub>0.8</sub> Ho <sub>0.2</sub>    | 268 <sup>d</sup>   | 268 <sup>d</sup>  | 约 10 <sup>d</sup>            | 60.2 <sup>d</sup>    |                    |   |                      |
| Gd <sub>0.2</sub> Er <sub>0.8</sub>    | 125 <sup>d</sup>   | 125 <sup>d</sup>  | 约 4 <sup>d</sup>             | 60.2 <sup>d</sup>    |                    |   |                      |
| Gd <sub>0.4</sub> Er <sub>0.6</sub>    | 168 <sup>d</sup>   | 168 <sup>d</sup>  | 约 7 <sup>d</sup>             | 60.2 <sup>d</sup>    |                    |   |                      |
| Gd <sub>0.6</sub> Er <sub>0.4</sub>    | 220 <sup>d</sup>   | 220 <sup>d</sup>  | 约 8 <sup>d</sup>             | 60.2 <sup>d</sup>    |                    |   |                      |
| Gd <sub>0.88</sub> Er <sub>0.12</sub>  |                    |                   |                              |                      |                    |   |                      |
| Gd <sub>0.84</sub> Er <sub>0.16</sub>  |                    |                   |                              |                      | 约 232 <sup>f</sup> | 约 15.8 <sup>②f</sup>                                  | 90 <sup>f</sup>      |
| Gd <sub>0.90</sub> Er <sub>0.10</sub>  |                    |                   |                              |                      | 260 <sup>e</sup>   | 约 0.55 <sup>e</sup>                                   | 10 <sup>e</sup>      |
| Gd <sub>0.3</sub> Dy <sub>0.7</sub>    |                    |                   |                              |                      | 约 274 <sup>f</sup> | 约 14 <sup>②f</sup>                                    | 约 90 <sup>f</sup>    |
|  |                    |                   |                              |                      | 约 208 <sup>g</sup> | 约 16 <sup>②g</sup>                                    | 70 <sup>g</sup>      |
| Gd <sub>0.51</sub> Dy <sub>0.49</sub>  |                    |                   |                              |                      | 约 204 <sup>g</sup> | 约 2.8 <sup>②g</sup>                                   | 10 <sup>g</sup>      |
|  |                    |                   |                              |                      | 约 248 <sup>g</sup> | 约 10.4 <sup>②g</sup>                                  | 70 <sup>g</sup>      |
|  |                    |                   |                              |                      | 约 242 <sup>g</sup> | 约 2 <sup>②g</sup>                                     | 10 <sup>g</sup>      |
| Gd <sub>0.7</sub> Dy <sub>0.3</sub>    |                    |                   |                              |                      | 约 254 <sup>h</sup> | 0.73 <sup>h</sup>                                     | 16 <sup>h</sup>      |
| Gd <sub>0.8</sub> Dy <sub>0.2</sub>    |                    |                   |                              |                      | 约 264 <sup>h</sup> | 0.72 <sup>h</sup>                                     | 16 <sup>h</sup>      |
| Gd <sub>0.88</sub> Dy <sub>0.12</sub>  |                    |                   |                              |                      | 约 280 <sup>g</sup> | 约 14 <sup>②g</sup>                                    | 70 <sup>g</sup>      |
|  |                    |                   |                              |                      | 约 280 <sup>g</sup> | 约 3.6 <sup>②g</sup>                                   | 10 <sup>g</sup>      |
| Gd <sub>0.9</sub> Dy <sub>0.1</sub>    |                    |                   |                              |                      | 约 276 <sup>h</sup> | 0.73 <sup>h</sup>                                     | 16 <sup>h</sup>      |
| Tb <sub>0.1</sub> Y <sub>0.9</sub>     | 52 <sup>h</sup>    | 55 <sup>i</sup>   | 0.3 <sup>①i</sup> (    b )   | 60 <sup>i</sup>      | 约 173 <sup>i</sup> | 5 <sup>①i</sup> (    b )                              | 60 <sup>i</sup>      |
|  |                    | 约 50 <sup>i</sup> | 0.04 <sup>①i</sup> (    c )  | 60 <sup>i</sup>      |                    |   |                      |
| Tb <sub>0.63</sub> Y <sub>0.37</sub>   | 176 <sup>h</sup>   | 176 <sup>i</sup>  | 5.6 <sup>①i</sup> (    b )   | 60 <sup>i</sup>      |                    |   |                      |
| Tb <sub>0.863</sub> Y <sub>0.135</sub> | 205 <sup>h</sup>   | 205 <sup>i</sup>  | ≈ 7 <sup>①i</sup> (    b )   | 60 <sup>i</sup>      |                    |   |                      |
| Dy <sub>0.7</sub> Y <sub>0.3</sub>     | 135 <sup>j</sup>   | 129 <sup>j</sup>  | 3.7 <sup>①j</sup> (    a )   | 60 <sup>j</sup>      |                    |   |                      |
| Tb <sub>0.25</sub> Dy <sub>0.75</sub>  |                    | 194 <sup>k</sup>  | 0.7 <sup>k</sup>             | 13 <sup>k</sup>      |                    |   |                      |



续表 12.2-3

| 合金                                    | $T_C; T_N,$<br>/K | MCE               |                  |                      | $-\Delta S_M$     |   |                      |
|---------------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|----------------------|-------------------|---|----------------------|
|                                       |                   | $T_{max}^T$<br>/K | $\Delta T$<br>/K | $\Delta B$<br>/0.1 T | $T_{max}^S$<br>/K | $-\Delta S_M$<br>/J·mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> | $\Delta B$<br>/0.1 T |
| Th <sub>0.5</sub> Dy <sub>0.5</sub>   |                   | 207 <sup>k</sup>  | 1.7 <sup>k</sup> | 13 <sup>k</sup>      |                   |   |                      |
| Th <sub>0.75</sub> Dy <sub>0.25</sub> |                   | 218 <sup>k</sup>  | 2.1 <sup>k</sup> | 13 <sup>k</sup>      |                   |   |                      |
| Er <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub>   |                   | 45 <sup>l</sup>   | 5.4 <sup>l</sup> | 70 <sup>l</sup>      |                   |   |                      |
|                                       |                   | 44 <sup>l</sup>   | 0.8 <sup>l</sup> | 10 <sup>l</sup>      |                   |   |                      |

① 在单晶上测量 (括号给出的为磁场方向)。  
② 单位为 J/(kg·K)。  
(a) Nikitin et al. (1981); (b) Nikitin et al. (1988b); (c) Nikitin et al. (1980); (d) Nikitin et al. (1985b); (e) Tishin (1990d); (f) Smaili and Chahine (1996); (g) Smaili and Chahine (1997); (h) Nikitin (1989); (i) Nikitin and Tishin (1989); (j) Tishin (1988); (k) Nikitin et al. (1989c); (l) Zimm (1994)。

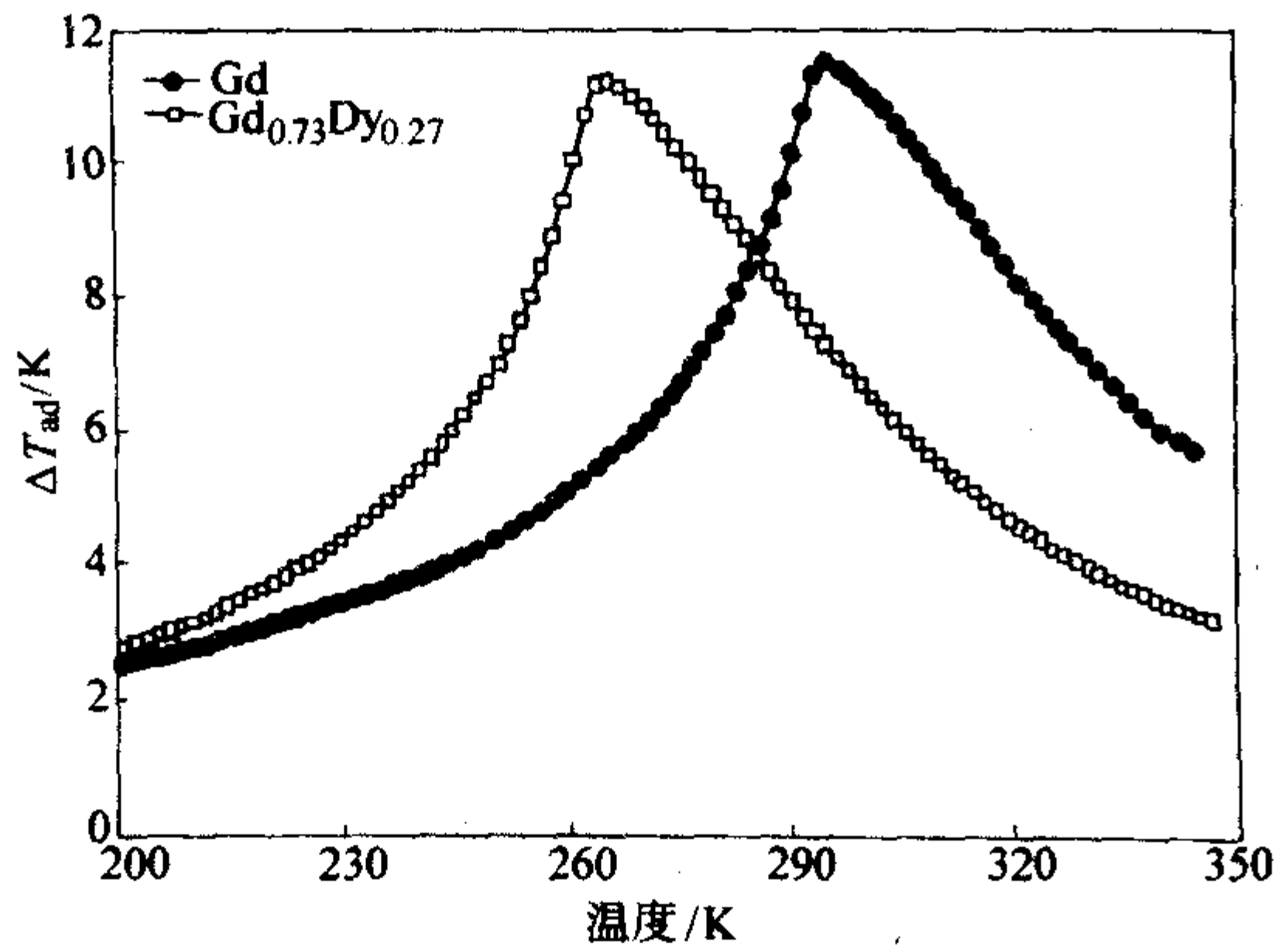


图 12.2-18 Gd<sub>0.73</sub>Dy<sub>0.27</sub>合金当外场变化 5 T 时磁卡效应与 Gd 相比较的温度曲线

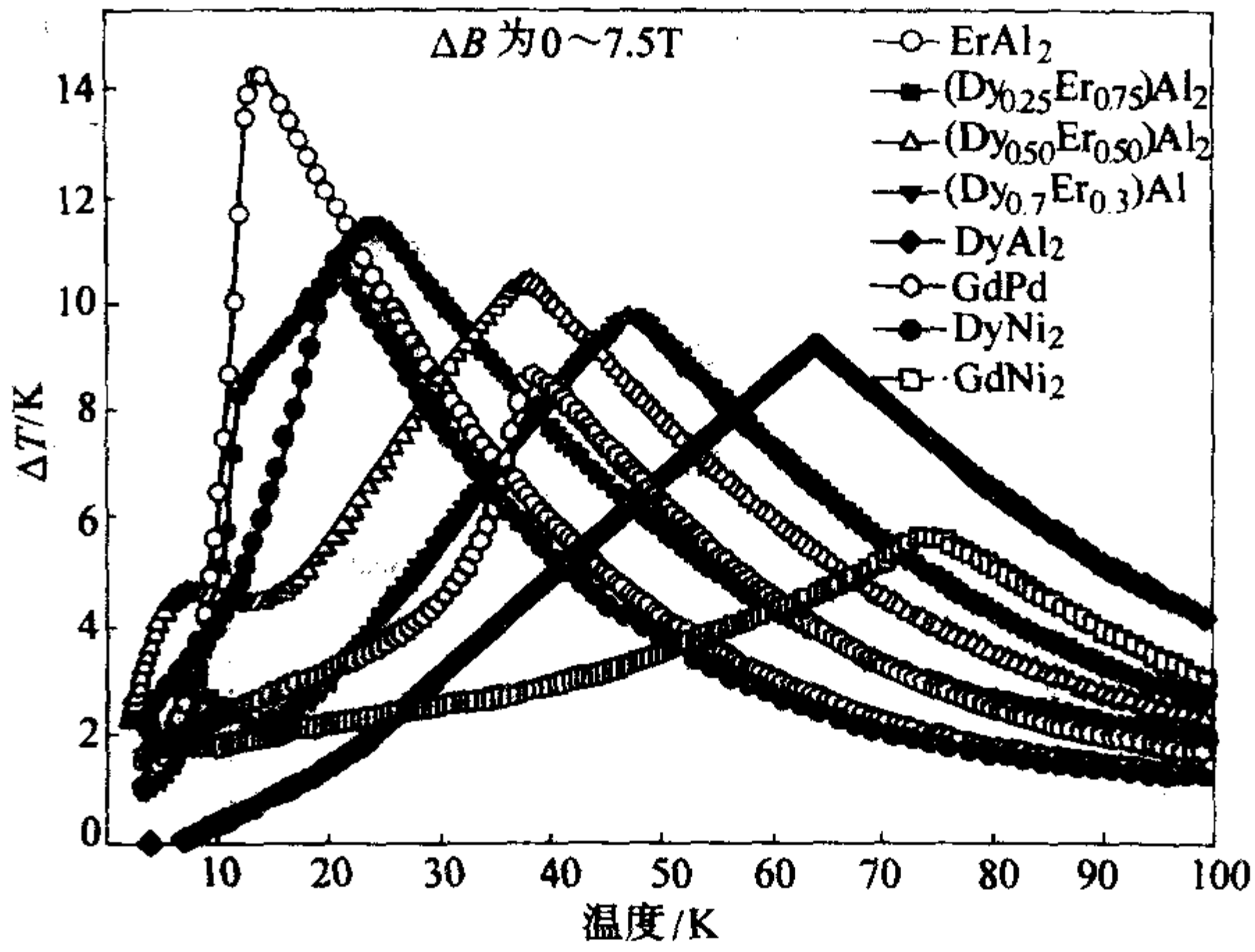


图 12.2-19 在 10~80 K 最佳磁制冷材料制冷效应  $\Delta T$  温区分布, 图中外磁场变化为 0~7.5 T

4 含稀土金属间化合物

设计 10~80 K 磁制冷装置, 就要想到利用含稀土金属间化合物。V. K. Pecharsky 等列出了在该温区首选制冷工质如图 12.2-19 所示。

著名含稀土金属间化合物有如下四类。

4.1 稀土-Al 合金

稀土-Al 合金磁卡效应研究有关文献较多, Tishin 对诸文献理论和测量结果作了系统总结如表 12.2-4 所示。

表 12.2-4 稀土-Al 合金居里温度  $T_C$ ,  $\Delta T$  最高值, 最大磁熵  $S_M$ , 在  $T_C$  外磁场变化  $\Delta B$  磁熵变

| 组成  | $T_C$ /K | MCE             |                  |                      | 磁熵 $S_M$                          |      | $-\Delta S_M (T = T_C)$ |      |                      |
|---|----------|-----------------|------------------|----------------------|-----------------------------------|------|-------------------------|------|----------------------|
|   |          | $T_{max}$<br>/K | $\Delta T$<br>/K | $\Delta B$<br>/0.1 T | $S_M$<br>/J·(mol·K) <sup>-1</sup> | %    | J·(mol·K) <sup>-1</sup> | %    | $\Delta B$<br>/0.1 T |
| GdAl <sub>2</sub>                                     |          | 167             | 5.2              | 75                   | 15.3 <sup>b</sup>                 | 91.4 | 2.3                     | 13.3 | 75                   |
| DyAl <sub>2</sub>                                     | 63.3     | 63.9            | 9.18             | 75                   | 20.6 <sup>b</sup>                 | 89.4 | 3.2                     | 13.9 | 75                   |
|   | 55.9     |                 |                  |                      |                                   |      | 4.1                     |      | 50                   |
| HoAl <sub>2</sub>                                     | 28.6     |                 |                  |                      |                                   |      | 6.3                     |      | 50                   |
| ErAl <sub>2</sub>                                     | 13       | 13.6            | 14.26            | 75                   | 21.8                              | 94.6 | 4                       | 17.4 | 75                   |
|   | 11.7     | 22              | 9                | 50                   |                                   |      | 7.6                     |      | 50                   |
| Gd <sub>0.06</sub> Er <sub>0.94</sub> Al <sub>2</sub> | 13       | 30              | 13               | 80                   |                                   |      |                         |      |                      |
| Gd <sub>0.14</sub> Er <sub>0.86</sub> Al <sub>2</sub> | 40       | 25              | 8.8              | 70                   |                                   |      |                         |      |                      |



续表 12.2-4

| 组成                             | $T_c, K$ | MCE             |                  |                      | 磁熵 $S_M$                                |      | $-\Delta S_M (T = T_c)$      |      |                      |
|--------------------------------|----------|-----------------|------------------|----------------------|---|------|------------------------------|------|----------------------|
|                                |          | $T_{max}$<br>/K | $\Delta T$<br>/K | $\Delta B$<br>/0.1 T | $S_M$<br>/ $J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$ | %    | $J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$ | %    | $\Delta B$<br>/0.1 T |
|                                |          |                 | 4.5              | 30                   |   |      |                              |      |                      |
| $(Dy_{0.85}Er_{0.15}) Al_2$    | 54.4     | 55.7            | 9.59             | 75                   | 21                                      | 91.1 | 4.0                          | 17.4 | 75                   |
| $(Dy_{0.70}Er_{0.30}) Al_2$    | 45.5     | 47.5            | 9.83             | 75                   | 21.3                                    | 92.4 | 4.4                          | 19.9 | 75                   |
| $(Dy_{0.55}Er_{0.45}) Al_2$    | 39.3     | 40.8            | 10.54            | 75                   | 20.7                                    | 89.8 | 6.5                          | 28.2 | 75                   |
| $(Dy_{0.50}Er_{0.50}) Al_2$    | 37.8     | 38.2            | 10.46            | 75                   | 21.0                                    | 91.1 | 6.4                          | 27.8 | 75                   |
|                                | 46       |                 |                  |                      |   |      | 4.8                          |      | 50                   |
| $(Dy_{0.40}Er_{0.60}) Al_2$    | 32       | 31.6            | 10.4             | 75                   | 21                                      | 91.1 | 6.4                          | 27.8 | 75                   |
|                                | 32       |                 | 8.0              | 50                   |   |      |                              |      |                      |
| $(Dy_{0.25}Er_{0.75}) Al_2$    | 24       | 24.4            | 11               | 75                   | 21.6                                    | 93.7 | 4.6                          | 20   | 75                   |
|                                |          |                 | 8.5              | 50                   |   |      |                              |      |                      |
| $(Dy_{0.10}Er_{0.90}) Al_2$    | 16.3     | 17.7            | 13.1             | 75                   | 21.4                                    | 92.8 | 4.2                          | 18.2 | 75                   |
| $Gd_3 Al_2$                    | 281      |                 |                  |                      |   |      | 1.9                          | 11   | 75                   |
| $ErAlGa$                       | 3        | 6               | $\approx 10.4$   | 75.3                 |   |      |                              |      |                      |
| $Er_3 AlC$                     | 5.5      | $\approx 5$     | $\approx 12.8$   | 75.3                 |   |      | 7.6                          | 33   | 75                   |
|                                | 2.8      | $\approx 4.5$   | $\approx 14.6$   | 98.5                 |   |      |                              |      |                      |
| $Er_3 AlC_{0.1}$               |          | $\approx 9$     | $\approx 6$      | 75.3                 |   |      |                              |      |                      |
| $Er_3 AlC_{0.25}$              |          | $\approx 9$     | $\approx 8$      | 75.3                 |   |      |                              |      |                      |
|                                |          |                 | $\approx 9.6$    | 98.5                 |   |      |                              |      |                      |
| $Er_3 AlC_{0.5}$               |          | $\approx 7$     | $\approx 9.2$    | 75.3                 |   |      |                              |      |                      |
|                                |          |                 | $\approx 11.6$   | 98.5                 |   |      |                              |      |                      |
| $ErAl_{2.20}$                  | 11       |                 |                  |                      |   |      | $\approx 6.2$                |      | 50                   |
| $HoAl_{2.24}$                  | 25       |                 |                  |                      |   |      | $\approx 5$                  |      | 50                   |
| $(Ho_{0.5}Dy_{0.5}) Al_{2.25}$ | 34       |                 |                  |                      |   |      | $\approx 3.8$                |      | 50                   |
| $DyAl_{0.22}$                  | 50       |                 |                  |                      |   |      | $\approx 4.3$                |      | 50                   |

K. A. Gschneidner 等在外磁场变化为 0 ~ 7.5 T 测量了  $(Dy_{1-x}Er_x) Al_2$  磁卡效应  $\Delta T$  随温度变化关系, 如图 12.2-20 所示。

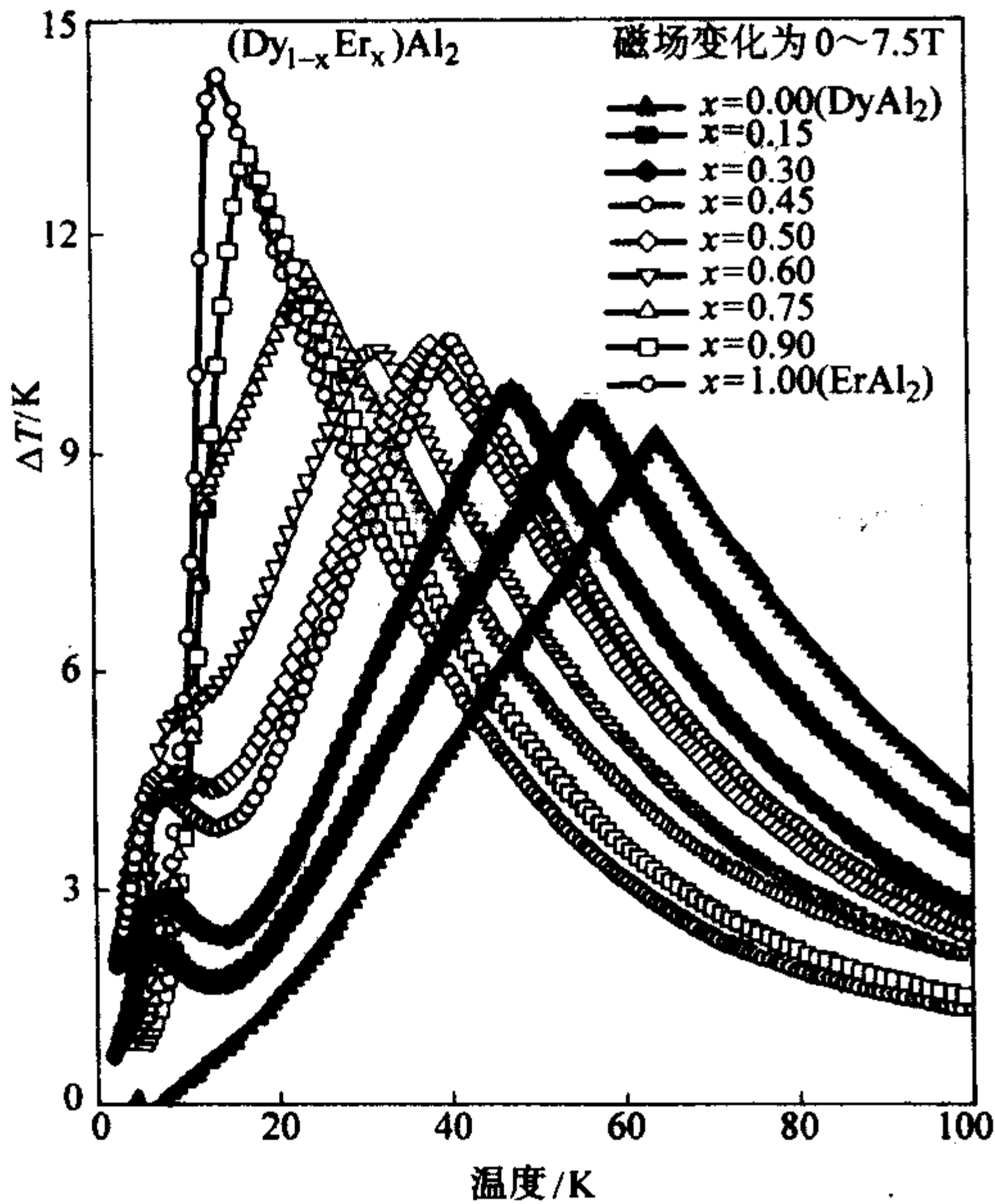


图 12.2-20  $(Dy_{1-x}Er_x) Al_2$  外磁场变化 0 ~ 7.5 T 磁卡效应  $\Delta T$  随温度变化关系

该类样品磁卡效应  $\Delta T$  最大值为  $ErAl_2$ , 最低值为  $DyAl_2$ 。Hashimoto 等用磁测量方法系统测量了  $RAl_2$  ( $R = Er, Ho, Dy$ ),  $(Gd_{0.1}Dy_{0.9}) Al_2$  和  $(Dy_{0.5}Ho_{0.5}) Al_2$  磁化性质, 并分别求得其磁熵变  $\Delta S_M$  如图 12.2-21 所示。该图中 (A)  $ErAl_2$ , (B)  $HoAl_2$  (C)  $(Dy_{0.5}Ho_{0.5}) Al_2$  (D)  $DyAl_2$  (E)  $(Gd_{0.1}Dy_{0.9}) Al_2$ 。

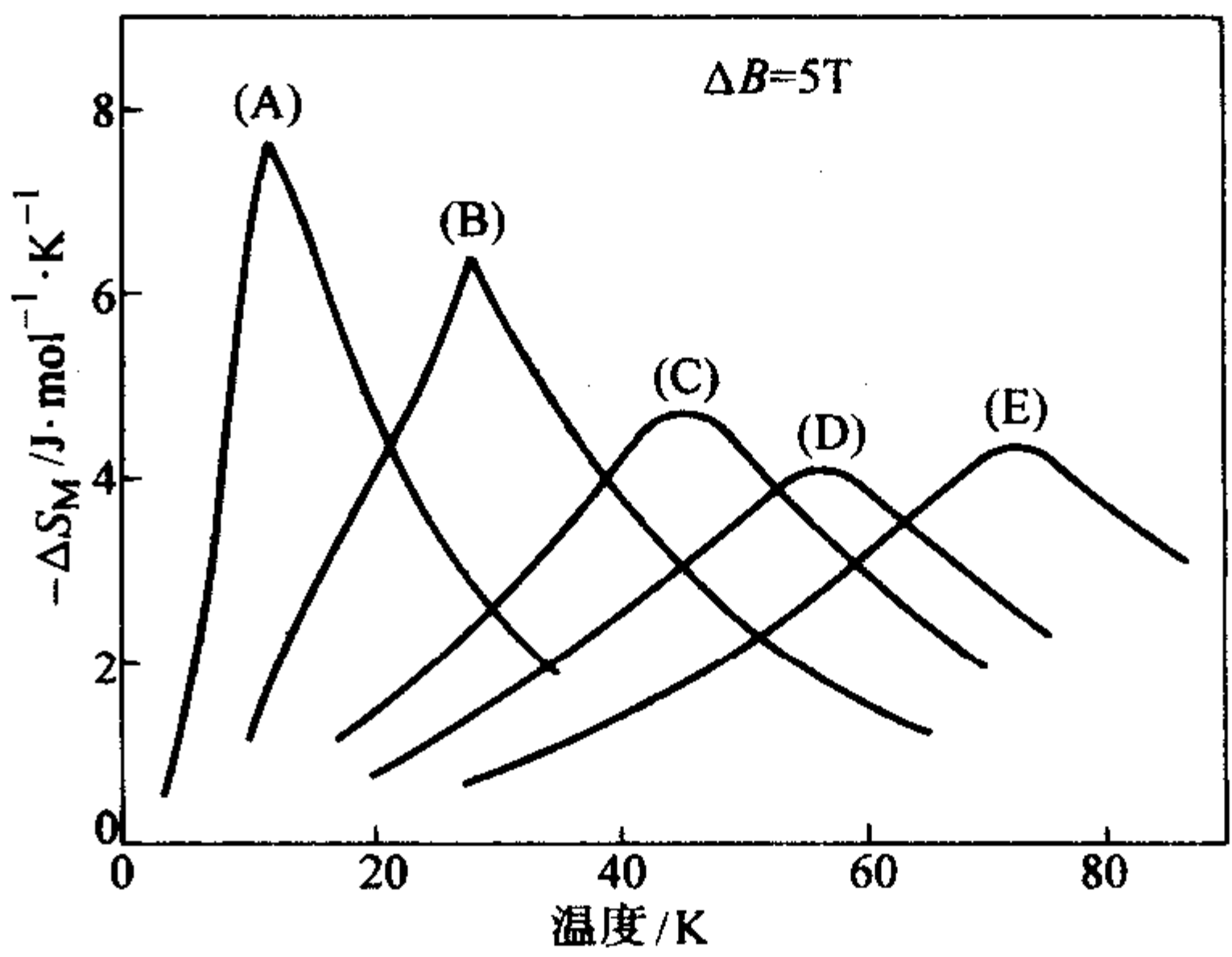


图 12.2-21 磁熵变  $\Delta S_M$  随温度依赖关系。其中(A)  $ErAl_2$ , (B)  $HoAl_2$  (C)  $(Dy_{0.5}Ho_{0.5}) Al_2$  (D)  $DyAl_2$  (E)  $(Gd_{0.1}Dy_{0.9}) Al_2$

4.2 稀土-Ni 合金

稀土-Ni 合金包括  $R_2Ni$ 、 $RNi_2$ 、 $RNi$  和  $RNiAl$  等 ( $R$  为稀土元素)。Tomokiyo 等用比热测量和磁测量求得  $DyNi_2$ 、



HoNi<sub>2</sub> 和 ErNi<sub>2</sub> 对不同外磁场 1 T、3 T、5 T 去磁所得磁熵变如图 12.2-22 所示。

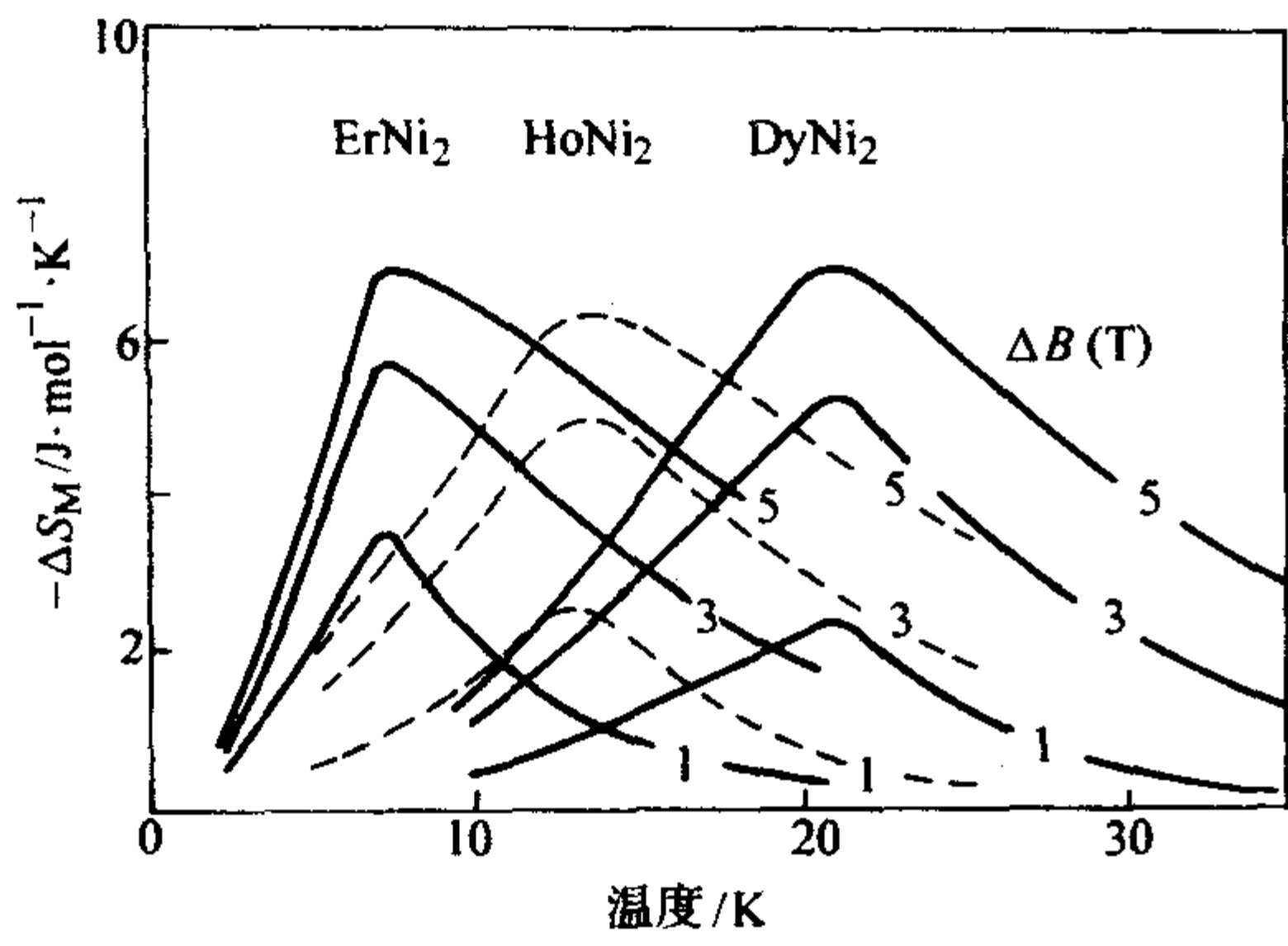


图 12.2-22 DyNi<sub>2</sub>、HoNi<sub>2</sub>、ErNi<sub>2</sub> 因外磁场变化 (1 T、3 T、5 T) 引起的磁熵变  $\Delta S_M$

Tishin 据诸作者在稀土-Ni 合金磁卡效应研究结果, 综合各家数据列表于 12.2-5。该表数据, 有些与图 12.2-20 有差别, 可能与样品属性有关。

4.3 稀土-Fe 合金

发现磁卡效应稀土-Fe 合金常见有下列样品系列: RFe<sub>2</sub> (R = Tb, Er, Y), RFe<sub>3</sub> (R = Ho, Y), Tb<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub> (x = 0, 0.2, 0.33, 0.45, 0.8, 1.0) 和 R<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>Fe<sub>17</sub> (R = Y, Pr)。Tishin 据诸作者在稀土-Fe 合金磁卡效应工作做了综合整理, 列表于 12.2-6。

4.4 稀土-Co 合金

稀土-Co 为立方莱维氏相金属间合金, 组分为 RCo<sub>2</sub> (R = 稀土元素)。其中 DyCo<sub>2</sub>, HoCo<sub>2</sub>, ErCo<sub>2</sub> 在居里点分别是 135, 77, 33 K 顺磁到铁磁相变为一级相变。Nikitin 和 Tishin 测量了 HoCo<sub>2</sub> 外磁场变化 6 T, 4 T, 2 T, 0.5 T 磁卡效应如图 12.2-23 所示。

表 12.2-5 稀土-Ni 合金多晶居里温度  $T_c$ ,  $\Delta T$  最高值, 最大磁熵  $S_M$ , 在  $T_c$  外磁场变化  $\Delta B$  磁熵变

| 组成  | $T_c/K$         | MCE         |                 |                         | 磁熵 $S_M$                                       |      | $-\Delta S_M (T = T_c)$                    |      |                         |
|---|-----------------|-------------|-----------------|-------------------------|--|------|--|------|-------------------------|
|   |                 | $T_{max}/K$ | $\Delta T/K$    | $\Delta B/0.1\text{ T}$ | $S_M/J \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ | %    | $J \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ | %    | $\Delta B/0.1\text{ T}$ |
| GdNi  | 70              | 70          | 7.5             | 70                      | 15   |      |  |      |                         |
| ErNi  | 10              | 75          | 4.2             | 30                      |  |      |  |      |                         |
| GdNi <sub>2</sub>                                       | 75              |             | 5.9             | 70                      |  |      |  |      |                         |
|   |                 |             | 3.2             | 30                      | 12.1   | 56.3 | 3.55                                       | 16.7 | 75                      |
| TbNi <sub>2</sub>                                       | 37              | 38          | 11 <sup>d</sup> | 75.3                    |  |      |  |      |                         |
| DyNi <sub>2</sub>                                       | 20              |             |                 |                         | 14.5   | 62.9 | 3.2  | 13.9 | 75                      |
|   |                 |             |                 |                         |  |      | 6.9  |      | 50                      |
| HoNi <sub>2</sub>                                       | 13              |             |                 |                         |  |      | 6.3  |      | 50                      |
| ErNi <sub>2</sub>                                       | 6               |             |                 |                         | 14.9   | 64.6 | 2.3  | 10.0 | 75                      |
|   | 6.6             |             |                 |                         |  |      | 6.9  |      | 50                      |
| (Dy <sub>0.26</sub> Er <sub>0.74</sub> )Ni <sub>2</sub> | 9.5             |             |                 |                         | 14.7   | 63.8 | 3.8  | 16.5 | 75                      |
| (Gd <sub>0.10</sub> Dy <sub>0.90</sub> )Ni <sub>2</sub> | 28              |             | ≈ 10.8          | 75.3                    | 15.3   | 66.8 | 4.8  | 21.4 | 75                      |
| Pr <sub>3</sub> Ni                                      | ≈ 11 ( $T_N$ )  |             |                 |                         | 4.5  |      |  |      |                         |
| Nd <sub>3</sub> Ni                                      | ≈ 6.5 ( $T_N$ ) |             |                 |                         | 5.3  |      |  |      |                         |
| Er <sub>3</sub> Ni                                      | ≈ 7 ( $T_N$ )   |             |                 |                         | 6.6  |      |  |      |                         |

表 12.2-6 稀土-Fe 合金多晶居里温度  $T_c$ , 在  $T_c$  处磁卡效应  $\Delta T$ , 其外磁场变化为  $\Delta B$

| 组成   | $T_c/K$            | MCE ( $T = T_c$ )   |                         | MCE (室温)     |                         |
|--|--------------------|---------------------|-------------------------|--------------|-------------------------|
|  |                    | $\Delta T/K$        | $\Delta B/0.1\text{ T}$ | $\Delta T/K$ | $\Delta B/0.1\text{ T}$ |
| YFe <sub>3</sub>                                     | 535 <sup>a</sup>   | 1.4 <sup>b</sup>    | 15.8 <sup>b</sup>       |              |                         |
| HoFe <sub>3</sub>                                    | 567 <sup>c</sup>   | 约 0.55 <sup>b</sup> | 15.8 <sup>b</sup>       |              |                         |
| YFe <sub>2</sub>                                     | 535 <sup>d</sup>   | 约 1.25 <sup>d</sup> | 15.8 <sup>d</sup>       |              |                         |
| Tb <sub>0.2</sub> Y <sub>0.8</sub> Fe <sub>2</sub>   | 约 570 <sup>d</sup> | 约 0.7 <sup>d</sup>  | 15.8 <sup>d</sup>       |              |                         |
| Tb <sub>0.33</sub> Y <sub>0.67</sub> Fe <sub>2</sub> | 约 596 <sup>d</sup> | 约 0.4 <sup>d</sup>  | 15.8 <sup>d</sup>       |              |                         |
| Tb <sub>0.45</sub> Y <sub>0.55</sub> Fe <sub>2</sub> | 约 610 <sup>d</sup> | 约 0.25 <sup>d</sup> | 15.8 <sup>d</sup>       |              |                         |
| Tb <sub>0.8</sub> Y <sub>0.2</sub> Fe <sub>2</sub>   | 约 670 <sup>d</sup> | 约 0.5 <sup>d</sup>  | 15.8 <sup>d</sup>       |              |                         |



续表 12.2-6

| 组成   | $T_c/K$            | MCE ( $T = T_c$ )   |                         | MCE (室温)             |                         |
|--|--------------------|---------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|
|  |                    | $\Delta T/K$        | $\Delta B/0.1\text{ T}$ | $\Delta T/K$         | $\Delta B/0.1\text{ T}$ |
| TbFe <sub>2</sub>                                    | 695 <sup>d</sup>   | 约 0.75 <sup>d</sup> | 15.8 <sup>d</sup>       |                      |                         |
| ErFe <sub>2</sub>                                    | 575 <sup>b</sup>   | 0.2 <sup>b</sup>    | 15.8 <sup>d</sup>       |                      |                         |
| Y <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>                      | 320 <sup>c</sup>   |                     |                         | 约 1.4 <sup>f</sup>   | 8 <sup>f</sup>          |
| Y <sub>1.5</sub> Ce <sub>0.5</sub> Fe <sub>17</sub>  | 308                |                     |                         | 约 5 <sup>f</sup>     | 8 <sup>f</sup>          |
| Y <sub>1.2</sub> Ce <sub>0.8</sub> Fe <sub>17</sub>  | 300                |                     |                         | 约 6.9 <sup>f</sup>   | 8 <sup>f</sup>          |
| Y <sub>0.8</sub> Ce <sub>1.2</sub> Fe <sub>17</sub>  | 290                |                     |                         | 约 5 <sup>f</sup>     | 8 <sup>f</sup>          |
| Ce <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>                     | 约 270 <sup>a</sup> |                     |                         | 约 1.4 <sup>f</sup>   | 8 <sup>f</sup>          |
| Pr <sub>0.5</sub> Ce <sub>1.5</sub> Fe <sub>17</sub> |                    |                     |                         | 约 3.5 <sup>①f</sup>  | 8 <sup>f</sup>          |
|  |                    |                     |                         | 约 3.5 <sup>②f</sup>  |                         |
| PrCeFe <sub>17</sub>                                 | 274                |                     |                         | 约 4.5 <sup>①f</sup>  | 8 <sup>f</sup>          |
|  |                    |                     |                         | 约 8 <sup>②f</sup>    |                         |
| Pr <sub>1.2</sub> Ce <sub>0.8</sub> Fe <sub>17</sub> |                    |                     |                         | 约 7 <sup>①f</sup>    | 8 <sup>f</sup>          |
|  |                    |                     |                         | 约 13 <sup>②f</sup>   |                         |
| Pr <sub>1.3</sub> Ce <sub>0.7</sub> Fe <sub>17</sub> |                    |                     |                         | 约 10 <sup>①f</sup>   | 8 <sup>f</sup>          |
|  |                    |                     |                         | 约 21.5 <sup>②f</sup> |                         |
| Pr <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>                     | 约 278 <sup>a</sup> |                     |                         | 约 5 <sup>①f</sup>    | 8 <sup>f</sup>          |
|  |                    |                     |                         | 约 8 <sup>②f</sup>    |                         |

① 退火前。

② 退火后。

(a) Kirchmayr and Poldy (1978); (b) Nikitin et al. (1973); (c) Taylor and Darby (1972); (d) Nikitin et al. (1975); (e) Nikitin et al. (1991a); (f) Jin et al. (1991)。

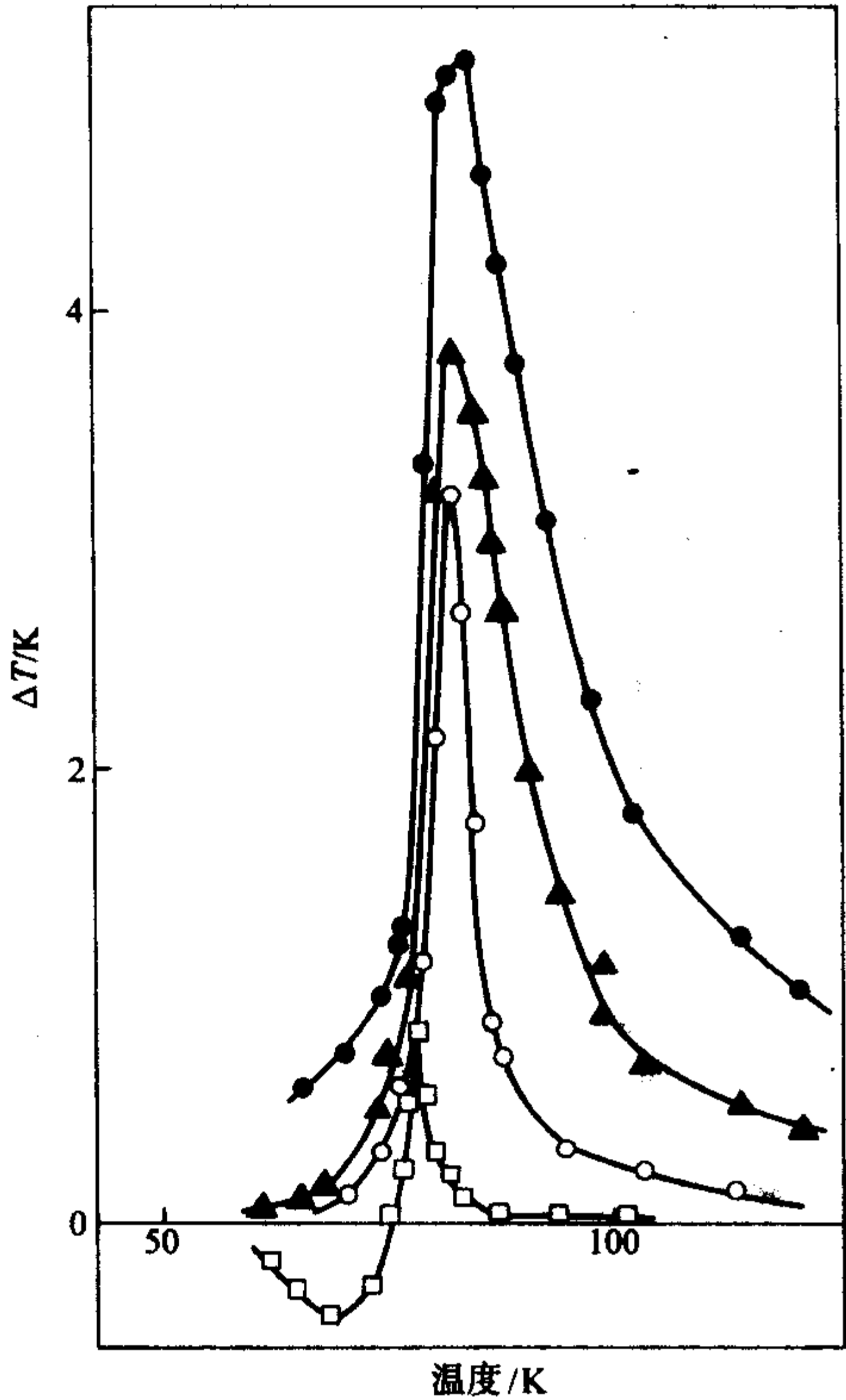


图 12.2-23 HoCo<sub>2</sub> 外磁场分别变化 (●) 6 T, (▲) 4 T, (○) 2, (□) 0.5 T 时磁卡效应  $\Delta T$  变化数值

5 稀土与非磁性元素合金

5.1 Gd<sub>5</sub>(Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>) 合金

1997 年以来美国 Ames 实验室连续报道了, Gd<sub>5</sub>(Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>) (0 ≤ x ≤ 0.5) 系列合金磁卡效应特性研究, 这是国际范围磁卡材料研究领域里程碑性的成果。

在室温范围, Gd<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> 磁卡效应  $\Delta T$  是 Gd 的两倍。图 12.2-24 介绍了在磁场变化 0~2 T 和 0~5 T 情况下, 温度从 210~350 K Gd<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> 磁卡效应与纯稀土金属 Gd 磁卡效应比较结果。

这里 Gd<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> 磁熵变  $\Delta S_N$  数值是通过磁测量计算获得的, 在磁场变化 0~2 T 和 0~5 T 情况下, 温度从 240~325 K Gd<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> 磁熵变  $\Delta S_N$  与金属 Gd 比较见图 12.2-25。图 12.2-26 为 Gd<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> 比热随温度与外场变化曲线。该图中插图是 Gd<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> 总熵在不同外磁场下随温度变化关系, 其数值也优于 Gd。

Gd<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> 在 299 K 处于铁磁序, 但温度再下降到 276 K 将产生高温铁磁相 (I) 向铁磁相 (II) 相变。该相变是一级相变。正是 Gd<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> 材料具有巨磁熵变重要物理原因。

在低温区, 如适当选取 Gd<sub>5</sub>(Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>) 合金 x 数值, 所得磁熵变  $\Delta S_N$  相当于该温区原有磁卡材料 (如稀土合金, 含稀土金属间化合物) 的 2~10 倍。可见该系列材料的优越性。其比较结果见图 12.2-27。

Gd<sub>5</sub>(Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>) 具有巨磁卡效应, 但是要实际应用到磁制冷机上还有三个课题值得进一步研究。



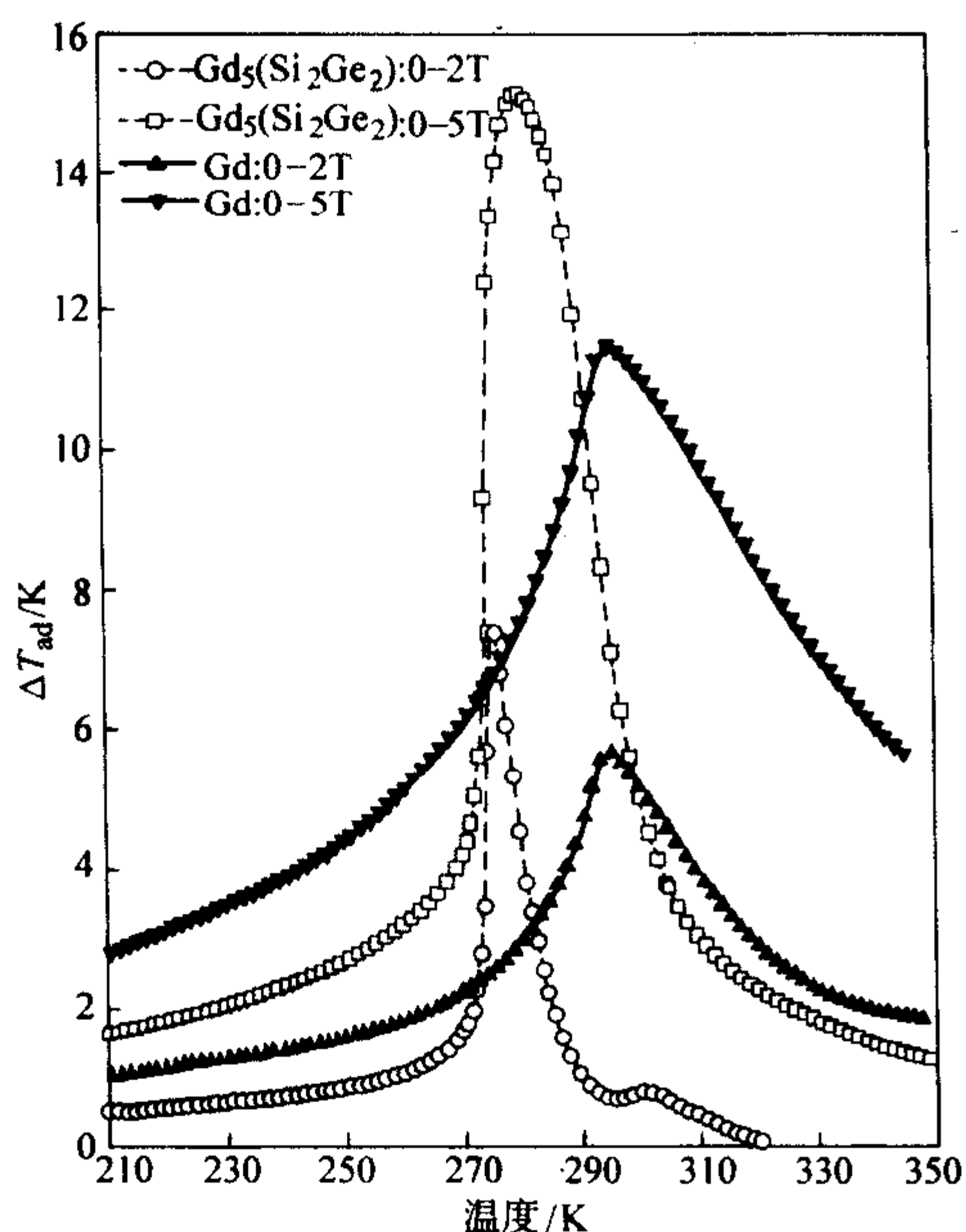


图 12.2-24 在磁场变化 0~2 T 和 0~5 T 情况下, 温度从 210~350 K  $Gd_5Si_2Ge_2$  磁卡效应与纯稀土金属 Gd 磁卡效应比较

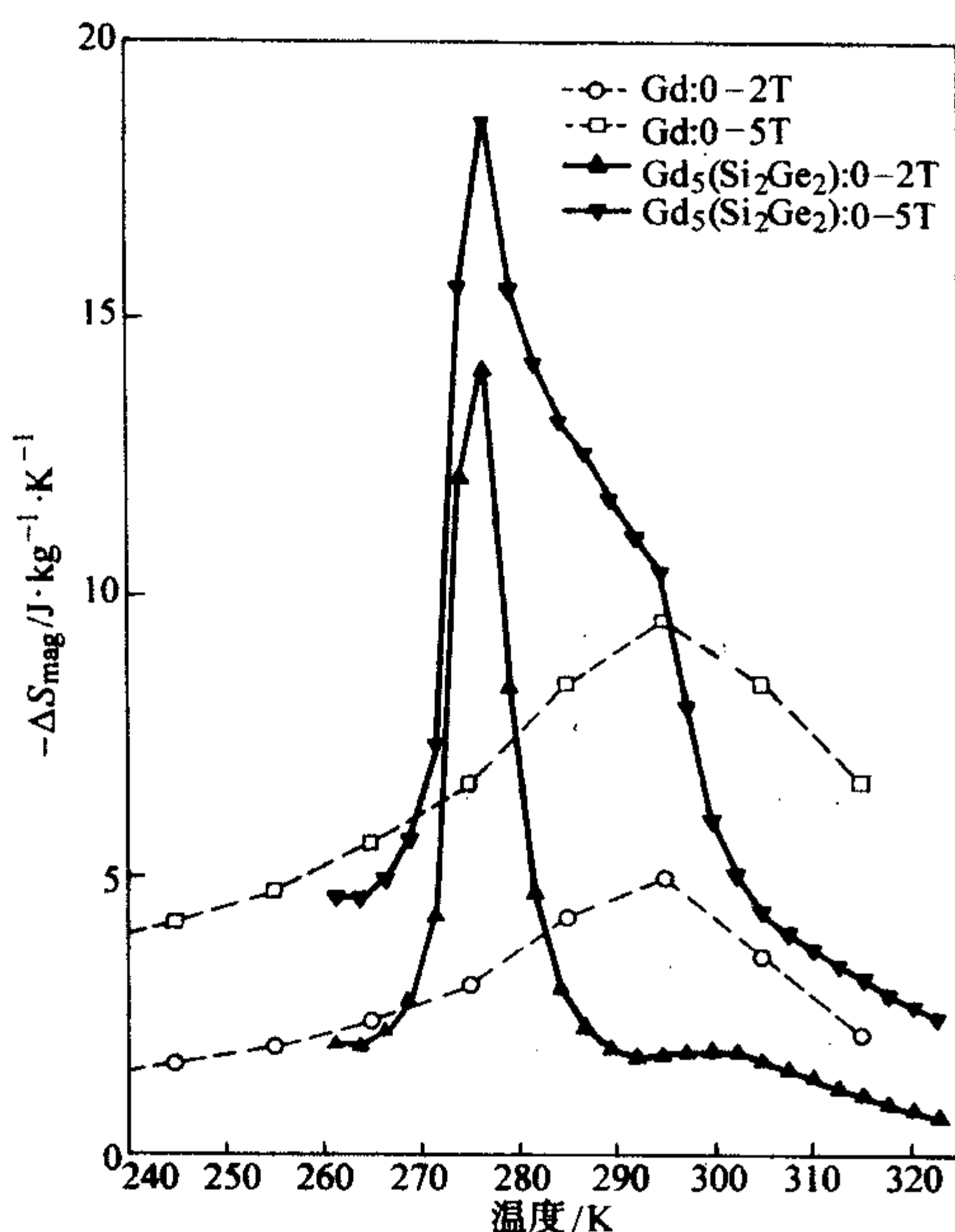


图 12.2-25 在磁场变化 0~2 T 和 0~5 T 情况下, 温度从 240 到 325 K  $Gd_5Si_2Ge_2$  磁熵变  $\Delta S_M$  与金属 Gd 比较

1) 进一步设法提高居里温度  $T_c$ , 如果到 230 K, 它更适合磁空调器工况设计。发现  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})$  材料的 Ames 实验室已做了探索性工作。在  $Gd_5Si_2Ge_2$  中加入少量 Ga, 能使最大巨磁熵效应提升到近 305 K。

2) 磁制冷机工质希望成材为小球、丝或薄片。 $Gd_5(Si_xGe_{1-x})$  该类成材工艺还在研究过程中。

3)  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})$  的回磁还较大, 它用于磁制冷机循环会产生损耗。最近这方面研究得到突破。Provenzano 等在  $Gd_5Si_2Ge_2$  中加入少量 Fe 能使回滞损耗减小, 见图 12.2-28。

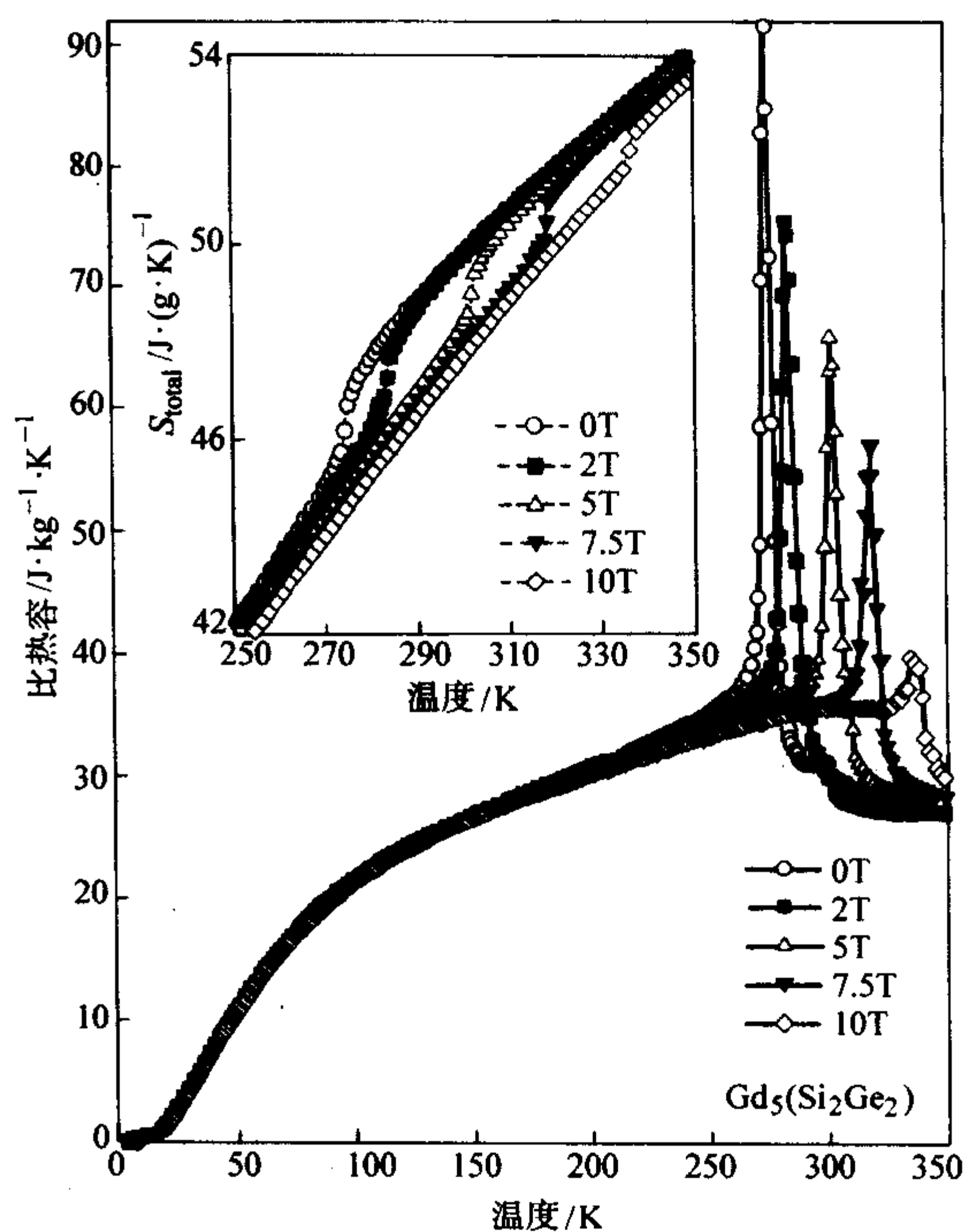


图 12.2-26  $Gd_5Si_2Ge_2$  比热容随温度与外场变化曲线。该图中插图为总熵在不同外磁场下随温度变化关系

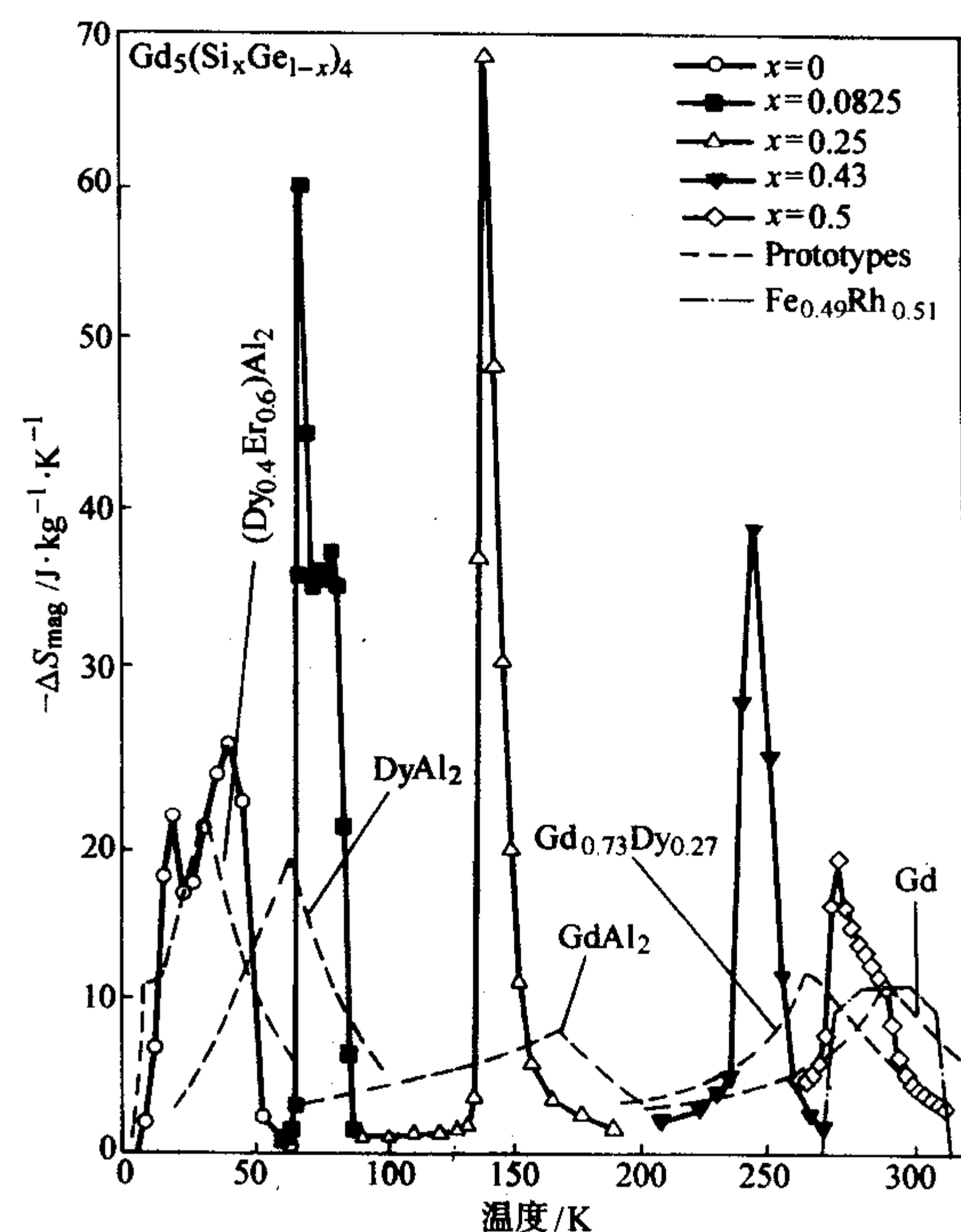


图 12.2-27  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})$  合金  $x$  取不同值在外磁场从 0~5 T 变化的磁熵变  $\Delta S_M$ 。图中比较了  $Gd_{0.73}Dy_{0.27}$ ,  $GdAl_2$ ,  $DyAl_2$  和  $(Dy_{0.4}Er_{0.6})Al_2$  磁熵变结果

## 5.2 $Gd_xR_{5-x}Si_4$ 合金

$Gd_xTh_{5-x}Si_4$  ( $x = 0, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5$ ) 和  $Gd_xTh_{5-x}Si_4$  ( $x = 0, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5$ ) 两系列合金样品在温区 220~345 K 表现为铁磁性。图 12.2-29 表明在居里点 ( $Gd_{3.5}Th_{1.5}$ )  $Si_4$  比热容显示出铁磁-顺磁二级相变特征。 $(Gd_xTh_{5-x})Si_4$  合金等温磁熵变  $\Delta S_M$  如图 12.2-30 所示。图



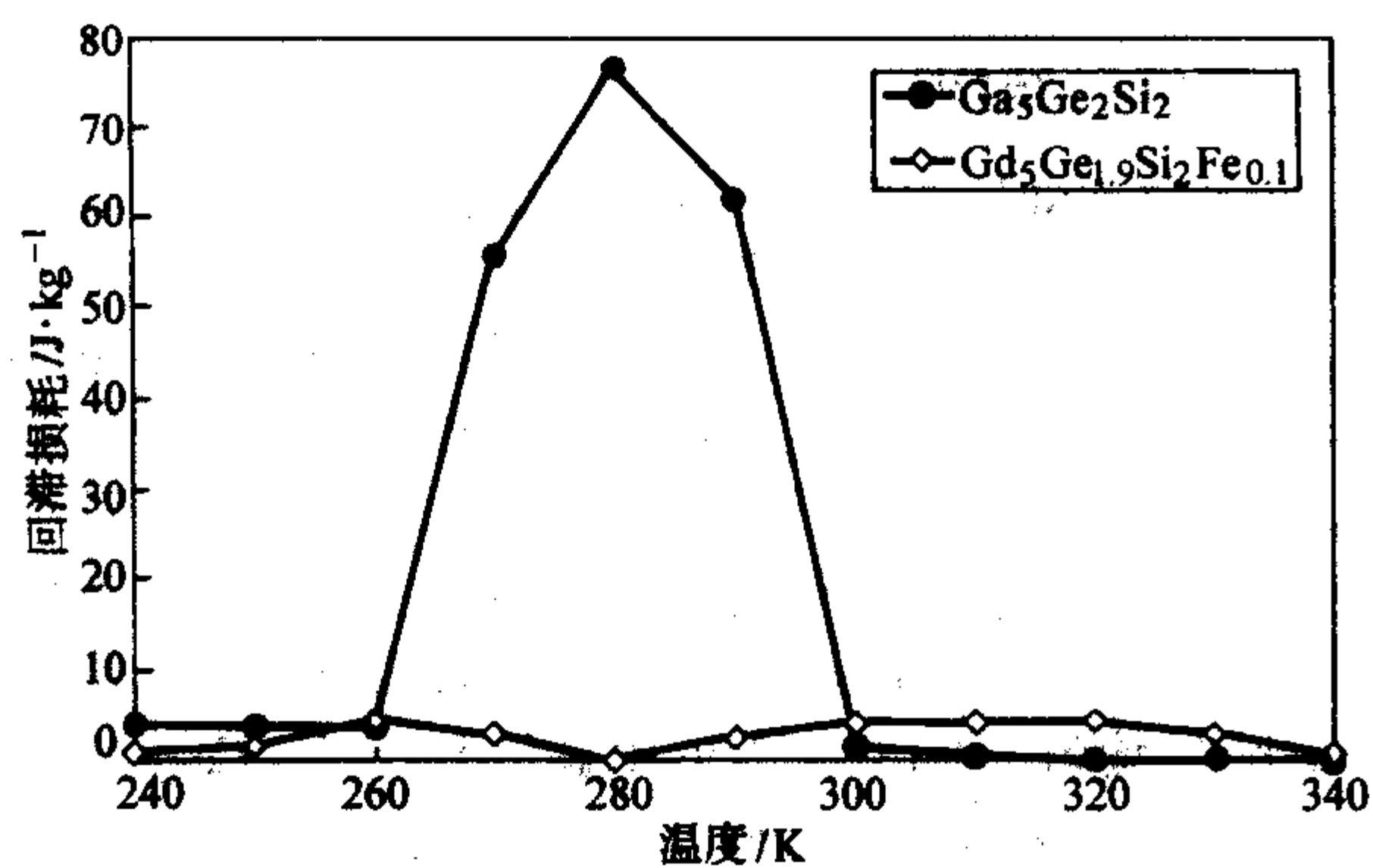


图 12.2-28  $Gd_5Ge_2Si_2$  和  $Gd_5Ge_{1.9}Si_2Fe_{0.1}$  回滞损耗比较, 图中 ( $\diamond$ )  $Gd_5Ge_2Si_2$ , ( $\bullet$ )  $Gd_5Ge_{1.9}Si_2Fe_{0.1}$ .

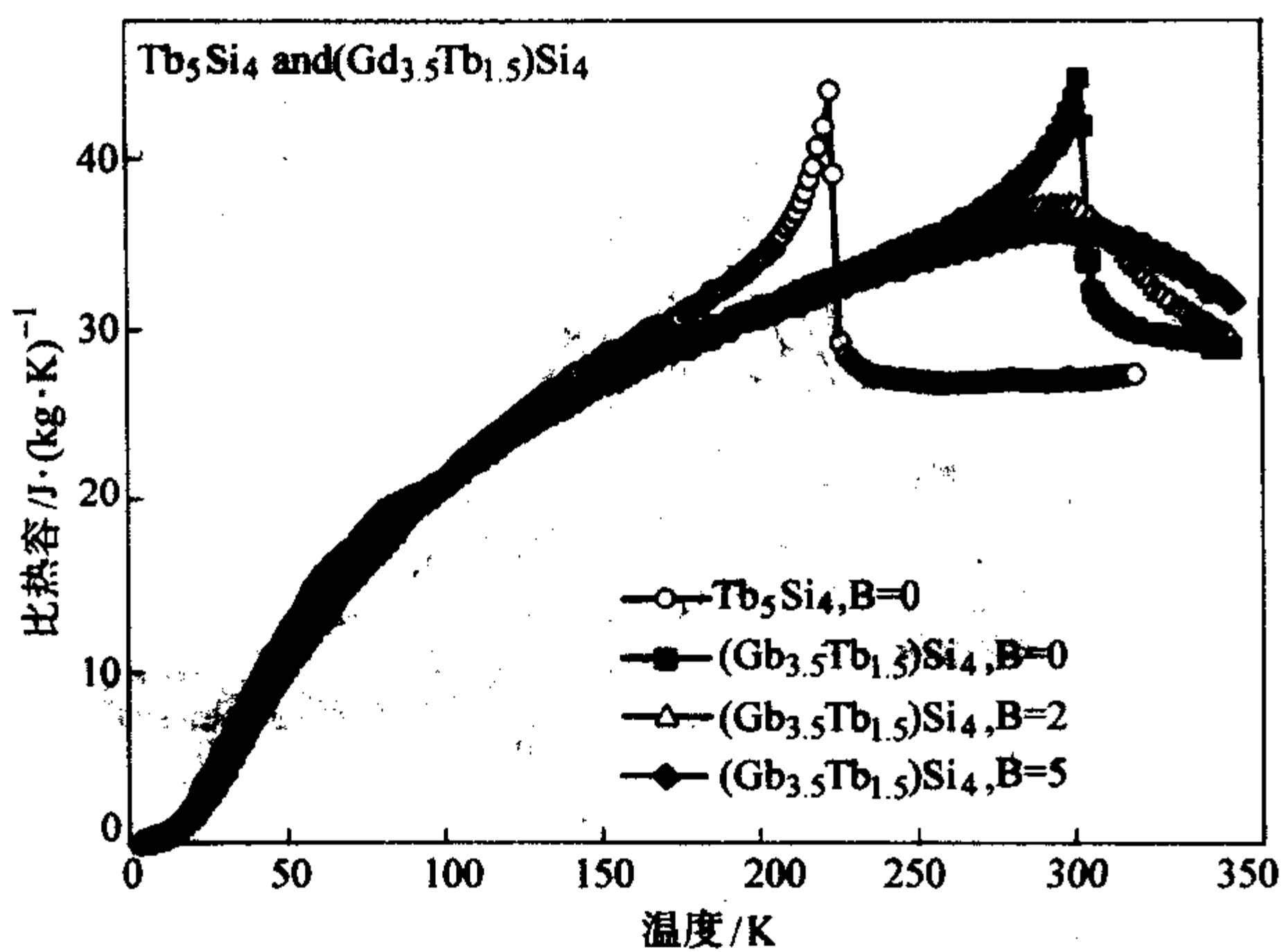


图 12.2-29 零场  $TbSi_4$  和不同外磁场  $(Gd_{3.5}Tb_{1.5})Si_4$  比热容随温度变化

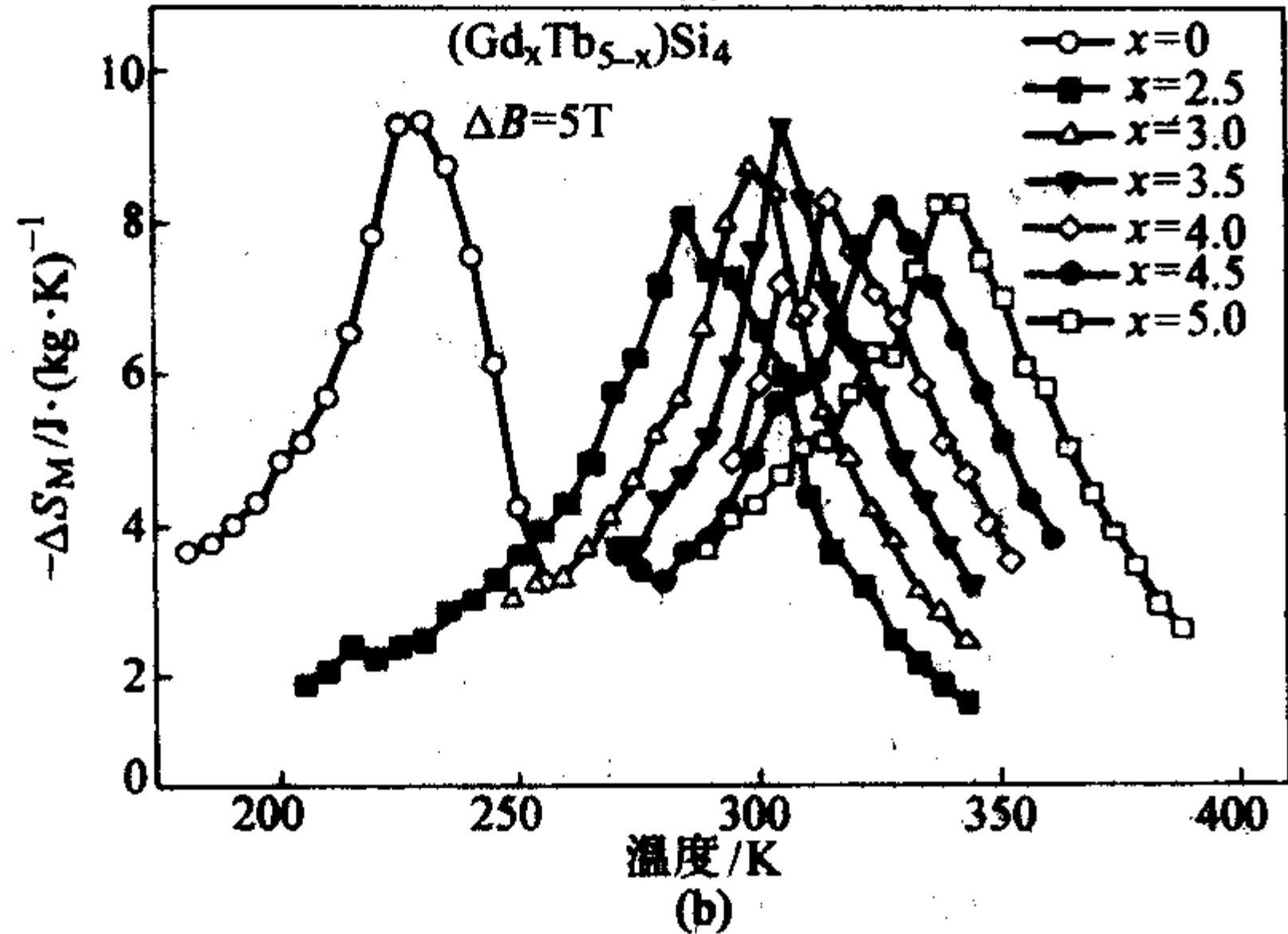
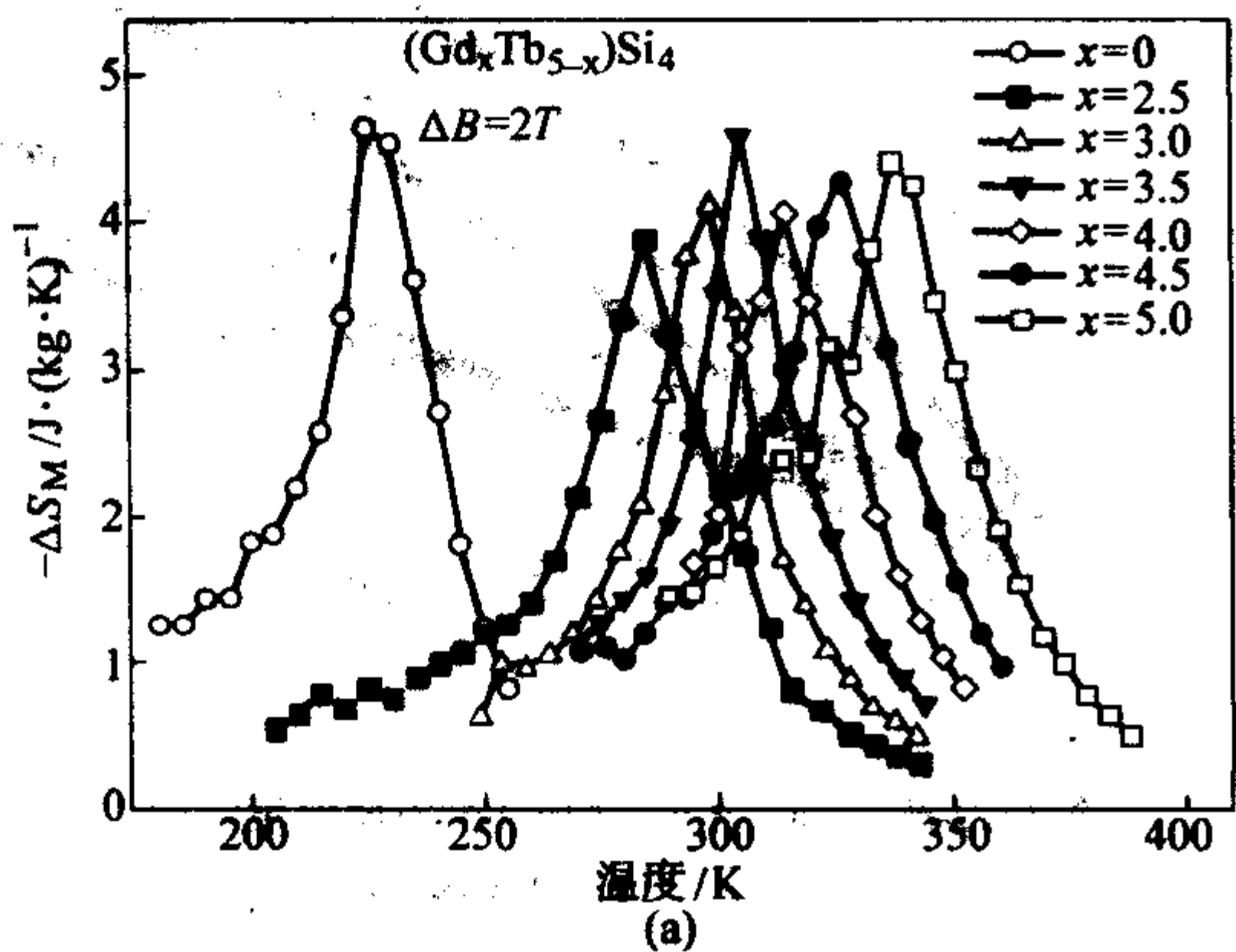


图 12.2-30  $(Gd_xTb_{5-x})Si_4$  合金等温磁熵变  $\Delta S_M$ , (a) 外磁场从 0~2 T, (b) 外磁场从 0~5 T

12.2-31 为  $(Gd_{3.5}Tb_{1.5})Si_4$  合金在外磁场从 0~2 T, 0~5 T 和 0~7.5 T 熵变  $\Delta S_M$ 。图中 (a) 磁卡效应  $\Delta T$  与温度依赖关系。在 (a) 中还比较了热测量与磁测量的差别 (实心点为磁测量)。 $(Gd_xPr_{5-x})Si_4$  合金等磁熵变  $\Delta S_M$  如图 12.2-32 所示, 其中 (a) 外磁场从 0~2 T (b) 外磁场从 0~5 T。

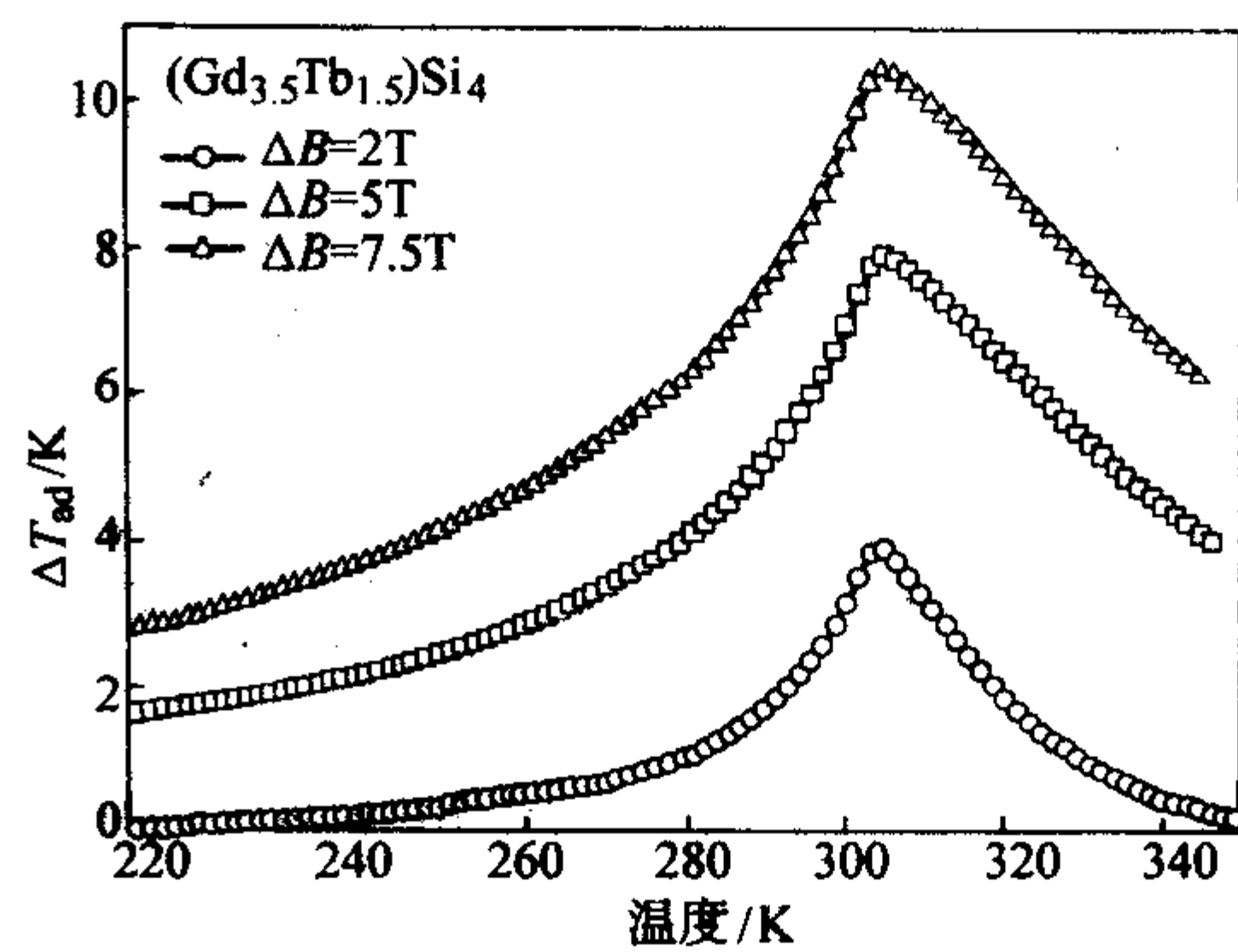
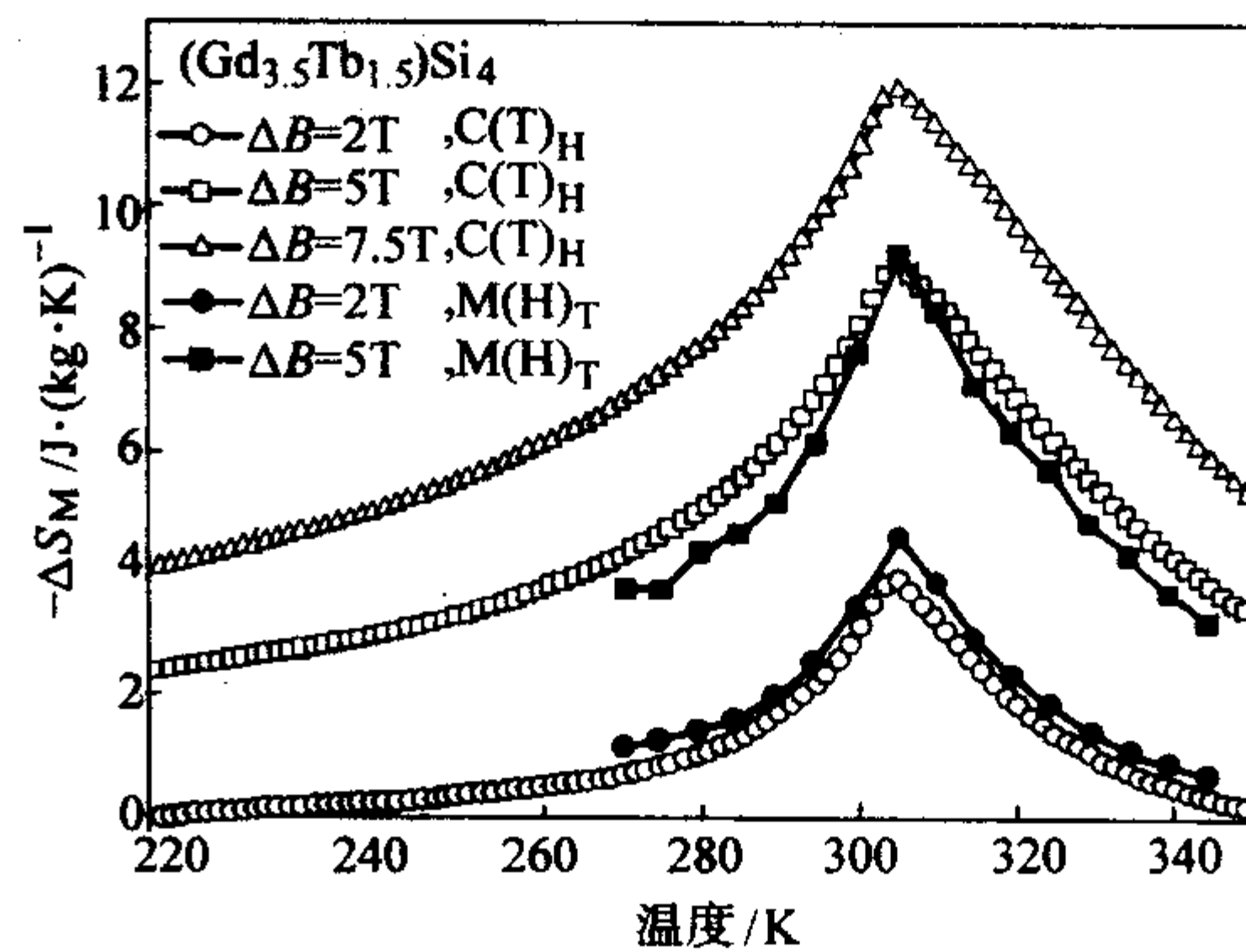


图 12.2-31  $(Gd_{3.5}Tb_{1.5})Si_4$  合金在外磁场从 0~2 T 到 5 T 和 0~7.5 T 熵变  $\Delta S_M$  (a) 和磁卡效应  $\Delta T$  (b) 与温度依赖关系。在 (a) 中比较了热测量与磁测量的差别

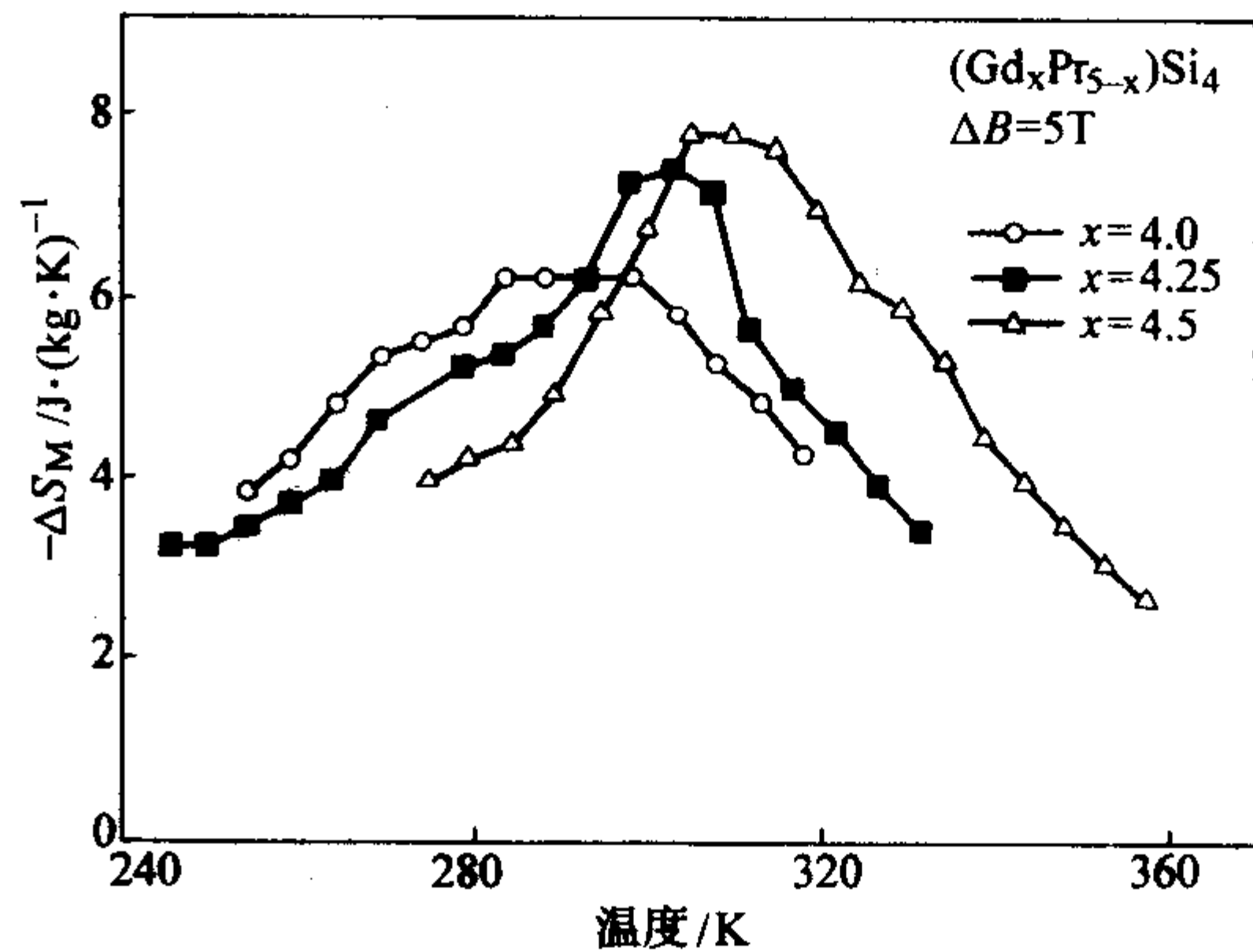
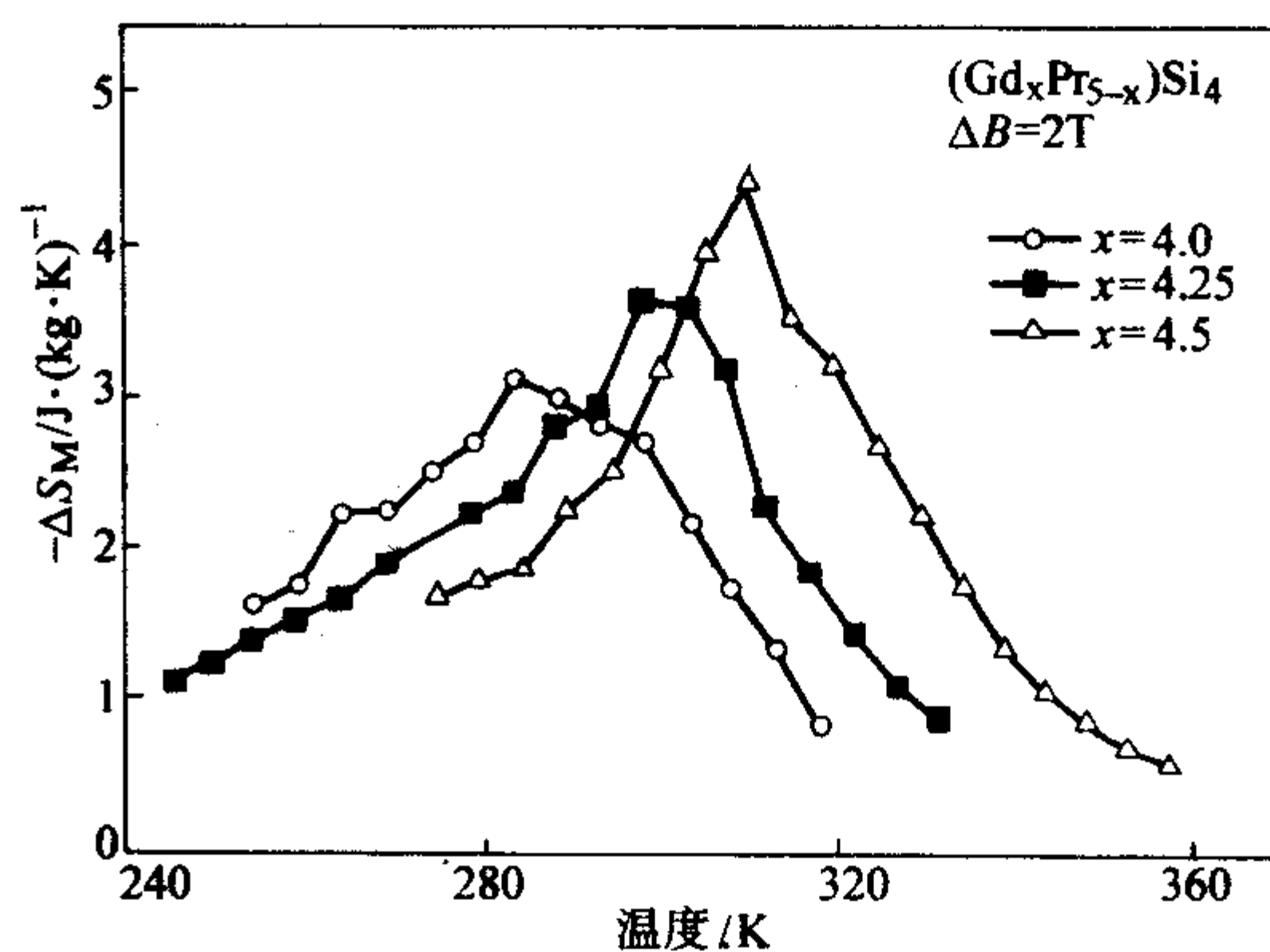


图 12.2-32  $(Gd_xPr_{5-x})Si_4$  合金等温磁熵变  $\Delta S_M$ , (a) 外磁场从 0~2 T, (b) 外磁场从 0~5 T



### 5.3 $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ 合金

中科院物理所沈保根 (Shen Bao-gen) 研究员领导的科研组报道了  $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$  在近室温区巨磁卡效应。和  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  一样,  $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$  在近室温能产生大磁熵变也来源于一级相变。该样品通过磁测量获得的磁熵变与温度关系如图 12.2-33 所示。图 a 为磁场变化为 0~2 和 0~5 T 磁熵变  $\Delta S_M$ , 图 b 为该材料在 0~5 T 外磁场变化时磁熵变与  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  和 Gd 比较,

作者指出:  $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$   $T_c$  比  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  和 Gd 低一些, 但磁熵变较大, 原材料价廉。

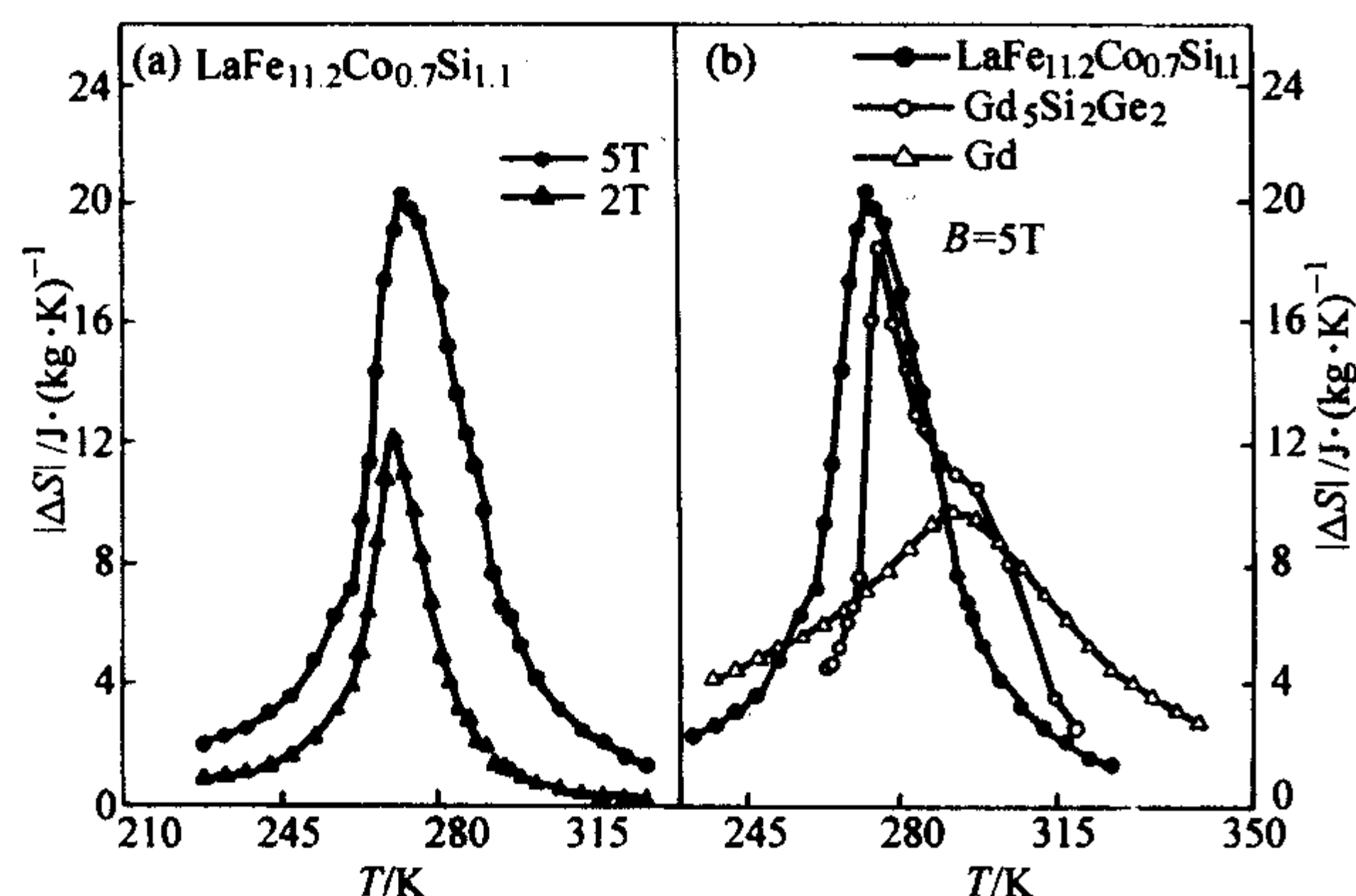


图 12.2-33  $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$  通过磁测量获得的磁熵变与温度关系。图中 (a) 为磁场变化 0~2 和 0~5 T 磁熵变  $\Delta S_M$  (b) 该材料在 0~5 T 外磁场变化时磁熵变与  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  和 Gd 比较

## 6 稀土氧化物

### 6.1 石榴石

在低温区制冷技术常想到用钆镓石榴石  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (GGG) 和镨镓石榴石  $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (DGG) 为磁制冷工质。GGG 和 DGG 在低于尼尔温度 ( $T_N$ ) 0.8 K 和 0.33 K 都为反铁磁相, 在  $T_N$  以上为简单顺磁性。图 12.2-34 为两种石榴石在不同磁场变化的磁熵变  $\Delta S_M$  随温度变化关系。从图中看出, GGG 在 10 K 温区制冷效应显然大大优于 DGG。

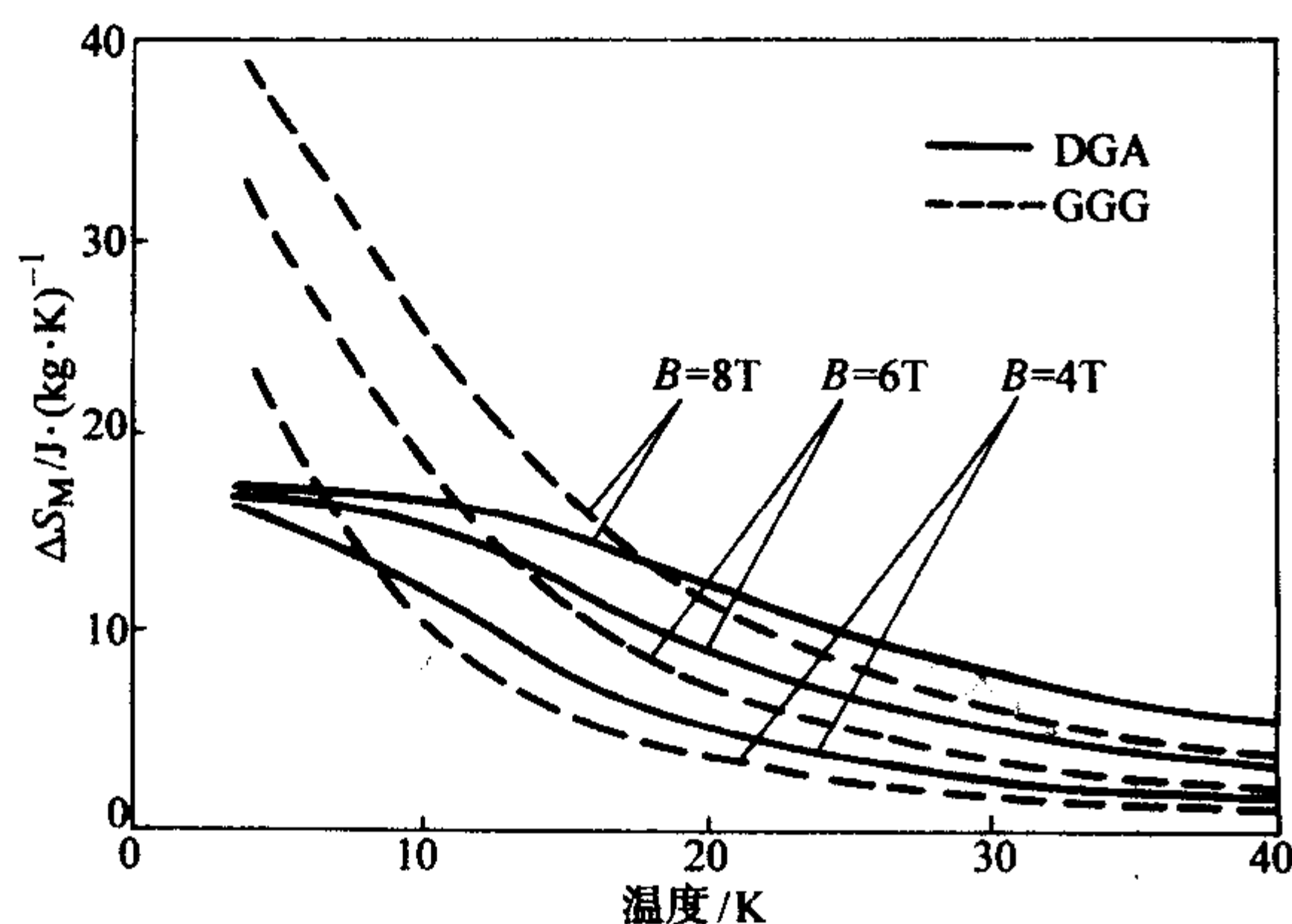


图 12.2-34  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  和  $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  两种石榴石在不同磁场变化的磁熵变  $\Delta S_M$

### 6.2 钙钛矿结构

1996 年香港科技大学张西祥 (Zhang X X) 副教授等首次报道了具有钙钛矿结构两氧化物  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  和  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  从 200 K 到室温的磁卡效应。并且据磁测量结果给出了  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  在不同外磁场和不同温度的磁熵变  $\Delta S_M$  (见图 12.2-35), 以及  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  在不同外磁场的磁熵变  $\Delta S_M$  随温度依赖关系 (见图 12.2-36)。文章指出虽然在外场 1 T 变化的磁熵变  $\Delta S_M$  是 Gd 的 30%, 但是  $\Delta S_M$  分布比 Gd 均匀。在图 12.2-36 中显示  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  磁熵变  $\Delta S_M$  与外磁场变化近似线性关系。在外磁场 1 T,  $T_c = 230$  K, 最大  $\Delta S_M$  达  $0.55 J/(kg \cdot K)$ , 大约是 Gd 的 15%。

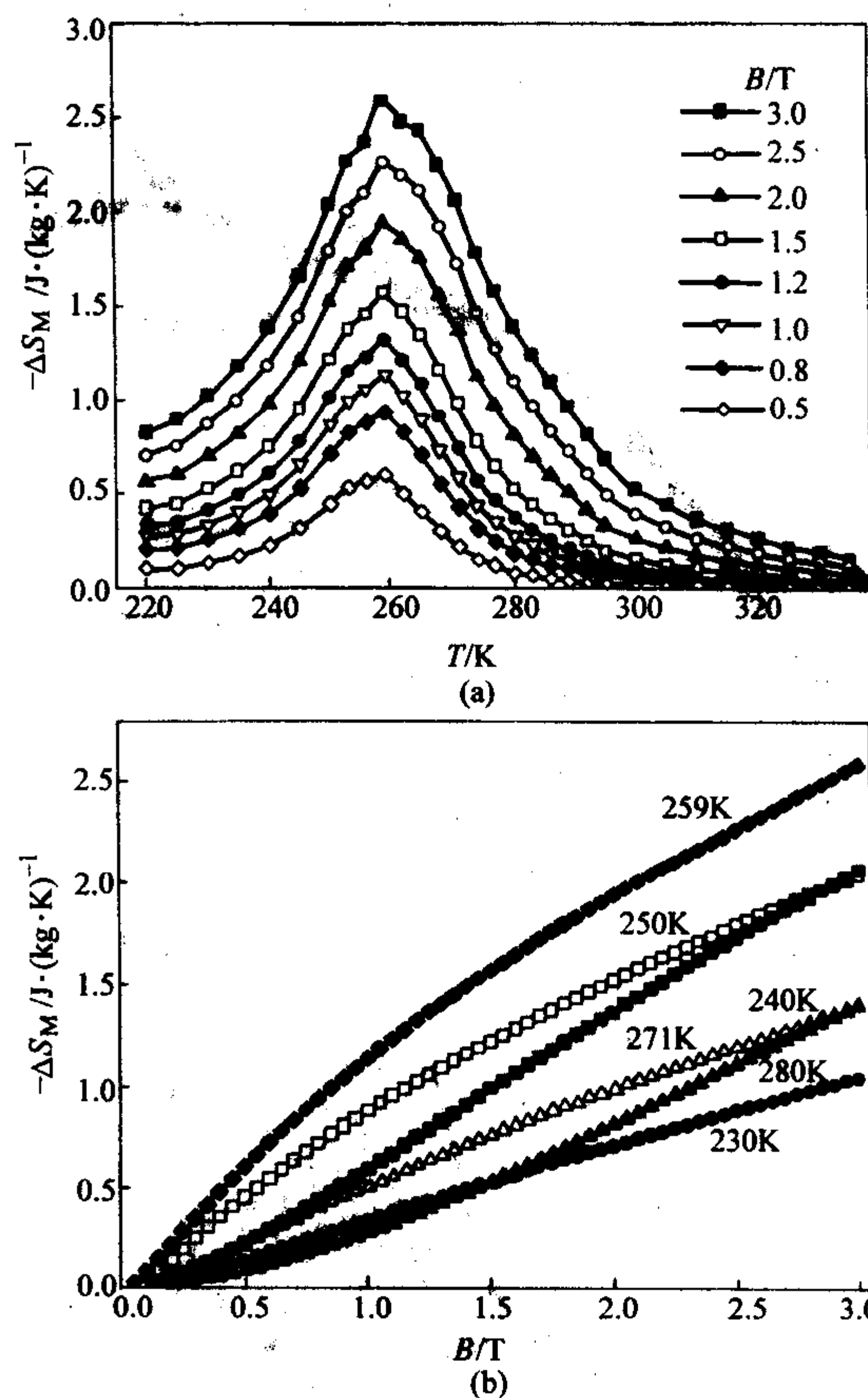


图 12.2-35  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  在不同温度 (a), 和不同外磁场 (b) 的磁熵变  $\Delta S_M$

南京大学都有为 (Du Y. W) 教授领导的研究小组报道了  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  在外磁场变化为 1.5 T 磁熵变研究结果如图 12.2-37 所示。图 a 为  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.2$ ) 和 Gd, 图 b 为  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.33, 0.45$ ) 的磁熵变  $\Delta S_M$ 。令人兴奋的是该文章首次报道了在  $T_c = 230$  K, 1.5 T 外磁场变化下,  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$  磁熵变  $\Delta S_M$  达  $5.5 J/(kg \cdot K)$ , 此值远高于 Gd 在  $T_c$  的磁熵变  $4.2 J/(kg \cdot K)$ 。

关于钙钛矿氧化物磁卡效应研究引起了广泛兴趣。Tishin 总结了其研究结果如表 12.2-7 所示。

该课题仍有许多问题有待进一步研究, 比如单位体积的磁熵变是否比 Gd 高, 材料的传热性能、成材和在水中稳定性等问题还有待实验考验。



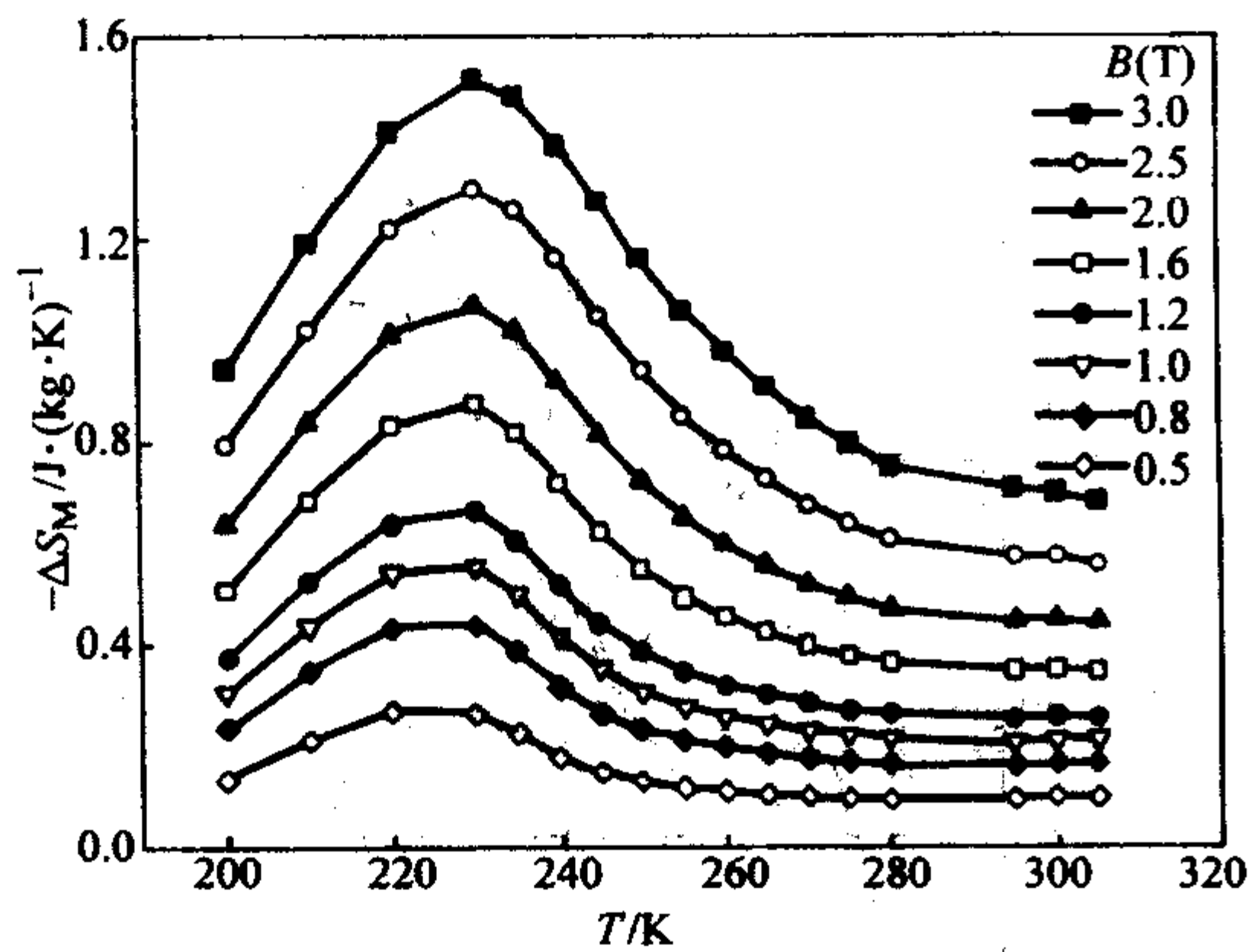


图 12.2-36  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_\delta$  在不同外磁场的磁熵变  $\Delta S_M$  温度依赖关系

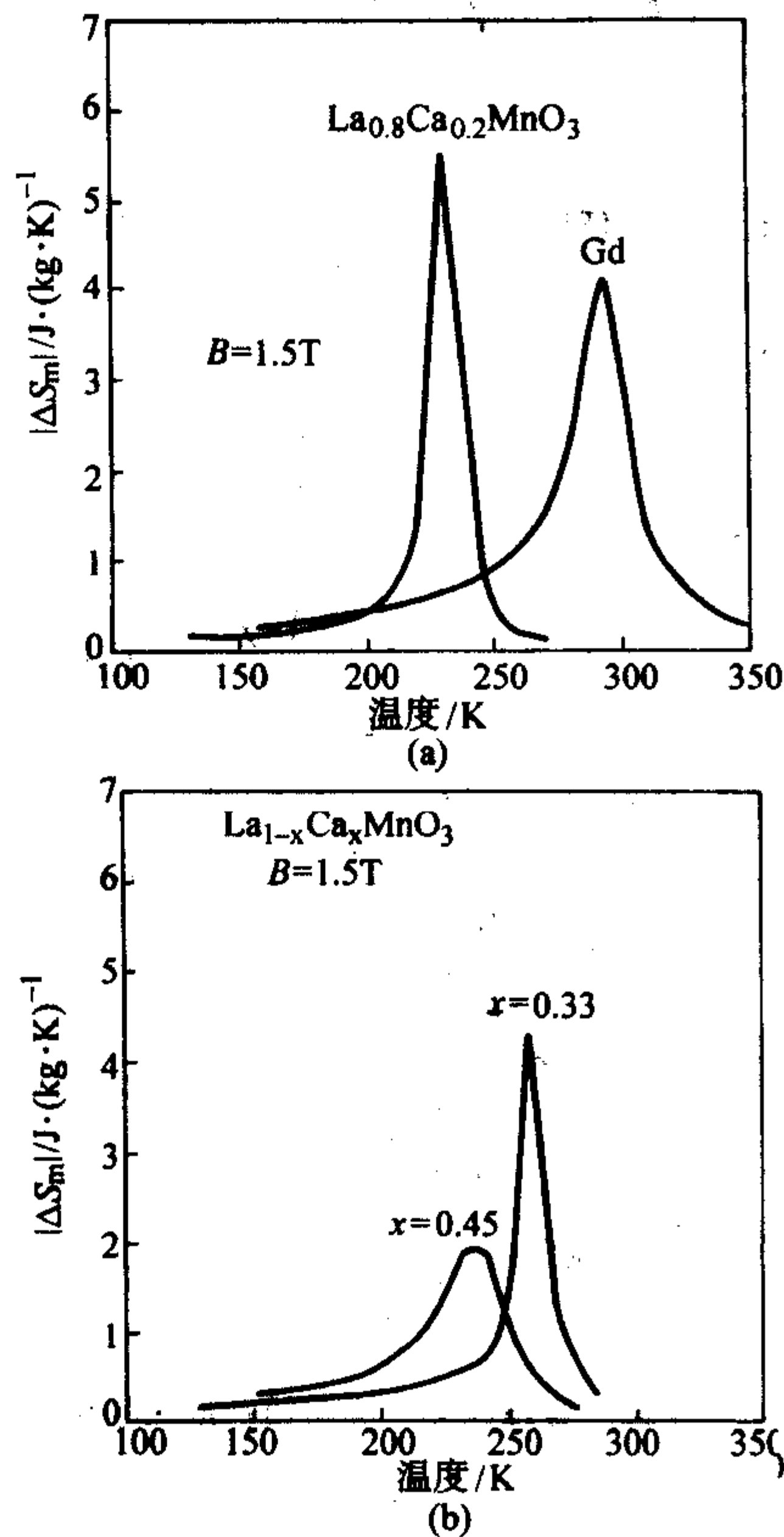


图 12.2-37 (a)  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$  ( $x=0.2$ ) 和 Gd, (b)  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.33, 0.45$ ) 磁熵变  $\Delta S_M$  外磁场变化为 1.5 T

表 12.2-7 常见含稀土氧化物因外磁场变化引起的磁熵变  $\Delta S_M$

| 材料   | $T_C$<br>/K | $-\Delta S_M$<br>/ $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ | $\Delta B$<br>/0.1 T |
|--|-------------|--|----------------------|
| $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_\delta$                | 260         | 1.5  | 15                   |
|  |             | 2.5  | 30                   |
| $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_\delta$ | 230         | 0.8  | 16                   |
|  |             | 2.5  | 30                   |
| $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$                       | 230         | 5.5  | 15                   |
| $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$                     | 257         | 4.3  | 15                   |
| $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$                     | 234         | 2  | 15                   |

续表 12.2-7

| 材料   | $T_C$<br>/K | $-\Delta S_M$<br>/ $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ | $\Delta B$<br>/0.1 T |
|--|-------------|--|----------------------|
| $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.15}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$    | 327         | 2.8  | 15                   |
| $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.125}\text{Ca}_{0.125}\text{MnO}_3$ | 283         | 1.5  | 15                   |
| $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$                   | 177         | 2  | 15                   |
| grains size 120 nm   |             |  |                      |
| $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$                   | 224         | 4.7  | 15                   |
| grains size 300 nm   |             |  |                      |

7 非稀土磁制冷材料

过渡金属基磁制冷材料不是本书介绍范围,但为了便于对磁制冷有兴趣读者参考。我们简要介绍近期受关注的新材料  $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ 。

2002 年 Togus 等在自然杂志报道发现具有大磁熵变的新材料  $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ , 其居里温度近 300 K。在外磁场变化 2 或 5 T 时, 最大磁熵变相应达到 14.51 J/(kg·K) 和 18 J/(kg·K)。在温度略低情况下能与 Gd 比美。图 12.2-38 为  $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$  磁化强度随温度变化与稀土金属 Gd 的比较。其中  $(\frac{\partial M}{\partial T})_H$  绝对值显然优于 Gd [见式 (12.2-5)]。图 12.2-39 为外磁场 0 ~ 5 T 变化  $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$  的磁熵变  $\Delta S_M$  与  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  和 Gd 磁熵变  $\Delta S_M$  的比较。

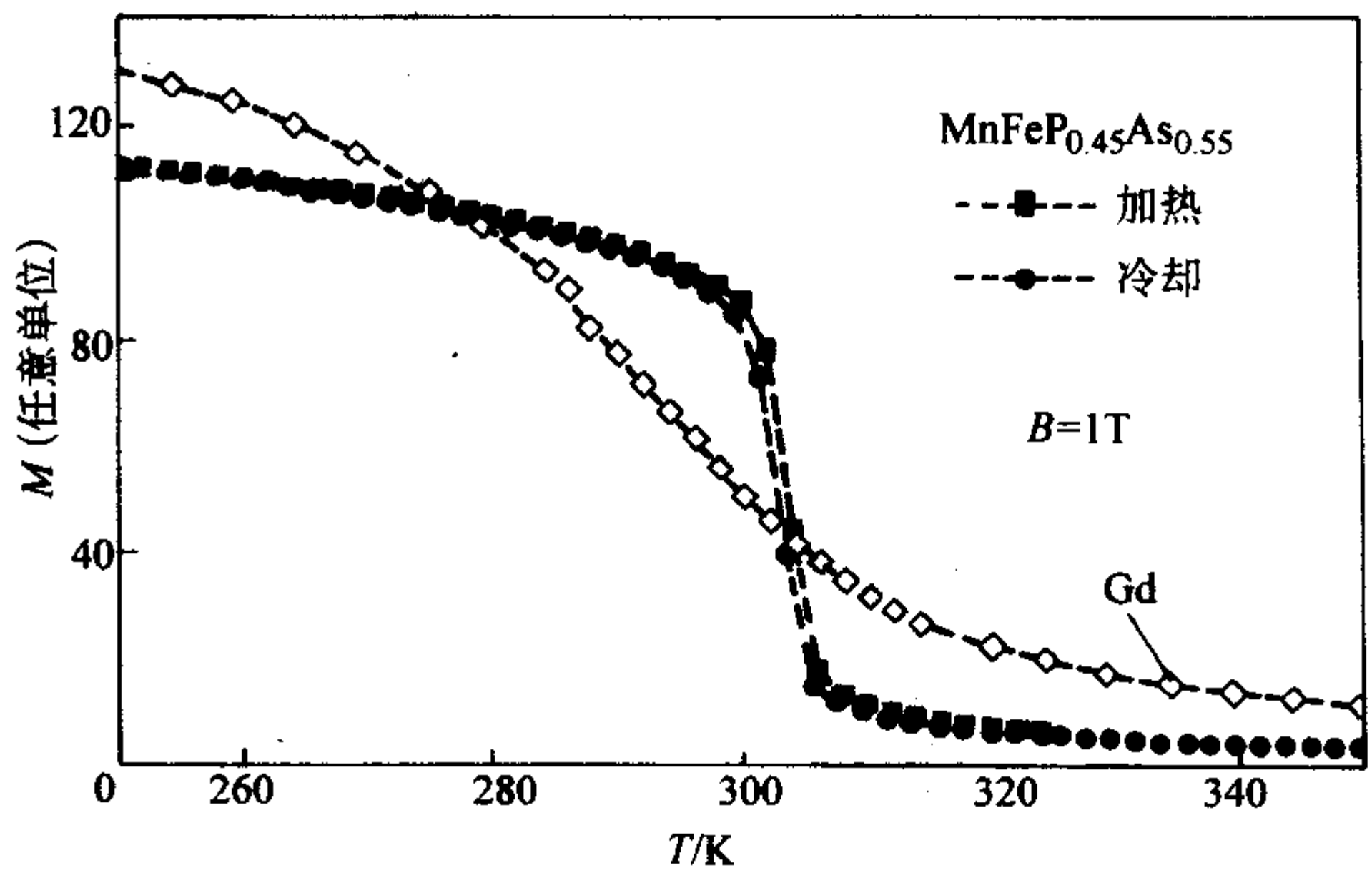


图 12.2-38  $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$  磁化强度随温度变化与稀土金属 Gd 的比较

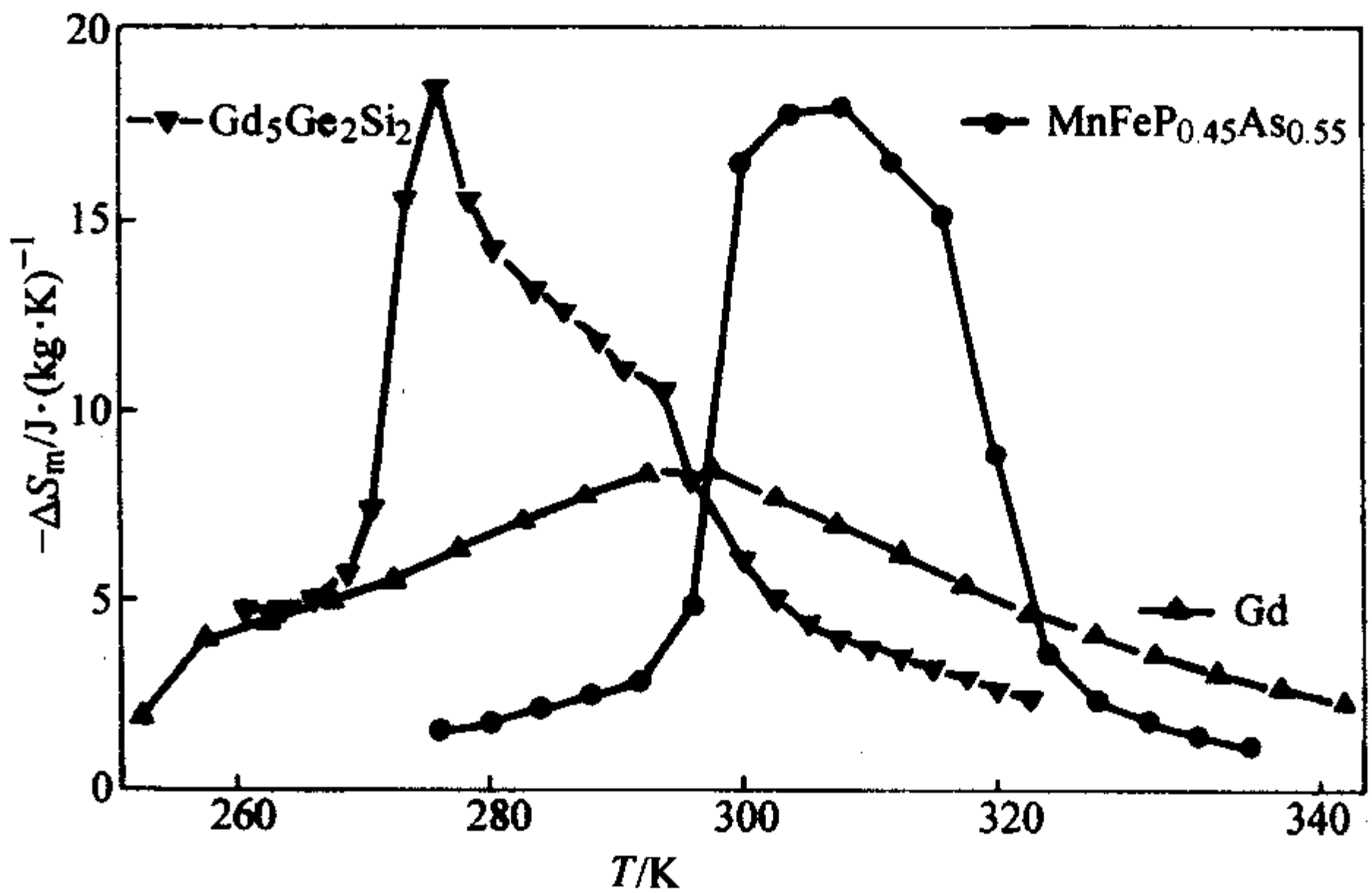


图 12.2-39 外磁场 0 到 5 T 变化  $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$  磁熵变  $\Delta S_M$  与  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  和 Gd 磁熵变比较



## 8 小制冷机磁蓄冷器

制冷机是保证具有低温物理特性材料在最佳工作温度环境稳定工作的机器。它在超导技术、半导体电子学、航天工程、医疗器械、机体保存、低温液体贮存等方面有重要应用。然而在超导电子学、半导体电子器件、人造星体、空间站等，又要求制冷机具有体积小、自重轻、振动小、工作寿命长等特性等性能。因而该类型制冷机研制又成了低温工程的热点课题。小制冷机因气体循环热力学过程不同而产生不同类型，有分置式斯特林制冷机、G-M 制冷机、脉管制冷机、索尔文制冷机等。这类小制冷机工作原理可参见陈国邦等著《最新低温技术》一书。本节部分图例也选自该书。

小制冷机核心部件是蓄冷器。其工作任务是替代大型制冷机热交换器。蓄冷器任务是在小制冷机气体循环中贮“冷量”或“热量”。其位置与作用见图 12.2-40。

既然蓄冷器功能是蓄“冷”或蓄“热”，那么其蓄冷材料比热容当然愈大愈好。据 Debye 理论，金属材料的比热容随温度三次方下降，在大约 10 K 以下，其数值比制冷机循环气体工质压力下氦气比热容还小（见图 12.2-41），在这样工况下用金属（常选用铅微球，见图 12.2-41）为填料的蓄冷器已失去蓄冷功能。用句通俗的话讲：固体晶格熵对制冷工程师不友好。在研制室温磁制冷机时，希望晶格比热容小，而它特大；在小制冷机研制中，希望晶格比热容大，而它又非常小，它总为你制造困难。在室温磁制冷机研制中，人们采用 Ericsson 循环克服了大晶格熵困难。在小制冷机研制中，人们又想到磁性材料在低温区自发磁化物理现象，因为磁比热贡献从而使其材料比热大幅上升。图 12.2-42 显示含稀土合金与铅比较结果，可见磁蓄冷材料优于铅。从而研制小制冷机磁蓄冷材料研究又成为磁性材料学科热门课题之一。

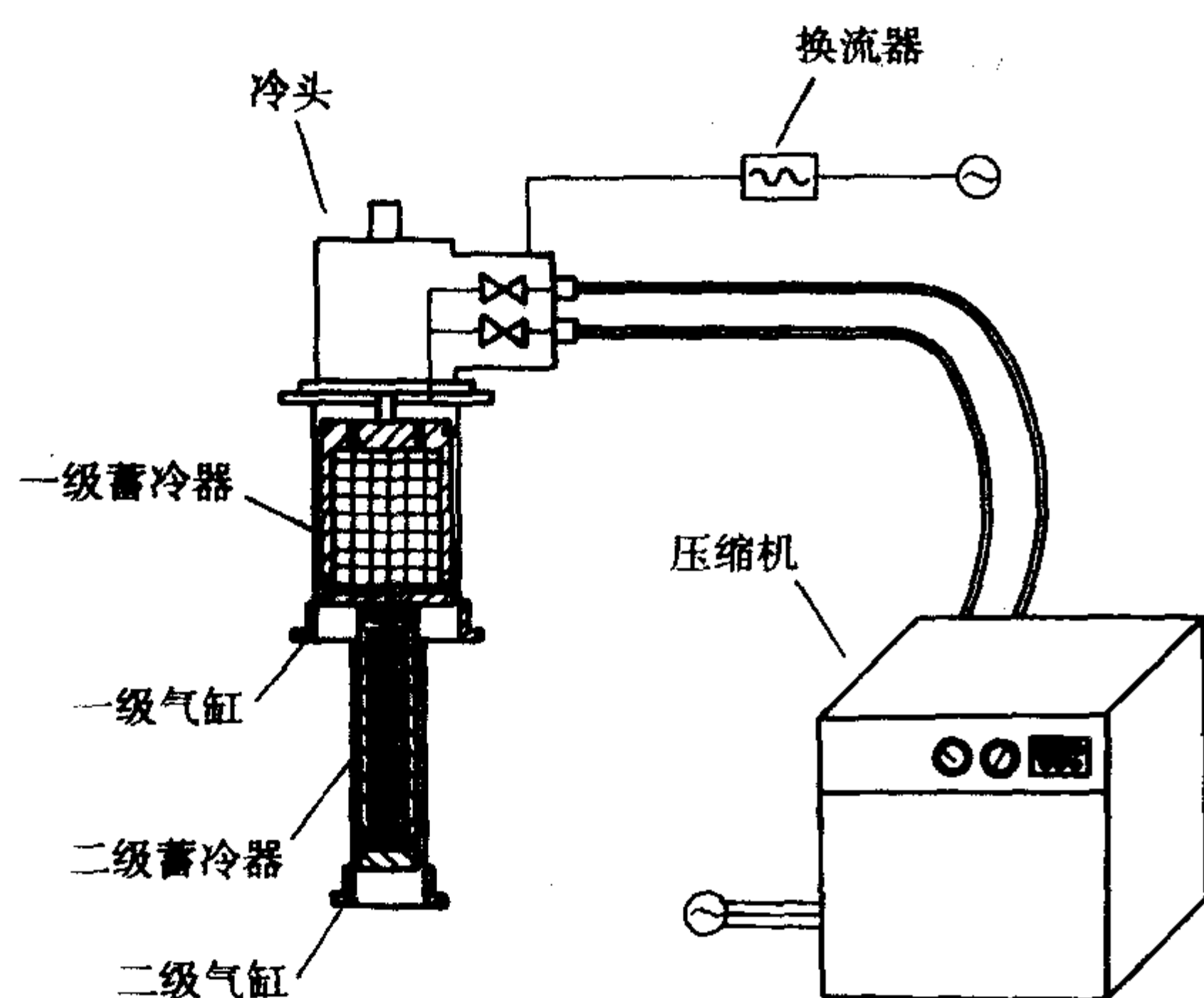


图 12.2-40 二级 G-M 制冷机原理图

## 9 磁性蓄冷材料

磁蓄冷器材料工作温区仅在 10 K 以下小制冷机的第二级使用，其温区比磁制冷机材料 4 K 到室温温区窄得多，所以供选取材料类型相比磁制冷材料要少。当前磁蓄冷器材料主要集中在含稀土金属间化合物，如  $\text{Er}_3\text{Ni}$ 、 $\text{ErNi}$ 、 $\text{Er}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Ni}_2$  和  $\text{Er}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ ，最近稀土氧化物材料也见报道。

$\text{Er}_3\text{Ni}$ 、 $\text{ErNi}$  两材料的比热峰值在 4~15 K 之间，正是小制冷机第二级工作温区，所以常选取使用。尤其是  $\text{Er}_3\text{Ni}$  熔点仅 845℃，很容易成材为微球（类似情况参见图 12.2-47）。 $\text{Er}_3\text{Ni}$ 、 $\text{ErNi}$  金属间化合物单位体积定容比热容数值参见图 12.2-43。

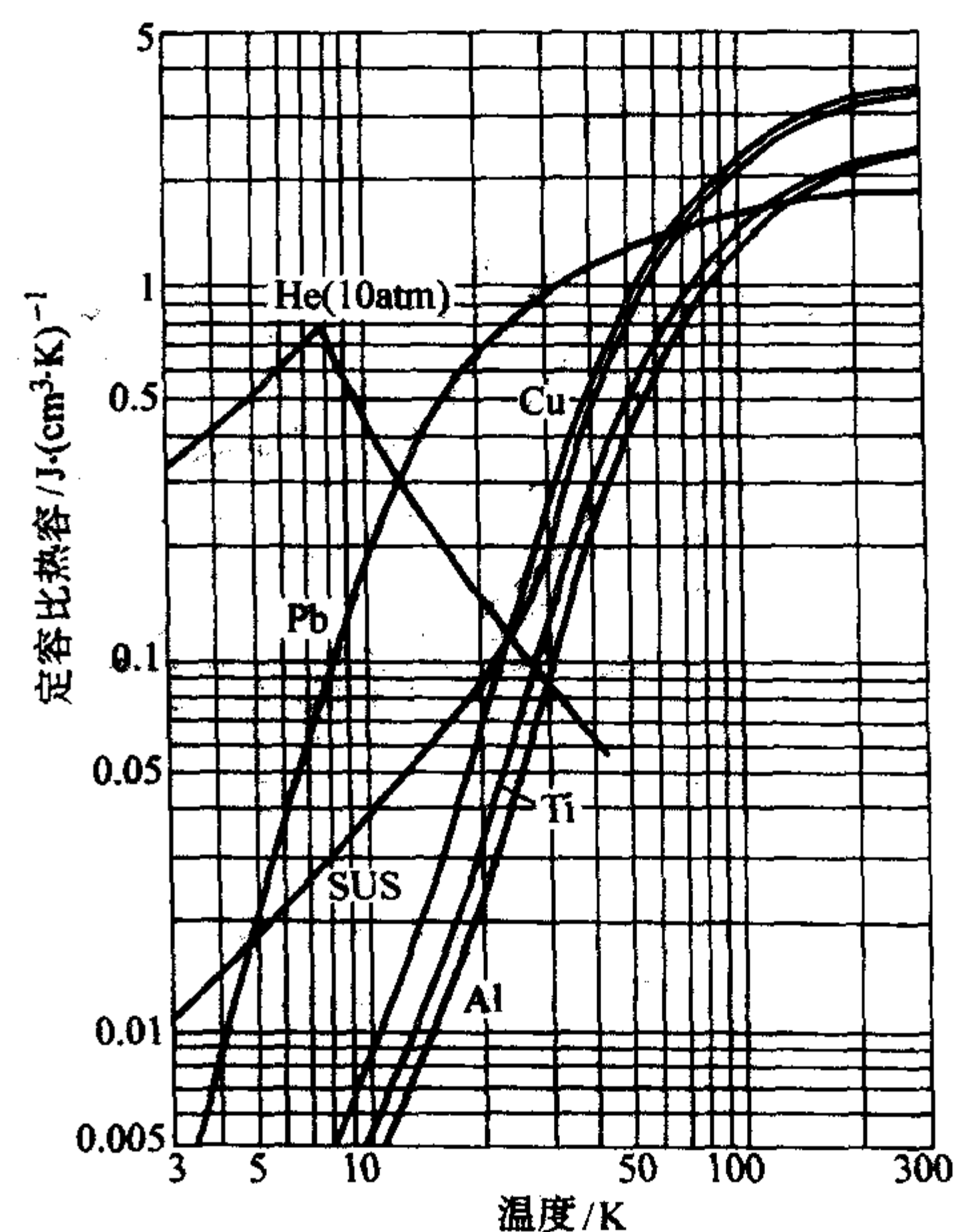


图 12.2-41 低温区铅与其他金属材料比热容比较（其中 SUS 为锈钢）

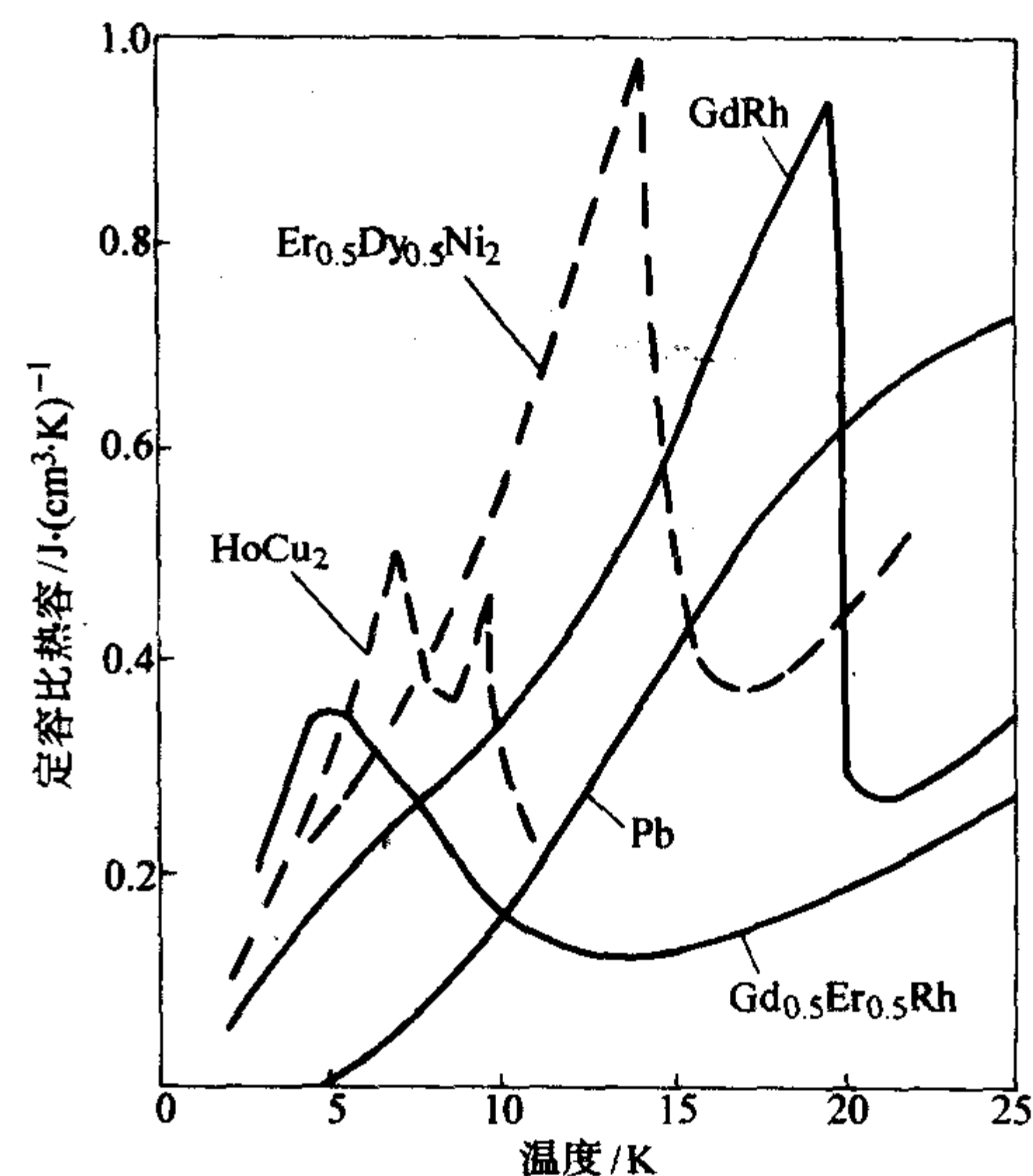


图 12.2-42 含稀土金属间化合物与铅在低温区比热容比较

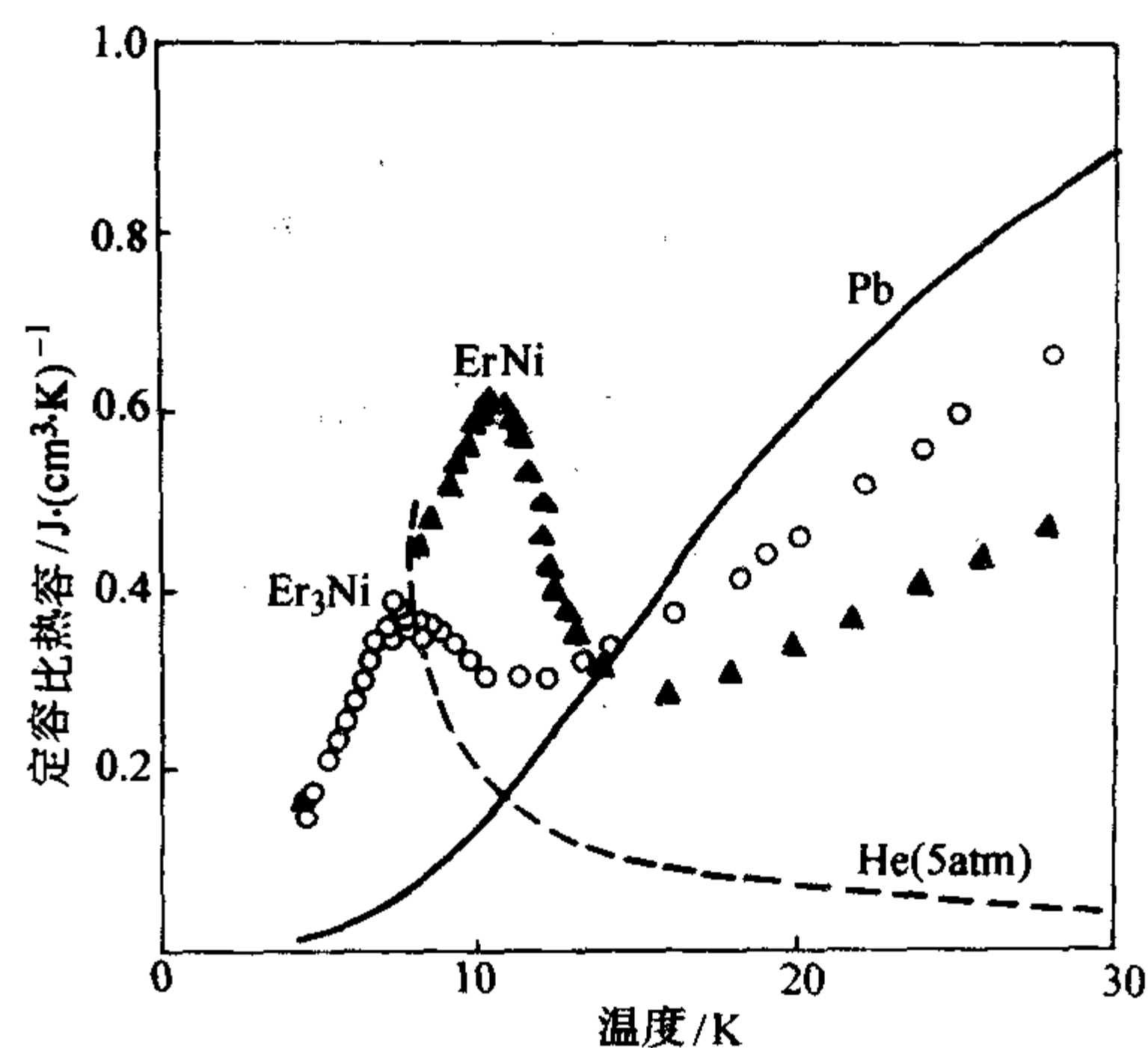


图 12.2-43  $\text{Er}_3\text{Ni}$ 、 $\text{ErNi}$  金属间化合物单位体积定容比热容随温度变化关系



如图 12.2-44 显示  $\text{Er}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Ni}_2$  细列样品用  $x$  可调节定容比热容所处峰值位置, 有利用小制冷机工作温区选取。其峰宽也比  $\text{Er}_3\text{Ni}$ ,  $\text{ErNi}$  大。

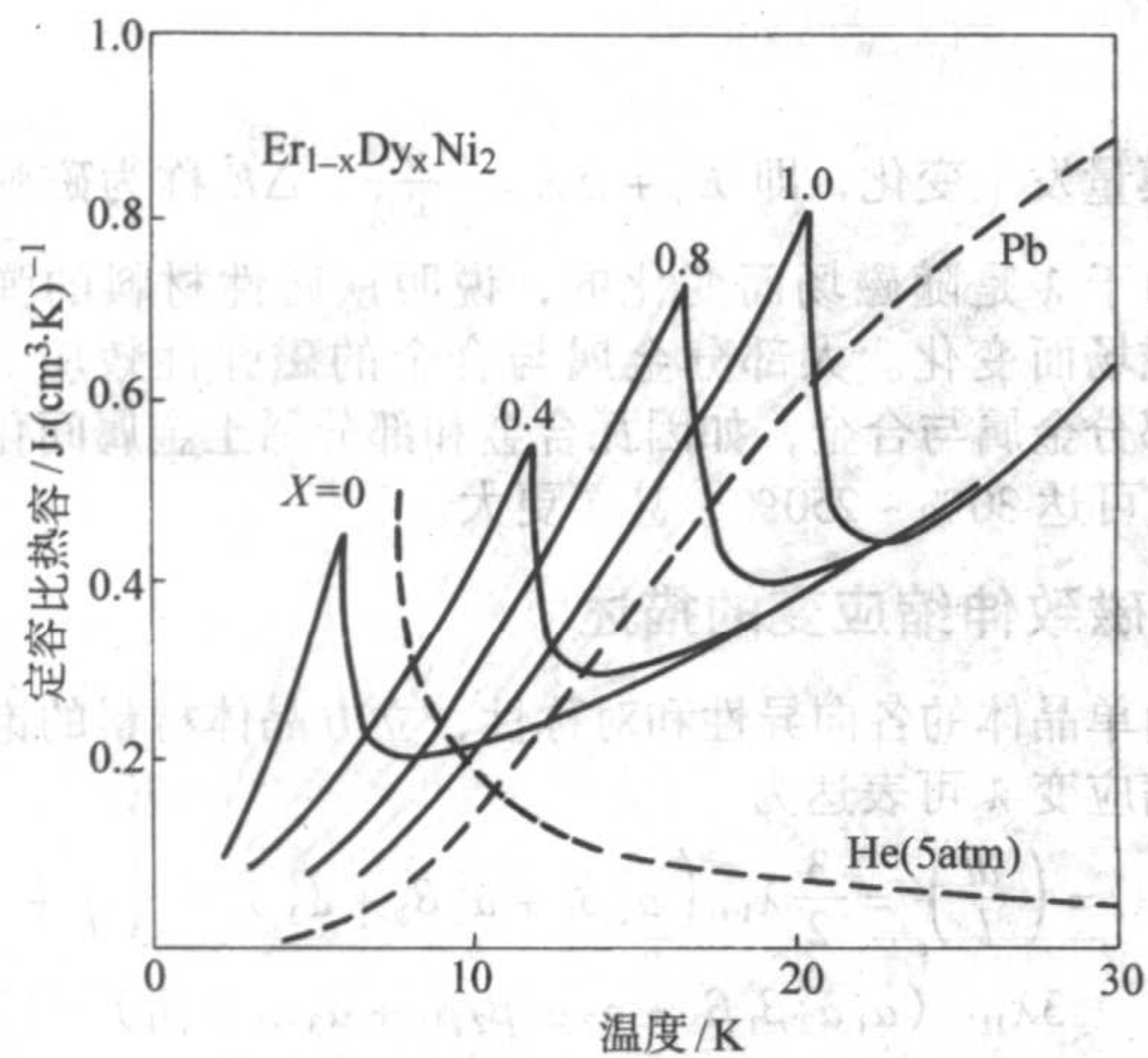


图 12.2-44  $\text{Er}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Ni}_2$  金属间化合物单位体积定容比热容随温度变化关系

$\text{Er}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2$  细列样品比热容变化数值优于  $\text{Er}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Ni}_2$ , 温区也宽 (见图 12.2-45)。

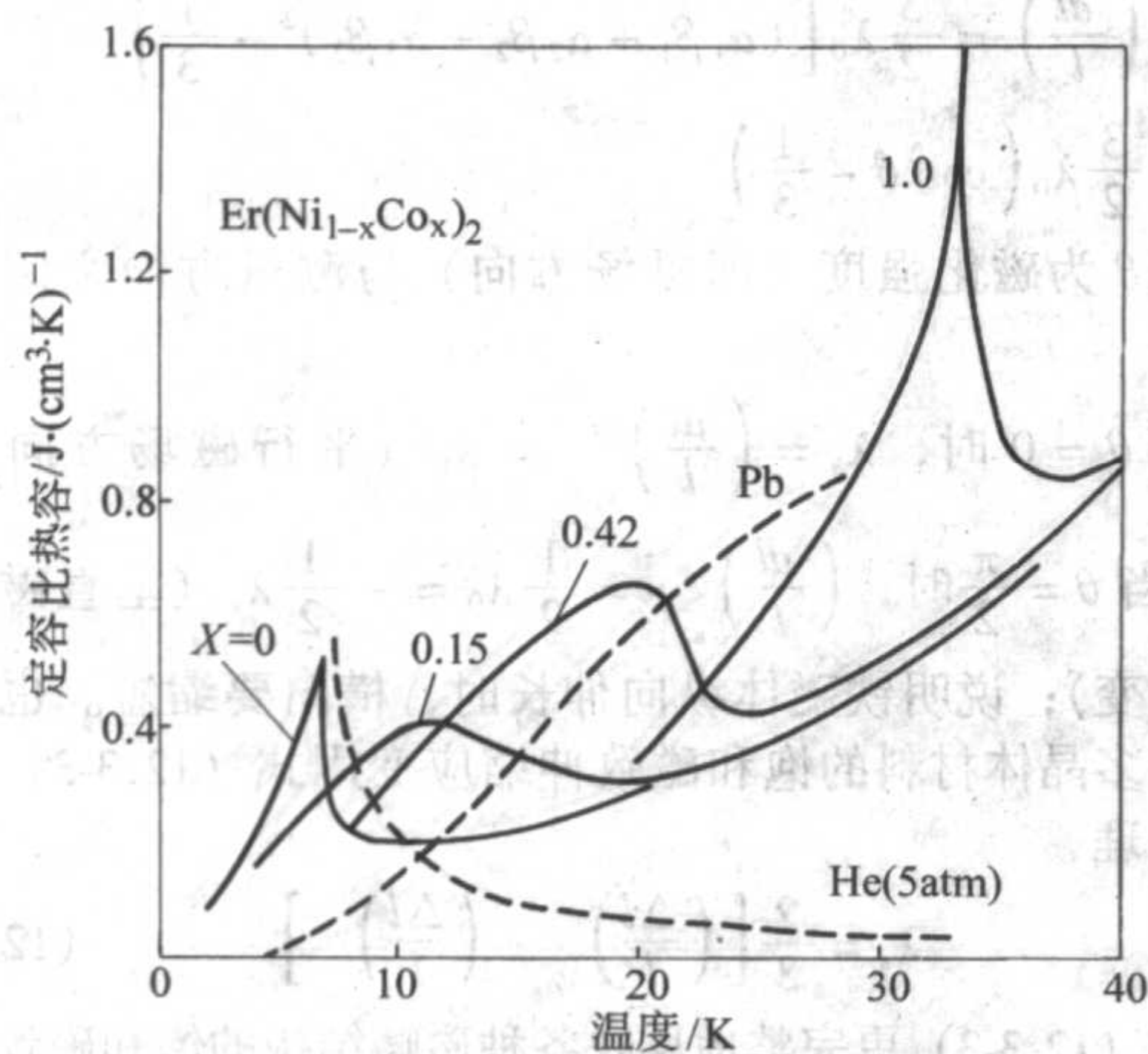


图 12.2-45  $\text{Er}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2$  单位体积定容比热容随温度变化关系

I.A.Tanaeva 报道了稀土氧化物材料研究结果, 其比热容曲线如图 12.2-46 所示。这是新一类小制冷机材料, 很值得重视。在该图中用比热容而未用定容比热容原因是在如此低温区据热力学第三定律原理可论证定压比热容与定容比热容已基本相等。

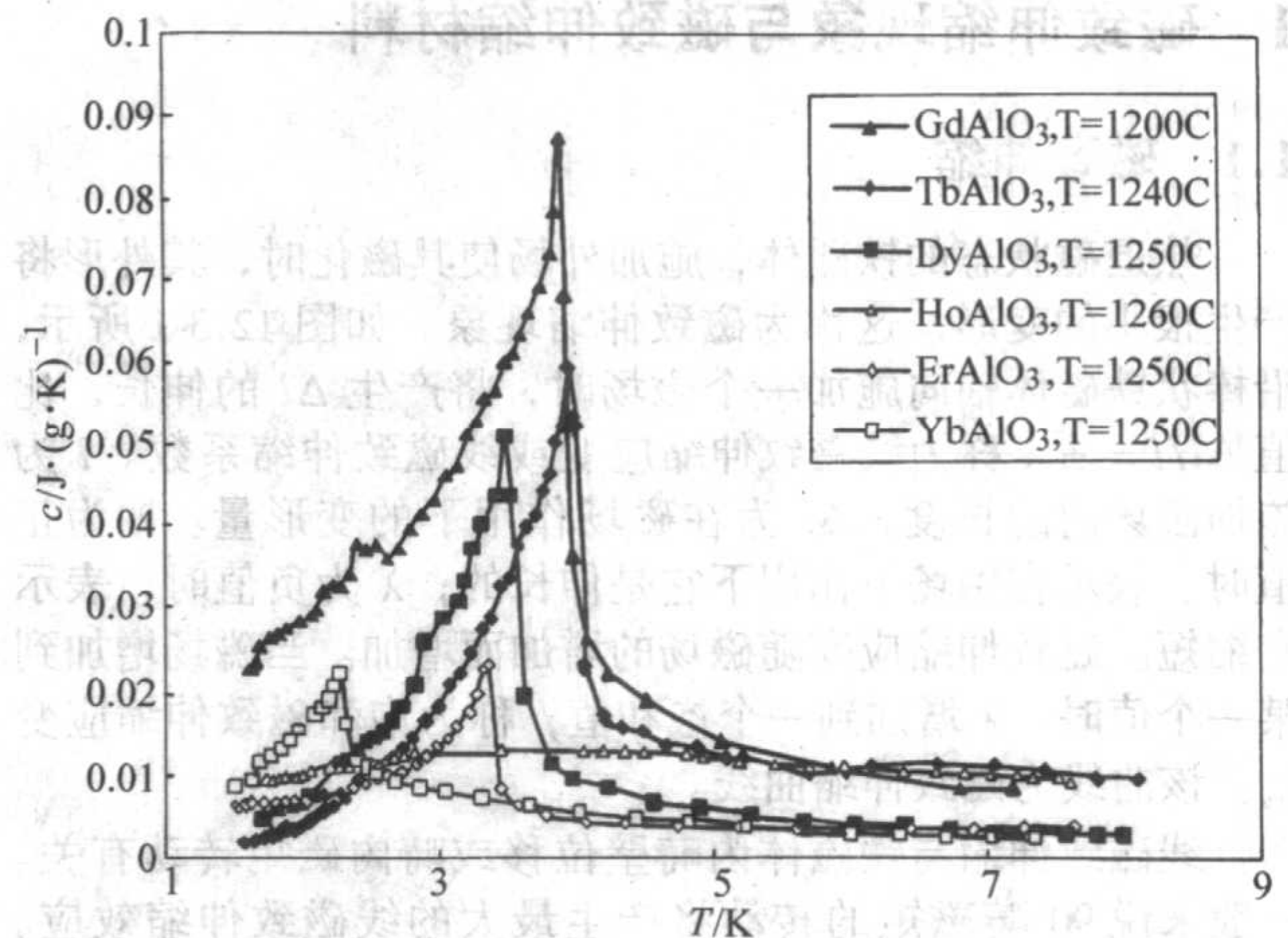


图 12.2-46 稀土氧化物单位质量比热容随温度变化关系

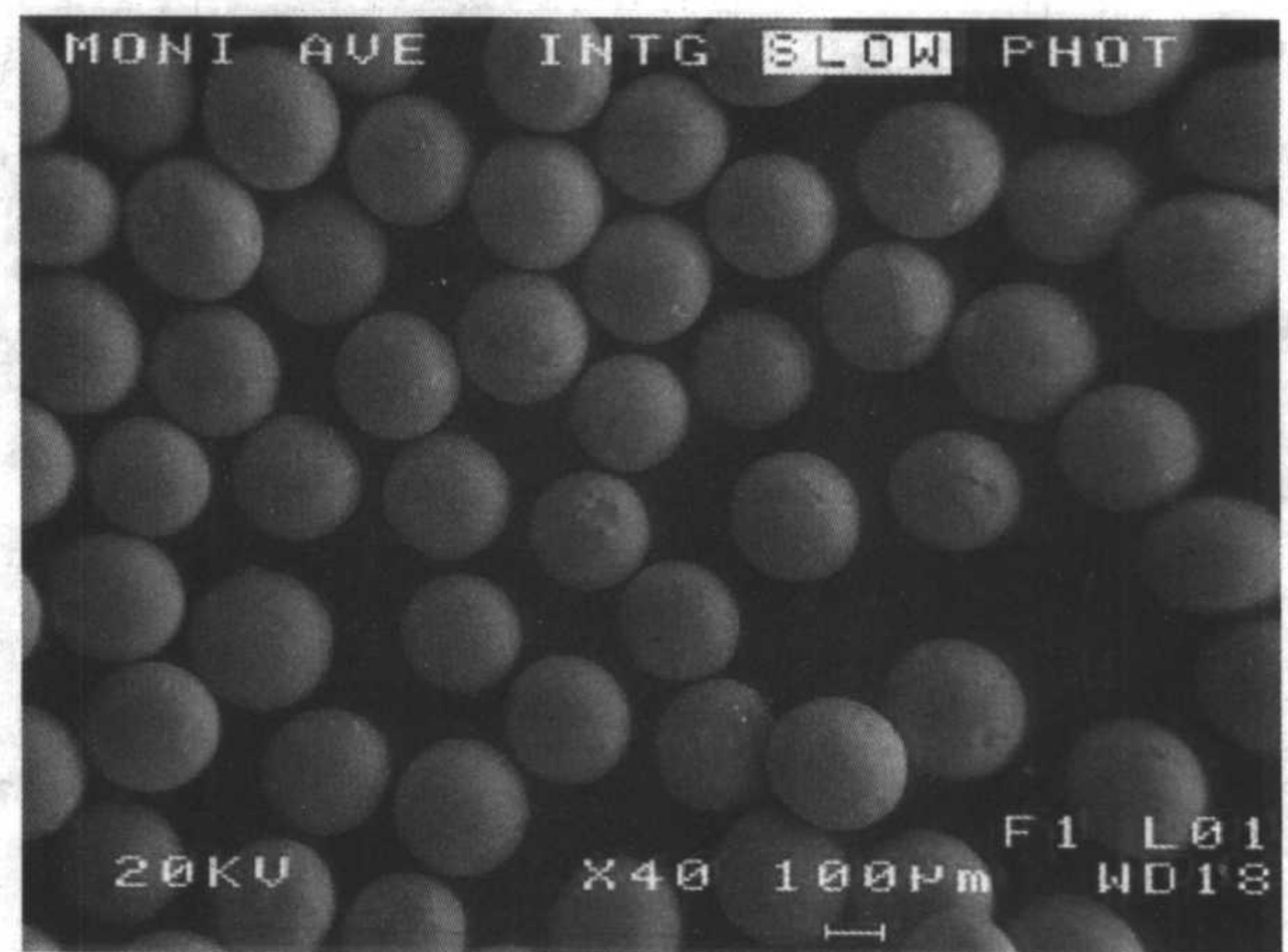


图 12.2-47 在二级蓄冷器用的  $\text{Er}_{96.8}\text{O}_{2.7}\text{N}_{0.3}\text{Co}_{0.2}$  微球材料

编写: 金 新 (南京大学)





# 第3章 稀土巨磁致伸缩材料

## 1 磁致伸缩现象与磁致伸缩材料

### 1.1 磁致伸缩

热退磁状态的铁磁体，施加外场使其磁化时，其外形将产生很小的变形，这称为磁致伸缩现象。如图 12.3-1 所示，沿棒状铁磁体轴向施加一个磁场时，将产生  $\Delta l$  的伸长，比值  $\Delta l/l = \pm \lambda$  称为线磁致伸缩应变或线磁致伸缩系数。 $l$  为施加磁场前的长度， $\Delta l$  为在磁场作用下的变形量。 $\lambda$  为正值时，表示在磁场作用下它是伸长的； $\lambda$  为负值时，表示它缩短。磁致伸缩应变随磁场的增加而增加。当磁场增加到某一个值时， $\lambda$  增加到一个饱和值，称为饱和磁致伸缩应变  $\lambda_s$ 。该曲线为磁致伸缩曲线。

线磁致伸缩与铁磁体内畴壁位移或畴内磁矩转动有关。一般来说  $90^\circ$  畴磁矩的转动将产生最大的线磁致伸缩效应。Fe、Ni、Co、30Ni-Co、36Ni-Fe 合金的磁致伸缩曲线如图 12.3-2 所示。

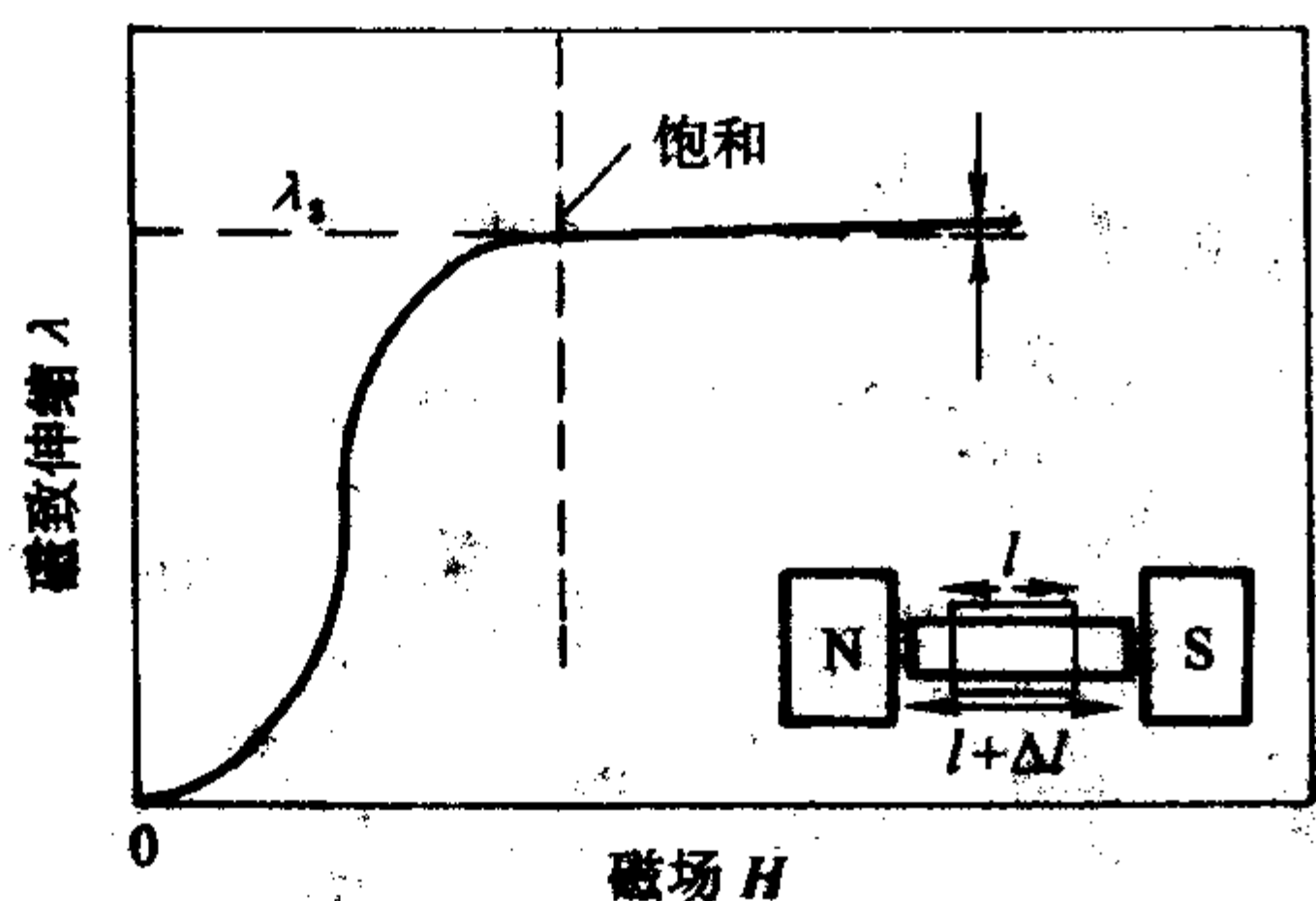


图 12.3-1 铁磁体线性磁致伸缩曲线

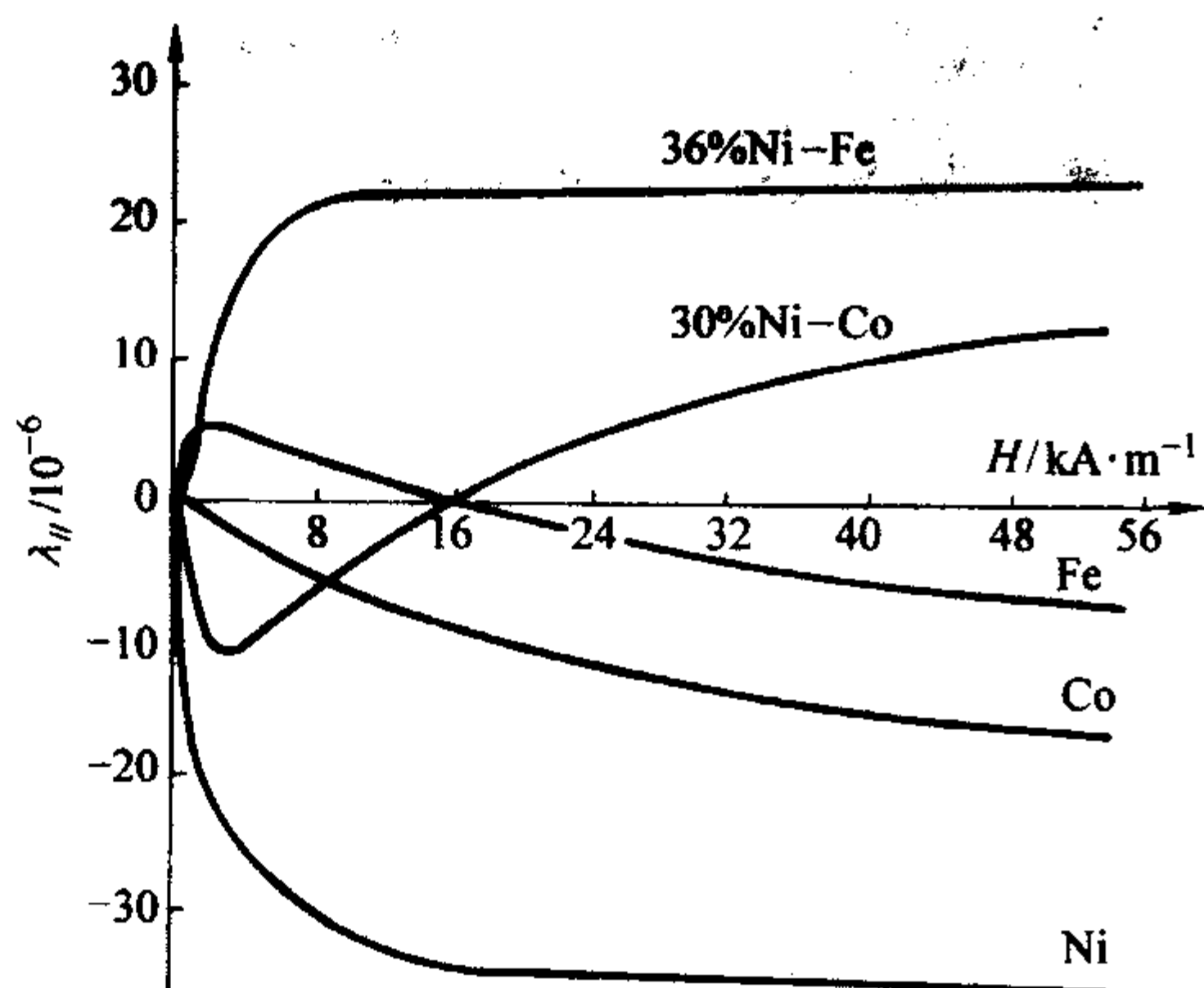


图 12.3-2 几种金属与合金的磁致伸缩曲线

除了线磁致伸缩外，还有体积磁致伸缩，通常用体积磁致伸缩系数（或应变） $w = \Delta V/V$  来描述。体积磁致伸缩在居里点，即铁磁体内原子磁矩由无序转变为有序状态时发生，或者铁磁体被磁化至技术饱和再进一步增加磁场产生顺磁化过程时发生。体积磁致伸缩是由相邻原子磁矩的交换作用引起的。由于交换作用是各向同性的，因此体积磁致伸缩也是各向同性的。

铁磁体发生磁致伸缩时，其点阵发生了弹性变形。由弹性力学知道，弹性模量（包括杨氏模量  $E$  与剪切模量  $G$ ）与应变  $\epsilon$  的关系为： $E = \sigma/\epsilon$ ，因此铁磁体发生伸缩时，它的

弹性模量发生变化，即  $E_0 + \Delta E = \frac{\sigma}{\epsilon + \lambda}$ ， $\Delta E$  称为磁弹性效应。由于  $\lambda$  是随磁场而变化的，说明铁磁性材料的弹性模量随磁场而变化。大部分金属与合金的磁弹性效应  $\Delta E$  很小，部分金属与合金，如因瓦合金和部分稀土金属间化合物的  $\Delta E$  可达 30%~250%，甚至更大。

### 1.2 磁致伸缩应变的描述

由单晶体的各向异性和对称性，立方晶体材料的饱和磁致伸缩应变  $\lambda$  可表达为

$$\lambda_s = \left( \frac{dl}{l} \right)_s = \frac{3}{2} \lambda_{100} \left( \alpha_1^2 \beta_1^2 + \alpha_2^2 \beta_2^2 + \alpha_3^2 \beta_3^2 - \frac{1}{3} \right) + 3 \lambda_{111} (\alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2 + \alpha_2 \alpha_3 \beta_2 \beta_3 + \alpha_3 \alpha_1 \beta_3 \beta_1) \quad (12.3-1)$$

式中， $\alpha_i$  和  $\beta_i$  ( $i=1, 2, 3$ ) 分别是磁化强度矢量、测量方向与立方晶体的三个晶轴夹角的方向余弦； $\lambda_{100}$  和  $\lambda_{111}$  分别是  $\langle 100 \rangle$  和  $\langle 111 \rangle$  晶轴的饱和磁致伸缩系数。

当晶体的磁致伸缩为各向同性时，则  $\lambda_{100} = \lambda_{111} = \lambda_{uvw} = \lambda_0$ ，式 (12.3-1) 变成

$$\lambda_s = \left( \frac{dl}{l} \right)_s = \frac{3}{2} \lambda_0 \left[ (\alpha_1 \beta_1 + \alpha_2 \beta_2 + \alpha_3 \beta_3)^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (12.3-2)$$

$$\lambda_s = \frac{3}{2} \lambda_0 \left( \cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right)$$

式中， $\theta$  为磁化强度（即磁场方向）与测量方向之间的夹角。

当  $\theta = 0$  时， $\lambda_s = \left( \frac{dl}{l} \right)_{s, //} = \lambda_0$ （平行磁场方向的应变）；当  $\theta = \frac{\pi}{2}$  时， $\left( \frac{dl}{l} \right)_{s, \perp} = \frac{1}{2} \lambda_0 = -\frac{1}{2} \lambda_s$ （垂直磁场方向的应变）；说明铁磁体纵向伸长时，横向要缩短。也说明非取向多晶体材料的饱和磁致伸缩应变用式 (12.3-3) 来描述更合理

$$\lambda_s = \frac{2}{3} \left[ \left( \frac{\Delta l}{l} \right)_{//} - \left( \frac{\Delta l}{l} \right)_{\perp} \right] \quad (12.3-3)$$

式 (12.3-3) 更完整地反映各种磁畴结构的饱和磁致伸缩值，在研究磁致伸缩材料时，常用该式来描述材料的  $\lambda_s$  值。

对于非取向多晶体来说，在宏观上它的磁致伸缩是各向同性的。这种材料的磁致伸缩应变值与样品的磁畴结构有关。例如当样品处于热退磁状态时，如图 12.3-3a 时，磁畴取向随机分布，平行磁场方向的磁致伸缩应变  $\lambda_{//} = \lambda_s$ ；当如图 12.3-3b 时，相对于磁场方向为  $180^\circ$  畴结构， $\lambda_{//} = 0$ ，说明  $180^\circ$  畴壁位移对  $\lambda_{//}$  没有贡献；当如图 12.3-3c 时，相对于磁场方向为  $90^\circ$  畴结构， $\lambda_{//} = \frac{3}{2} \lambda_s$ ，也就是说  $90^\circ$  畴运动或磁矩转动对  $\lambda_{//}$  有最大的贡献。

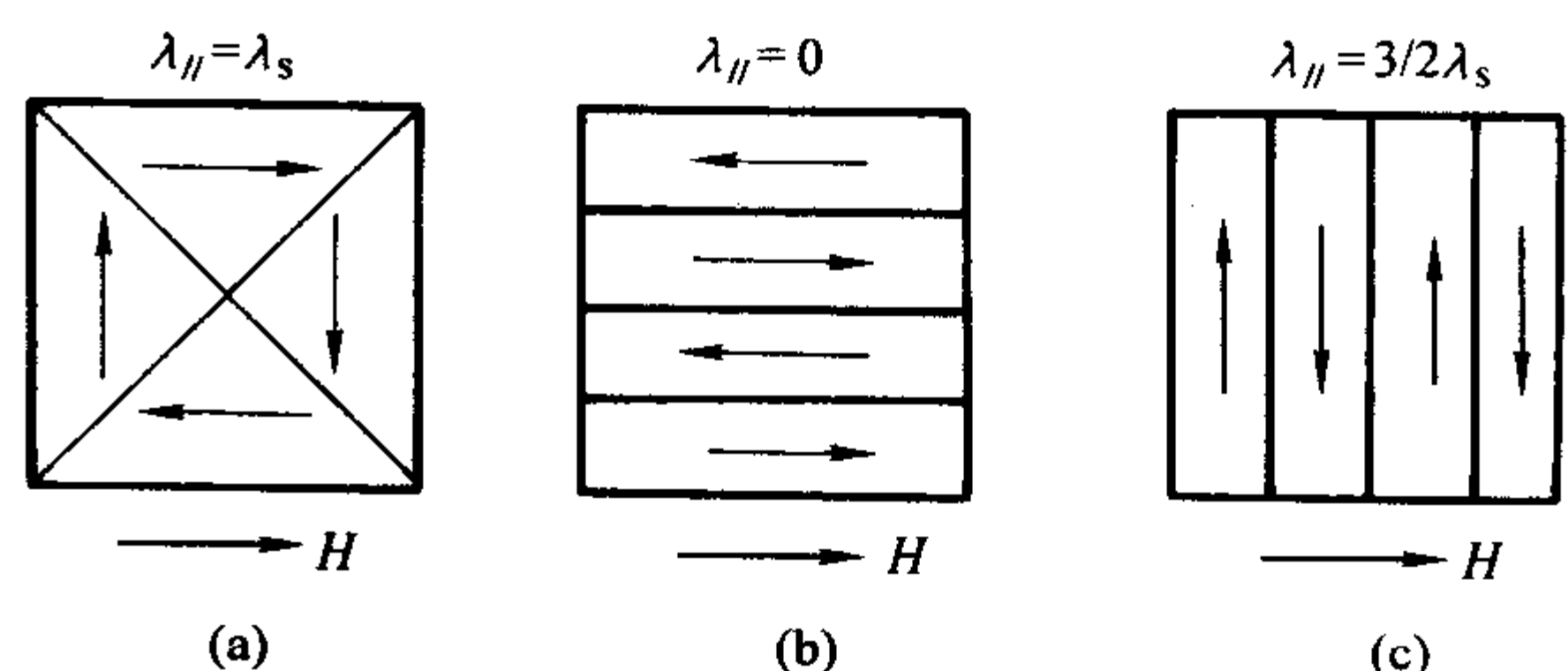


图 12.3-3 不同畴结构与  $\lambda_{//}$  的关系



当  $\alpha_i = \beta_i$  时, 式 (12.3-1) 可简化为

$$\left(\frac{dl}{l}\right)_{\text{多晶}} = \lambda_{100} - 3(\lambda_{100} - \lambda_{111})(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) \quad (12.3-4)$$

式 (12.3-4) 描述了单晶体的  $\lambda$  与多晶体  $\lambda$  的关系。

通过求取式 (12.3-3) 的平均值, 就可求得没有织构的多晶体的  $\lambda_s$  的平均值。因此得:

$$\lambda_s = \frac{2}{5} \lambda_{100} + \frac{3}{5} \lambda_{111} \quad (12.3-5)$$

### 1.3 磁弹性能

当铁磁体在应力 (内应力或外应力) 作用时, 磁致伸缩与应力相互作用, 与此相关的能量称为磁弹性能  $E_\sigma$ , 对于立方晶体, 磁弹性能的表达式为

$$E_\sigma = -\frac{3}{2} \lambda_{100} \sigma (\alpha_1^2 \delta_1^2 + \alpha_2^2 \delta_2^2 + \alpha_3^2 \delta_3^2) - 3 \lambda_{111} \sigma (\alpha_1 \alpha_2 \delta_1 \delta_2 + \alpha_2 \alpha_3 \delta_2 \delta_3 + \alpha_3 \alpha_1 \delta_3 \delta_1) \quad (12.3-6)$$

式中,  $\alpha_i$  和  $\delta_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) 分别是磁化强度  $M_s$ 、应力  $\sigma$  与立方晶体的三个晶轴夹角的余弦。对于  $\lambda$  为各向同性的磁体, 当应力与磁化强度  $M_s$  之间的夹角为  $\theta$  时, 式 (12.3-6) 可简化为

$$E_\sigma = \frac{3}{2} \lambda_s \sigma \sin^2 \theta \quad (12.3-7)$$

可见磁弹性能  $E_\sigma$  随  $\theta$  而变化。当  $\lambda_s$  与  $\sigma$  符号相同 (即  $\lambda_s$  为正,  $\sigma$  为张应力),  $\theta = 0$  (应力与磁场同方向) 时, 磁弹性能最小, 应力的方向是易磁化方向;  $\theta = 90^\circ$  (应力方向与磁场垂直) 时, 磁弹性能最大, 应力的方向是难磁化方向。当  $\lambda_s$  与  $\sigma$  符号相反 (如  $\lambda_s$  为正,  $\sigma$  为压应力) 时,  $\theta = 0$  时  $E_\sigma$  值最大, 应力方向是难磁化方向;  $\theta = 90^\circ$  时,  $E_\sigma$  值最小, 垂直应力方向是易磁化方向。显然应力可使磁体变成各向异性。

### 1.4 磁致伸缩的逆效应

1) 维拉里效应 磁致伸缩现象最早是焦耳发现的, 称为焦耳效应。后来维拉里 (Villari) 发现, 铁磁体在应力作用时发生了磁化现象, 即应力导致畴壁或磁矩运动, 从而产生了磁化现象, 这样应力导致磁化曲线变陡或变斜。这种现象称为维拉里效应。

2) 威德曼效应与逆威德曼效应 威德曼 (G. Wiedemann) 于 1862 年发现管状铁磁体, 在沿其轴向通以电流的基础上, 再沿轴向施加磁场时, 这个管状铁磁性轴要发生与轴成一定角度的扭转现象, 这称为威德曼效应。其原因是电流产生的环状磁场与轴向磁场合成的磁场使得磁畴的排列发生变化, 或磁畴磁矩的扭转引起扭转式磁致伸缩。

当绕管状铁磁体轴向施加一个与轴向成  $45^\circ$  扭转应力时, 扭转力已使管状铁磁体的磁畴排列沿与轴成  $45^\circ$  方向上发生了变化, 在此基础上再沿轴向施加一个交变磁场时, 则又使磁矩排列进一步发生变化, 从而在沿轴的圆周方向上产生交变的磁化强度分矢量, 这种现象称为逆威德曼效应。

### 1.5 磁致伸缩材料

人们将磁致伸缩应变大于  $40 \times 10^{-6}$  的材料称为磁致伸缩材料。目前有实用价值的磁致伸缩材料列于表 12.3-1。

表 12.3-1 几种铁磁性材料的磁致伸缩系数

| 材料 | $\lambda/10^{-6}$ |
|----|-------------------|
| Fe | 4.4               |
| Ni | -33.0             |

续表 12.3-1

| 材料   | $\lambda/10^{-6}$ |
|--|-------------------|
| Fe-85%Ni   | -3.0              |
| Fe-40%Co   | 64.0              |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                                     | 40.0              |
| Mn-Zn 铁氧体  | -0.5              |
| BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>                                 | -5.0              |
| Co <sub>80</sub> Fe <sub>40</sub>                                  | 68                |
| Ni <sub>60</sub> Fe <sub>40</sub>                                  | 25                |
| Fe <sub>87</sub> Al <sub>13</sub>                                  | 40                |
| Fe <sub>49</sub> Co <sub>49</sub> V <sub>2</sub>                   | 70                |
| Tb <sub>85</sub> Fe <sub>15</sub>                                  | 539               |
| Tb <sub>70</sub> Fe <sub>30</sub>                                  | 1 590             |
| SmFe <sub>2</sub>  | -1 590            |
| TbFe <sub>2</sub>  | 1 753             |
| TbNi <sub>0.4</sub> Fe <sub>1.6</sub>                              | 1 151             |
| TbCo <sub>0.4</sub> Fe <sub>1.6</sub>                              | 1 487             |
| TbFe <sub>2</sub> (非晶态)  | 308               |
| DyFe <sub>2</sub> (非晶态)  | 38                |
| TbFe <sub>3</sub>  | 693               |
| Tb <sub>0.3</sub> Dy <sub>0.7</sub> Fe <sub>1.95</sub> (<112>轴向取向) | 1 500 ~ 2 000     |
| Tb <sub>0.3</sub> Dy <sub>0.7</sub> Fe <sub>1.95</sub> (<110>轴向取向) | 1 500 ~ 2 000     |
| Fe <sub>83</sub> Ga <sub>17</sub> (<110>轴向取向)                      | 286               |
| Fe <sub>85</sub> Ga <sub>15</sub> (快淬非晶带)                          | 1 100 ~ 1 300     |

## 2 巨磁致伸缩材料的功能特性及其与高新技术的关系

### 2.1 磁致伸缩材料的功能特性

由于磁致伸缩材料在磁场作用下, 其长度发生变化, 可发生位移做功; 或在交变磁场作用下发生反复伸长与缩短, 从而产生振动或声波。这种材料可将电磁能 (或电磁信息) 转变成机械能或声能 (或机械位移与声信息)。相反也可以将机械能 (或电磁信息) 转换成电磁能 (或电磁信息), 它是重要的能量与信息转换的功能材料。

### 2.2 巨磁致伸缩材料与高新技术的关系

磁致伸缩材料在声呐的水声换能器技术、电声换能器技术、海洋探测与开发技术、微位移驱动、减振与防振、减噪与防噪系统、智能机翼、机器人、自动化技术、燃油喷射技术、阀门、泵、波动采油等技术领域有广泛的应用前景。

海洋占地球面积的 70%, 海洋是人类生命的源泉, 但是人类对海洋还缺乏了解。21 世纪是海洋世纪, 人类的生活、科学实验和资源的获取将逐渐从陆地转移到海洋。而舰艇水下移动通信、海水温度、海流、海底地形地貌的探测都需要声呐系统。声呐是一个庞大的系统, 它包括声发射系统、反射声的接收系统、将回声信息转换成电信息与图像以及图像识别系统等。其中声发射系统中的水声发射换能器及其材料是关键的技术之一。过去声呐的水声发射换能器主要用压电陶瓷材料 (PZT) 来制造。这种材料制造的水声换能



器的频率高(20 kHz以上),同时发射功率小,体积大,笨重。另外随舰艇隐身技术的发展,现代舰艇可吸收频率在3 kHz以上的声波,起到隐身的作用。各工业发达国家都正在大力发展低频(频率为几十至2 000 Hz)大功率(声源级180~220 dB)的声呐用或水声对抗用发射水声换能器,并已用于装备海军。低频可打破敌方舰艇的隐身技术,大功率可探测更远距离的目标,同时体积小,重量轻,可提高舰艇的作战能力。低频大功率是声呐用和水声对抗用发射水声换能器今后的发展方向。而制造低频大功率水声换能器的关键材料是稀土巨磁致伸缩材料。发展稀土巨磁致伸缩材料对发展声呐技术、水声对抗技术、海洋开发与探测技术将起到关键性作用。日本已用稀土巨磁致伸缩材料来制造海洋声学断层分析系统(Ocean Acoustic Topography, OTA)和海洋气候声学温度测量系统(The Acoustic Thermometry of Ocean Climate, ATOC)的水声发射换能器,其信号可发射到1 000 km的范围,可用于测量海水温度和海流的分布图。

稀土巨磁致伸缩材料在声频和超声技术方面也有广阔的应用前景。例如用该材料可制造超大功率超声换能器。过去的超声换能器主要是用压电陶瓷材料(PZT)来制造,它仅能制造小功率( $\leq 1.0$  kW)的超声波换能器。国外已用稀土巨磁致伸缩材料来制造出超大功率(6~25 kW)的超声波换能器。超大功率超声波技术可产生低功率超声技术所不能产生的新物理效应和新的用途。如它可能使废旧轮胎脱硫再生,可使农作物大幅度增产,可加速化工过程的化学反应,有重大的经济、社会和环保效益;用该材料制造的电声换能器可用于波动采油,可提高油井的产油量达20%~100%,促进石油工业的发展;用该材料制造的薄型平板型喇叭,振动力大,音质好,高保真,可使楼板、墙体、桌面、玻璃振动和发音,可用作水下音乐、水下芭蕾伴舞的喇叭等。

此外,用该材料可制造反噪声与噪声控制,反振动与振动控制系统。将一个咖啡杯大小的反噪声控制器安装在与引擎推进器相连接的部件内,使它与噪声传感器连接,可使运载工具的噪声降低到使旅客感到舒服的程度。反振动与减振动应用到运载工具,如汽车等,可使汽车振动减少到令人舒服的程度。

用稀土巨磁致伸缩材料制造的微位移驱动器,可用于机器人、自动控制、超精密机加工、红外线、电子束、激光束扫描控制、照相机快门、线性电机、智能机翼、燃油喷射技术、阀门、泵、传感器等等。有专家认为,稀土巨磁致伸缩材料的应用可诱发一系列的新技术、新设备、新工艺。它是可提高一个国家竞争力的材料,是21世纪战略性功能材料。

### 3 磁致伸缩材料应用原理及其应用对材料性能的要求

#### 3.1 磁致伸缩材料的应用原理

本节通过讨论磁致伸缩材料的应用原理来阐述应用时对磁致伸缩材料的性能要求。下面以稀土巨磁致伸缩材料来制造微位移驱动器的简图(见图12.3-4)来说明磁致伸缩材料的应用原理。该图表明,稀土巨磁致伸缩材料换能器装置是由Tb-Dy-Fe驱动棒、施加偏场磁铁、施加预压力弹簧、驱动线圈、外壳及出力(能)轴等六部分组成。

驱动棒是 $\langle 112 \rangle$ 或 $\langle 110 \rangle$ 轴向取向的Tb-Dy-Fe棒材。施加偏磁场的磁体可用稀土永磁材料,目的是使Tb-Dy-Fe驱动棒材起始工作点位于 $H_b$ 处,并产生 $\Delta\lambda_b$ 的应变值,见图12.3-5。施加预压力的目的有两个,一是改变畴结构,使 $\lambda \sim H$ 曲线变陡,使在偏场 $H_b$ 处的 $\lambda$ 值变得更大;二是由于Tb-Dy-Fe材料的抗拉强度较低,应避免使材料处于受张应力状态。

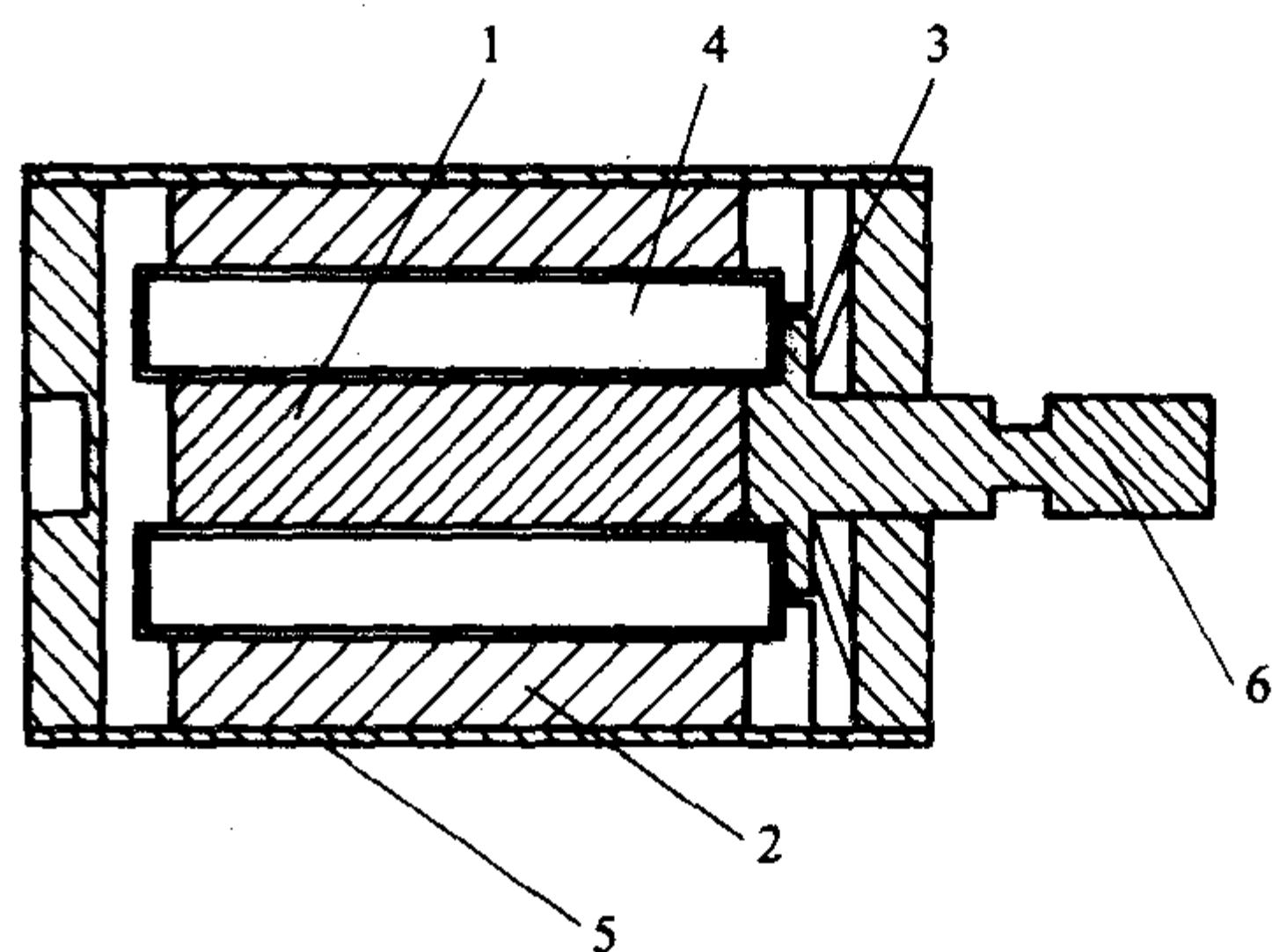


图 12.3-4 Tb-Dy-Fe 微位移驱动器的结构简图

1—Tb-Dy-Fe 驱动棒; 2—磁铁; 3—弹簧;  
4—驱动线圈; 5—外壳; 6—出力(能)轴

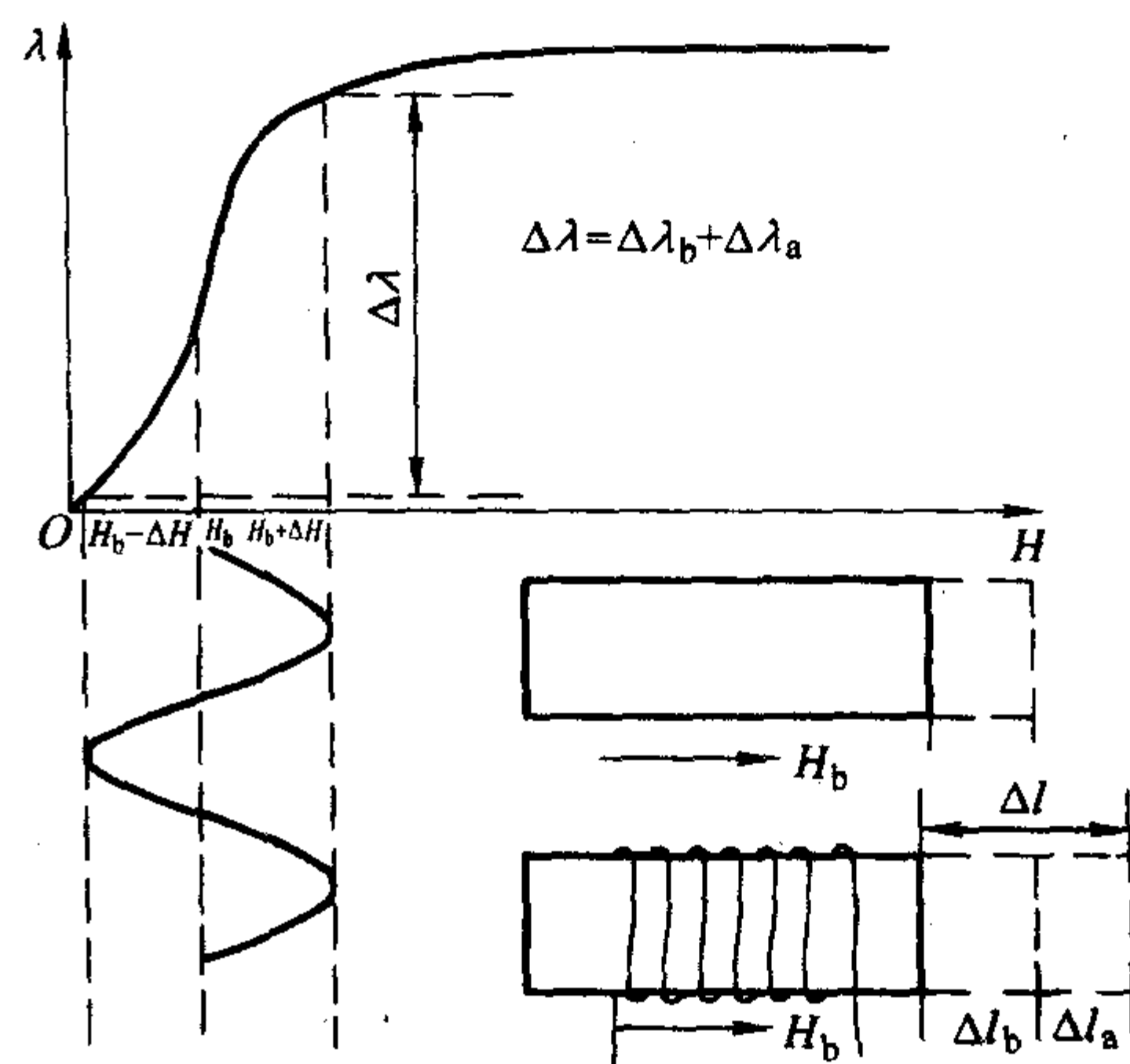


图 12.3-5 Tb-Dy-Fe 微位移驱动器工作原理

驱动线圈通过交变电流  $i = i_m \sin \omega t$ , 使 Tb-Dy-Fe 棒在偏场  $H_b$  作用所产生的应变  $\lambda_b$  的基础上, 再施加一个交变磁场  $H = H_m \sin \omega t$ 。当交变场  $H$  变化一周后产生  $\lambda_a$  的应变。使 Tb-Dy-Fe 驱动棒的总应变值达到  $\lambda = \lambda_b + \lambda_a$  (如图 12.3-5 右上角)。

#### 3.2 磁致伸缩驱动棒的能量转换原理和磁机械耦合系数 $k_{33}$

微位移驱动器的应用原理与其他稀土巨磁致伸缩材料应用的原理基本上是相同的。可见巨磁致伸缩材料在使用时,基本上处于预压力、偏场、交变驱动场的作用下工作。这样,在工作状态时,磁致伸缩驱动棒系统的自由能可表达为

$$G = w - TS - \sigma_3 \lambda_3 - H_3 B_3 \quad (12.3-8)$$

式中,  $G$  为吉布斯自由能;  $w$  为内能;  $S$  为熵;  $T$  为温度;  $ST$  为温熵;  $\sigma_3$  和  $\lambda_3$  分别表示沿驱动棒对称轴的应力和应变;  $\sigma_3 \lambda_3$  为磁弹性能;  $H_3$  和  $B_3$  分别表示沿驱动棒轴向的磁场和磁感应强度;  $H_3 B_3$  是磁能。

式(12.3-8)描述的是单位体积的能量。另外脚码 3 是考虑驱动区的轴的对称情况。假定在工作状态下,驱动棒系统处于平衡状态,则  $w$  为常数,同时假定应力  $\sigma$  和磁场  $H$  的变化足够缓慢,它们的变化不会引起驱动棒系统温度的变化,则  $TS = 0$ , 此时

$$dG = -\sigma_3 d\lambda_3 - B_3 dH_3 \quad (12.3-9)$$

考虑式(12.3-9)的偏微分,则得

$$\lambda_3 = -\frac{\partial G}{\partial \sigma_3}$$



$$B_3 = -\frac{\partial G}{\partial H_3} \quad (12.3-10)$$

在第1节已指出,  $\lambda$  既是  $\sigma$  的函数, 也是  $H$  的函数; 而  $B$  既是  $H$  的函数, 也是应力  $\sigma$  的函数, 则式 (12.3-10) 可写成

$$\begin{aligned} \Delta\lambda &= \left(\frac{\partial\lambda_3}{\partial\sigma_3}\right)_H \Delta\sigma_3 + \left(\frac{\partial\lambda_3}{\partial H_3}\right)_\sigma \Delta H_3 \\ \Delta B &= \left(\frac{\partial B_3}{\partial\sigma_3}\right)_H \Delta\sigma_3 + \left(\frac{\partial B_3}{\partial H_3}\right)_\sigma \Delta H_3 \end{aligned} \quad (12.3-11)$$

式中,  $\left(\frac{\partial\lambda_3}{\partial\sigma_3}\right)_H = c^H = \frac{1}{E_H}$ , 称为柔性系数, 它是在恒定磁场下的弹性模量  $E_H$  的倒数;  $\left(\frac{\partial\lambda_3}{\partial H_3}\right)_\sigma = d$  是恒定应力下磁致伸缩应变随磁场的变化率;  $\left(\frac{\partial B_3}{\partial\sigma_3}\right)_H$  是恒定磁场下的压磁系数;  $\left(\frac{\partial B_3}{\partial H_3}\right)_\sigma = \mu_\sigma$  是恒定应力下的磁导率。参照式 (12.3-10), 可得  $d = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial\sigma\partial H}\right)_H$ ,  $d^* = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial H\partial\sigma}\right)_H$ , 只有当  $H$  和  $\sigma$  变化很大时,  $d$  和  $d^*$  才有区别; 当  $H$  和  $\sigma$  变化很小时,  $d = d^*$ 。

在许多情况下, 应力与应变  $\lambda$  的比例系数  $c_H$  (或  $E_H$ )、磁感应强度  $B$  和磁场  $H$  的比例系数  $\mu_\sigma$  是张量, 因此磁致伸缩应变随磁场的变化率  $d$  也应是一个张量。这里讨论的仅涉及沿驱动棒对称轴  $d$  的分量, 则  $d$  记为  $d_{33}$ 。当式 (12.3-11) 中的  $\Delta\lambda$  和  $\Delta B$  变化很小时, 式 (12.3-11) 也可写为

$$\begin{aligned} \lambda &= d_{33} H + \frac{1}{E_H} \sigma = d_{33} H + c_H \sigma \\ B &= d_{33}^* \sigma + \mu_\sigma H \end{aligned} \quad (12.3-12)$$

由式 (12.3-9)、式 (12.3-12), 可得

$$dG = -d \left( \frac{1}{2} c_H \sigma^2 + d_{33} \sigma H + \frac{1}{2} \mu H^2 \right) \quad (12.3-13)$$

式中, 第一项为弹性能  $w_\sigma$ ; 第二项为磁弹性能  $w_m$  的 2 倍; 第三项为磁能  $w_m$ , 即外场对驱动棒磁化时所做的磁化功。使驱动棒对外做功的能量是磁弹性能  $w_m$ 。弹性能  $w_\sigma$  和磁能  $w_m$  分别是外加预应力和偏场与驱动交变场对驱动棒所做的功。一般来说, 若施加给驱动棒所做的功 (包括弹性能和磁能) 越小, 而输出功 (磁弹性能) 越大, 则整个系统的效率就越高。将磁弹性耦合系数 (也称为机电耦合系数) 记作  $k_{33}$ , 则

$$k_{33} = \frac{w_m}{\sqrt{w_\sigma w_m}} \quad (12.3-14)$$

由式 (12.3-13) 和式 (12.3-14) 可得

$$k_{33} = \frac{d_{33}}{\sqrt{c_H \mu_\sigma}} = d_{33} \sqrt{\frac{E_H}{\mu_\sigma}} \quad (12.3-15)$$

式中,  $d_{33}$  是驱动棒轴向上磁致伸缩应变对磁场的变化率;  $E_H$  和  $\mu_\sigma$  分别是恒磁场下驱动棒的弹性模量、恒压力下驱动棒的磁导率。

当把驱动棒的磁感应强度  $B$  和磁致伸缩  $\lambda$  作为自变量时, 可以导出  $k$  的另外的表达式, 即

$$k = \frac{\mu_\sigma - \mu_\lambda}{\mu_\sigma} \quad (12.3-16)$$

或

$$k = \frac{\frac{1}{2} \mu_\sigma H^2 - \frac{1}{2} \mu_\lambda H^2}{\frac{1}{2} \mu_\sigma H^2} \quad (12.3-17)$$

也就是说在恒应力情况下, 磁弹性能转变为磁能, 磁能值最大。

同理, 在恒应变的情况下, 也可得

$$k = \frac{\frac{1}{2} E_B \lambda^2 - \frac{1}{2} E_H \lambda^2}{\frac{1}{2} E_B \lambda^2} \quad (12.3-18)$$

式中,  $\mu_\sigma$  和  $\mu_\lambda$  分别是恒应力和恒应变时驱动棒的磁导率;  $E_B$  和  $E_H$  分别是在恒磁感  $B$  和恒磁场  $H$  时驱动棒的弹性模量。式 (12.3-17) 中  $\frac{1}{2} \mu_\sigma H^2$  和  $\frac{1}{2} \mu_\lambda H^2$  分别是恒应力下和恒应变下的磁能;  $\frac{1}{2} E_B \lambda^2$  和  $\frac{1}{2} E_H \lambda^2$  分别是恒磁感下和恒磁场下的弹性能。对比式 (12.3-17) 和式 (12.3-18) 可知, 在恒应力下弹性能转变为磁能, 磁能有最大值; 在恒磁感下磁能转变为弹性能, 弹性能有最大值。

在预应力  $\sigma$ 、偏磁场  $H_b$ 、正弦交变场 ( $\tilde{H} = H_m \sin \omega t$ ) 的驱动下, 驱动棒的长度按正弦规律伸长和缩短。这样可看作是一个正弦纵波在驱动棒内传播。实际上它相当于驱动棒长度变化的振动。按振动理论, 当驱动场的半波长  $\lambda/2$  等于驱动棒的长度  $l$  ( $\lambda/2 = l$ ) 时, 驱动棒的长度变化就发生共振, 共振频率为

$$f = \frac{v}{\lambda} = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (12.3-19)$$

式中,  $v$  为纵波传播速度;  $\rho$  和  $E$  为驱动棒的密度和弹性模量。

在固定驱动场  $H$  时, 磁感应强度  $B$  发生最大的变化时, 对应的共振称为正共振, 正共振频率为

$$f_H = \frac{v_H}{2l} = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{E_H}{\rho}} \quad (12.3-20)$$

式中,  $v_H$  为恒磁场时的声速;  $E_H$  为恒磁场时的弹性模量。

当磁感应强度  $B$  的变化最小时, 其对应的共振称为反共振, 反共振频率为

$$f_B = \frac{v_B}{2l} = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{E_B}{\rho}} \quad (12.3-21)$$

由式 (12.3-20) 和式 (12.3-21), 可计算出磁机械耦合系数为

$$k^2 = 1 - \left( \frac{f_H}{f_B} \right)^2 \quad (12.3-22)$$

式 (12.3-16)、式 (12.3-18)、式 (12.3-20) 和式 (12.3-21) 中的  $k$  与样品尺寸有关。当样品为环状时,  $k_{33} = k$ ; 当样品为细长棒状时,  $k_{33} = \left( \frac{\pi}{\sqrt{8}} k \right)$ 。磁机械耦合系数  $k_{33}$  本身是与样品的形状与尺寸无关的量。

### 3.3 使用对磁致伸缩材料性能的要求

根据上述的论述知道, 磁致伸缩材料在使用的过程是能量转换的过程。式 (12.3-14) 中包含三种能量。其中  $w_\sigma$  是纯弹性能, 它是预压力给驱动棒输入的纯弹性能, 在本质上它不参加能量的转换。能量转换的实质是磁能  $w_m$  和磁弹性能  $w_m$  的相互转换。即在某一个预压应力  $\sigma$  和偏场  $H_b$  作用下, 驱动棒的交变场变化一周所做的磁能为  $w_m$ , 在磁能  $w_m$  的驱动下, 驱动棒要产生磁致伸缩  $\lambda$ , 从而将磁能转化为磁弹性能  $w_m$ 。当偏场为  $H_b$ , 预压应力为  $\sigma$  时, 交变驱动场所产生的磁能为

$$w_m = \frac{1}{2} \mu_\sigma H^2$$

或

$$\begin{aligned} w_m &= \frac{1}{2} B H \\ B &= \mu_\sigma H \end{aligned} \quad (12.3-23)$$



式中,  $\mu_0$  为恒应力下的磁导率;  $H$  为交变场的峰值;  $B$  为驱动棒的磁感应强度。

磁弹性能为

$$w_{me} = d_{33} H \sigma$$

或

$$w_{me} = \Delta \lambda \sigma$$

$$\Delta \lambda = d_{33} H \quad (12.3-24)$$

式中,  $d_{33} = \left( \frac{d\lambda}{dH} \right)_{\max}$ ;  $H$  与上式相同;  $\sigma$  为预压应力;  $\Delta \lambda$  是交变驱动场磁化一周所产生的应变值, 它相当于图 12.3-5 中的  $\Delta \lambda_s$ ;  $d_{33}$  是磁致伸缩应变曲线的斜率, 即磁致伸缩应变随磁化场的变化率。 $d_{33}$  随外磁场的变化如图 12.3-6 所示。

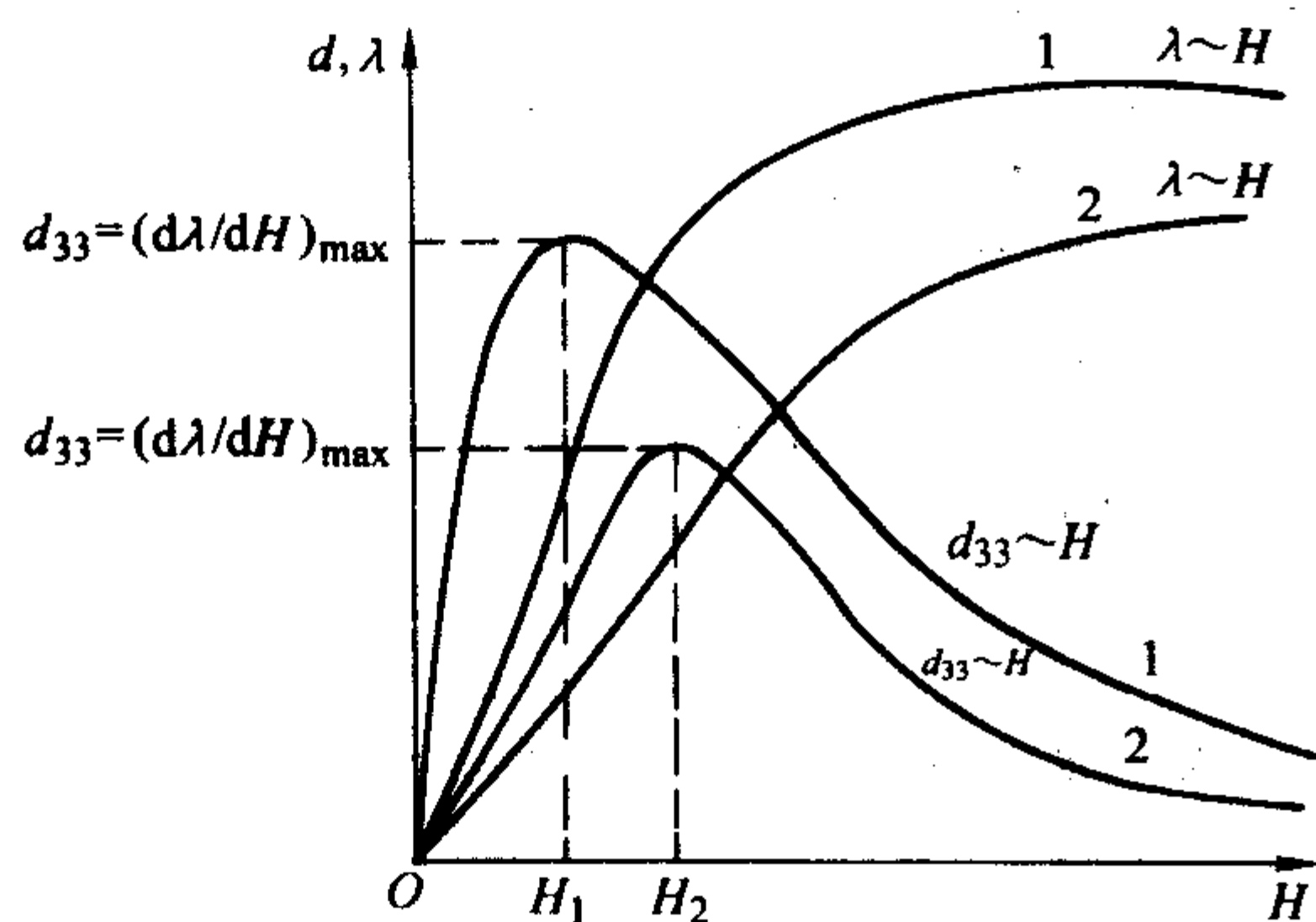


图 12.3-6 材料 1 和材料 2 的磁致伸缩应变曲线及对应的  $d_{33}$ - $H$  曲线

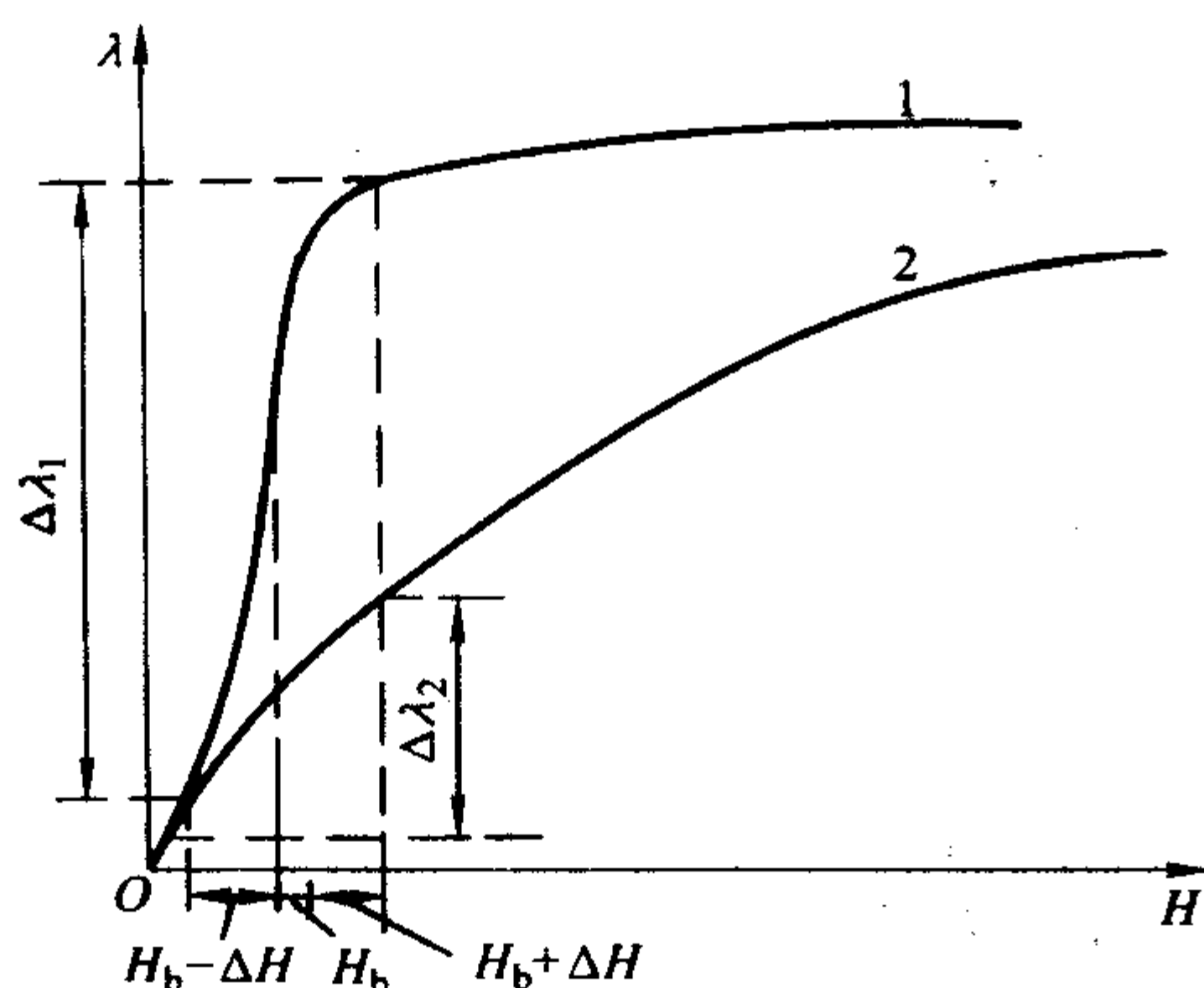


图 12.3-7 材料 1 与材料 2 的磁致伸缩应变曲线

在某一磁场  $H$  下出现一个峰值  $\left( \frac{d\lambda}{dH} \right)_{\max}$ 。式 (12.3-24)

中的  $d_{33}$  通常指  $d_{33}$  的峰值。 $\Delta \lambda$  值相应于图 12.3-7 中的  $\Delta \lambda$ 。图中  $H_b$  为偏场, 假定在偏场  $H_b$  和预压应力的作用下, 当有一个交变场  $\pm \Delta H$  作用于磁致伸缩驱动棒时, 它产生的磁致伸缩应变为  $\Delta \lambda$ 。

综合考虑式 (12.3-14)、式 (12.3-23) 和式 (12.3-24) 可知, 对磁致伸缩材料的基本要求是三高一大, 即能量密度  $w_{me}$  高,  $d_{33}$  高, 能量转换效率  $k_{33}$  高, 输出的力  $F = E \Delta$  要大。一般输出功率与输出力  $F$  成正比。为满足三高一大的要求, 对磁致伸缩材料技术参数的要求主要是如下几方面。

1)  $\lambda_s$  和  $\Delta \lambda$  要大,  $\lambda \sim H$  曲线要陡, 即低磁场下磁致伸缩应变值大, 通常是在 40 kA/m 下的应变值要高。在一定应力作用下,  $\Delta \lambda$  越大, 磁弹性密度 ( $w_{me} = \Delta \lambda \sigma$ ) 越高。图 12.3-7 表明, 当偏场为  $H_b$  时, 在交流场 ( $+\Delta H, -\Delta H$ ) 作用下产生的  $\Delta \lambda$  的大小与材料磁致伸缩应变曲线的陡度有关。例如图 12.3-7 中示出两种材料的磁致伸缩应变曲线,

曲线 1 的陡度比曲线 2 的陡度要大。因此  $\Delta \lambda_1$  要远大于  $\Delta \lambda_2$ 。如何获得高  $\Delta \lambda$  值, 首先要求材料的饱和磁致伸缩应变  $\lambda_s$  要高。 $\lambda_s$  高是获得高  $\Delta \lambda$  的前提条件。没有足够高的  $\lambda_s$ , 当然不可能有足够大的  $\Delta \lambda$ 。其充分条件是  $\lambda \sim H$  曲线要陡, 或者  $\lambda \sim H$  曲线在低场具有明显的跳跃效应。

2)  $d_{33}$  要大。 $d_{33}$  是指  $d_{33} \sim H$  关系上的峰值  $\left( \frac{d\lambda}{dH} \right)_{\max}$ 。

式 (12.3-24) 表明,  $d_{33}$  越高, 磁弹性越高。由图 12.3-6 中看出, 材料 1 的  $\lambda \sim H$  曲线比材料 2 的  $\lambda \sim H$  曲线陡度大, 曲线 1 的  $d_{33}$  比曲线 2 的  $d_{33}$  要高。可见为获得高的  $d_{33}$ , 也要在低场区  $\lambda \sim H$  曲线越陡越好。

3)  $k_{33}$  要大。 $k_{33}$  是磁致伸缩驱动棒在一定预压应力  $\sigma$  和偏场  $H_b$  下, 交变磁化一周, 磁弹性能与磁能的比值, 即磁能转化为磁弹性能的效率,  $k_{33}$  有多种不同的定义, 分别由式 (12.3-15)、式 (12.3-16)、式 (12.3-17)、式 (12.3-18) 和式 (12.3-22) 表示。它表明  $k_{33}$  的数值受多种因素的影响。式 (12.3-15) 表明为获得高的  $k_{33}$ , 最重要的是  $d_{33}$  要高, 弹性柔顺系数  $c_H$  要小, 其实质是恒磁场下材料的弹性模量要高。

4) 与  $d_{33}$  相对的磁场要小。偏场是  $\lambda \sim H$  曲线上出现  $\left( \frac{d\lambda}{dH} \right)_{\max}$  对应的磁场, 也就是说在设计磁致伸缩驱动棒系统时, 要根据  $\left( \frac{d\lambda}{dH} \right)_{\max} = d_{33}$  对应的磁场来确定偏场大小。一般来说偏场与材料的矫顽力有关。材料的矫顽力越低, 材料  $\left( \frac{d\lambda}{dH} \right)_{\max}$  对应的场就越小。

5)  $\mu_0$  要高, 它是恒压应力下材料的磁导率。为获得高的  $\mu_0$ , 要求材料的  $B$  高, 磁晶各向异性场 ( $H_A$ ) 要低。这是获得高的  $\mu_0$  的重要条件。所以要求  $\lambda / (K_1 + K_2)$  越高越好,  $K_1$  和  $K_2$  是材料的磁晶各向异性常数。

6) 要求材料有适当高的弹性模量。材料的环境 (化学、振动、冲击) 稳定性要求和时间稳定性要好。

7) 还要求材料的价格要低。这是材料使用者所关心的。

## 4 磁致伸缩材料的发展及分类

### 4.1 磁致伸缩材料的发展

磁致伸缩现象是在 1842 年由焦耳 (Joule) 发现的, 称为焦耳效应。到 1862 年维拉里 (Villari) 发现在应力的作用下可在某些铁磁性材料中存在力致磁效应, 即磁致伸缩的逆效应 (或称维拉里效应)。具有负磁致伸缩系数的材料在拉伸力作用下, 磁化曲线或磁滞回线变倾斜即变得难磁化; 而正磁致伸缩材料在拉伸力方向变得易磁化。此后科技工作者想利用磁致伸缩材料来做功能器件。当时材料的磁致伸缩应变值过小, 应用价值受到限制。为寻找高磁致伸缩应变的材料, Clark 在 1965 年在 Ni 中添加 Co, 发现  $Ni_{99.5}Co_{0.5}$  和  $Ni_{91.5}Co_{8.5}$  (质量分数) 合金的  $k_{33}$  可达 0.5 和 0.4, 但  $k_{33}$  的温度系数很大。Clark 在 1961 年在 Ni-Co 合金的基础上添加少量 Cr, 得到 Ni-Co-Cr 合金的磁晶各向异性常数趋近于零,  $k_{33}$  值很大。Davis 等在 1957 年和 1959 年发现 Fe-40% ~ 50% Ni 和 Fe-50% Co 合金的磁致伸缩应变值有所升高, 并且动态磁致伸缩特性很好。

1950 年 Masumoto 等发现 11.7% ~ 13.8% Al-Fe 合金的磁致伸缩应变及  $k_{33}$  与 Ni 相当。1968 年前苏联的 Altgnzen 等将 8% Al-Fe 合金冷轧成单轴取向, 其  $\lambda$  达到  $70 \times 10^{-6}$ 。

在 1963 ~ 1965 年间, Legvold、Clark、Rhyne 等先后发现纯金属 Tb、Dy 在 4.2 K 时, 其单晶体、易基面的  $\lambda_s$  达到



$8\,300 \times 10^{-6}$ ，它相当于传统 3d 金属与合金  $\lambda_s$  值的 100 ~ 10 000 倍。直到今天它仍然是所观察到的最大值。但是这些纯稀土元素的居里温度远低于室温，在室温以上，它们呈非铁磁性，因此它们不能应用于室温磁致伸缩器件。

到 20 世纪 70 年代发现了 3d 过渡族金属与重稀土金属 Tb、Dy 等形成的化合物也具有很高的磁致伸缩，并且其居里温度远高于室温，如富 Co 的  $R_2\text{Co}_{17}$  的  $T_c$  高达 1 200 K，但它在室温仅具有中等的磁致伸缩应变。Ni 与重稀土金属形成的化合物的居里温度低于室温。而 Fe 与重稀土金属形成的化合物的居里温度随稀土金属含量的提高而提高，见图 12.3-8。其中具有 Laves 相结构的  $\text{RFe}_2$  化合物的居里温度是最高的，并且它也具有最高的磁致伸缩效应。如  $\text{TbFe}_2$  和  $\text{SmFe}_2$  的室温磁致伸缩应变分别达到  $1\,753 \times 10^{-6}$ 、 $-1\,590 \times 10^{-6}$ 。但不幸的是二元重稀土元素与 Fe 的 Laves 化合物的磁晶各向异性场  $H_A$  大于 8 000 kA/m，它比传统 3d 金属与合金  $H_A$  大两个数量级。这就意味着它不能在低场下工作而使其没有实用意义。

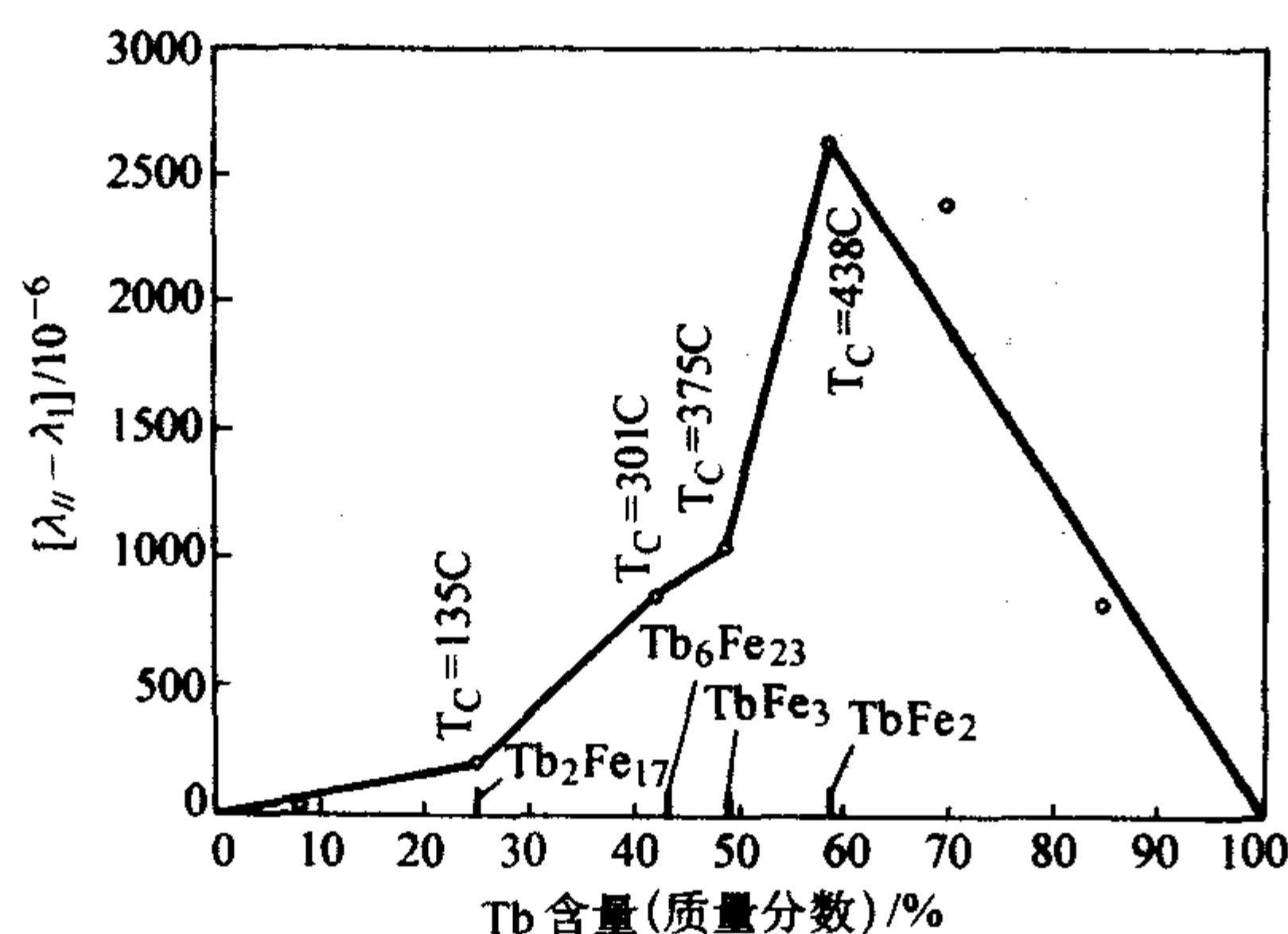


图 12.3-8 Tb-Fe 化合物的居里温度与 Tb 含量的关系

到 20 世纪 70 年代末发现由  $\text{R}'\text{Fe}_2$ 、 $\text{R}''\text{Fe}_2$  组成复合的化合物  $(\text{R}'\text{Fe}_2)_{1-x}(\text{R}''\text{Fe}_2)_x$  时，它们的  $\lambda$  和磁晶各向异性常数  $K_1$  均有叠加效应。如果  $\text{R}'\text{Fe}_2$  和  $\text{R}''\text{Fe}_2$  的  $\lambda$  均为正值，则伪二元化合物的  $\lambda$  也为正值；而当  $\text{R}'\text{Fe}_2$  和  $\text{R}''\text{Fe}_2$  的  $K_1$  的符号是相反的，则在一定的配比下它们的二元化合物  $K_1$  相互抵消，从而可获得低  $K_1$  和高  $\lambda$  的  $(\text{R}'\text{Fe}_2)_{1-x}(\text{R}''\text{Fe}_2)_x$  ( $x = 0.27 \sim 0.34$ ) 的新型磁致伸缩材料。这是稀土巨磁致伸缩材料一个突破性的发展。此后由于晶体生长技术的进步和制备技术的改进，稀土巨磁致伸缩材料得到迅速的发展。从 20 世纪 70 年代初期开始到现在稀土巨磁致伸缩材料分为以下几个阶段。

1) 70 年代，多晶非取向材料。由于 Tb-Dy-Fe 材料晶体的磁致伸缩有很大的各向异性，非取向材料的磁致伸缩应变只能达到  $(700 \sim 800) \times 10^{-6}$ 。

2) 80 年代，多晶取向 Tb-Dy-Fe 材料得到迅速发展。当时还不清楚晶体择优取向的方向是什么，只是知道获得晶体取向样品后其磁致伸缩性能可大幅度地提高。在 53.3 kA/m 磁场下， $\lambda$  可达到  $1\,200 \times 10^{-6}$ ，达到创纪录的水平。同时，Clark 等发现在测量时，在取向多晶体轴向施加一个预压力时，可大幅度提高其磁致伸缩应变并可大幅度地提高  $d_{33}$  值。这是技术上的重要进展。1987 年前后，Verhoeven 等和 Jiles 等分别系统地研究后指出，不论是用布里奇曼法或垂直悬浮区熔法技术来制造 Tb-Dy-Fe 合金时，其 Laves 相  $(\text{R}_1\text{R}_2)\text{Fe}_2$  晶体的  $\langle 112 \rangle$  方向沿棒状轴向择优生长，从而制备出具有很高磁致伸缩应变的  $\langle 112 \rangle$  轴向取向的 Tb-Dy-Fe 材料，并命名为 Terfenol-D。并且他们认为  $\langle 110 \rangle$  方向的磁致伸缩性

能很低。1988 年 Clark 等制造出  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}$  的  $\langle 112 \rangle$  轴向取向的孪生单晶材料，发现孪晶晶面为  $\{111\}$  面。在测量时施加较小的预压应力 (7.6 MPa) 就可使  $\lambda \sim H$  曲线出现很大的跳跃效应，约在 20 ~ 24 kA/m 的磁场下出现  $900 \sim 1\,000 \times 10^{-6}$  的跳跃值，并且  $\lambda_s$  达到  $1\,800 \times 10^{-6}$  左右。这一结果告诉人们制造大尺寸孪生单晶可大幅度提高其低场下的磁致伸缩应变。1989 年，Verhoeven 等将磁场热处理技术应用于  $\text{Tb}_{0.32}\text{Dy}_{0.68}\text{Fe}_{1.98}$  合金，可使该合金在 20 kA/m 的磁场下的磁致伸缩应变提高到  $1\,900 \times 10^{-6}$ ；同时还发现某些合金经磁场热处理后，在测量时不施加预应力也可获得低场高  $\lambda$  和很大的  $\lambda$  跳跃效应。遗憾的是磁场热处理只对孪生单晶样品有较大效果，而对于用改进的布里奇曼法制造的多晶  $\langle 112 \rangle$  轴向取向样品虽然也有效果，但效果不显著。80 年代是 Tb-Dy-Fe 材料技术进步最快的十年，同时在美国组建了专门组织生产  $\langle 112 \rangle$  轴向取向材料-Terfenol-D 的公司，即 Etrema INC。

3) 90 年代周寿增、张茂才、高学绪等采用高温梯度定向凝固法系统地研究了 Tb-Dy-Fe 合金在不同温度梯度和不同晶体生长速度下 Laves 相晶体的轴向取向，有两个重要发现。① Laves 相晶体轴向择优取向是可诱导的、可控制的，适当调节  $G_L/V$  ( $G_L$  为温度梯度， $V$  为晶体生长速度)，晶体的轴向择优生长方向可以是  $\langle 110 \rangle$ 、或  $\langle 112 \rangle$ 、或  $\langle 113 \rangle$ 、或  $\langle 110 \rangle + \langle 112 \rangle + \langle 113 \rangle$  混合轴向取向。②  $\langle 110 \rangle$  轴向取向具有比  $\langle 112 \rangle$  轴向取向更高的低场磁致伸缩应变，从而发展了  $\langle 110 \rangle$  轴向取向 Tb-Dy-Fe 材料，称为 TDT110 材料。在 90 年代另一个重要的进展是产业化技术逐渐走向成熟，认为提拉法不适合工业生产，垂直悬浮区熔法只能制造尺寸小于  $\phi 10$  mm 的产品。它的工艺成本高并且重复性不好。美国 Etrema INC 主要用改进的布里奇曼法来生产；而北京科技大学主要采用高温梯度定向凝固法。这两种制造技术生产效率高，重复性好。90 年代末期同时还发展了黏结 Tb-Dy-Fe 材料、薄膜 Tb-Dy-Fe 材料和  $\text{SmFe}_2$  合金材料等。

## 4.2 磁致伸缩材料的分类

若按材料的成分或组分来分类，磁致伸缩材料可分为 Ni 和 Ni 基合金材料、Fe 基合金材料、Fe-Co 基合金材料、铁氧体材料、稀土化合物材料等。若按结晶状态来分，可分为单晶材料、非取向多晶材料、取向多晶材料、非晶态材料等。其按材料的线度来分，可分为大块磁致伸缩材料和薄膜磁致伸缩材料。若按磁致伸缩发生的机制来分，可分为磁致伸缩材料和磁诱发相变磁致伸缩材料等。若按磁致伸缩应变大小来分，通常把磁致伸缩应变值小于  $100 \times 10^{-6}$  的材料称为传统磁致伸缩材料，而把磁致伸缩应变值大于  $100 \times 10^{-6}$  的材料称为巨磁致伸缩材料。本章仅限于讨论稀土巨磁致伸缩材料。

## 5 $\text{RFe}_2$ 系材料的相图，稀土铁化合物的结构与内禀磁特性

前面的论述表明大部分巨磁致伸缩材料都是  $\text{RFe}_2$  型化合物。为了更好地了解  $\text{RFe}_2$  型化合物巨磁致伸缩材料的性能（包括磁性能和其他物理性能）与晶体结构、组织结构之间的关系，首先介绍这些化合物的相图、化合物晶体结构与性能。

### 5.1 Tb-Fe、Dy-Fe、Sm-Fe 二元系相图

Tb-Fe、Dy-Fe、Sm-Fe 二元系相图分别示于图 12.3-9 ~ 图 12.3-11。



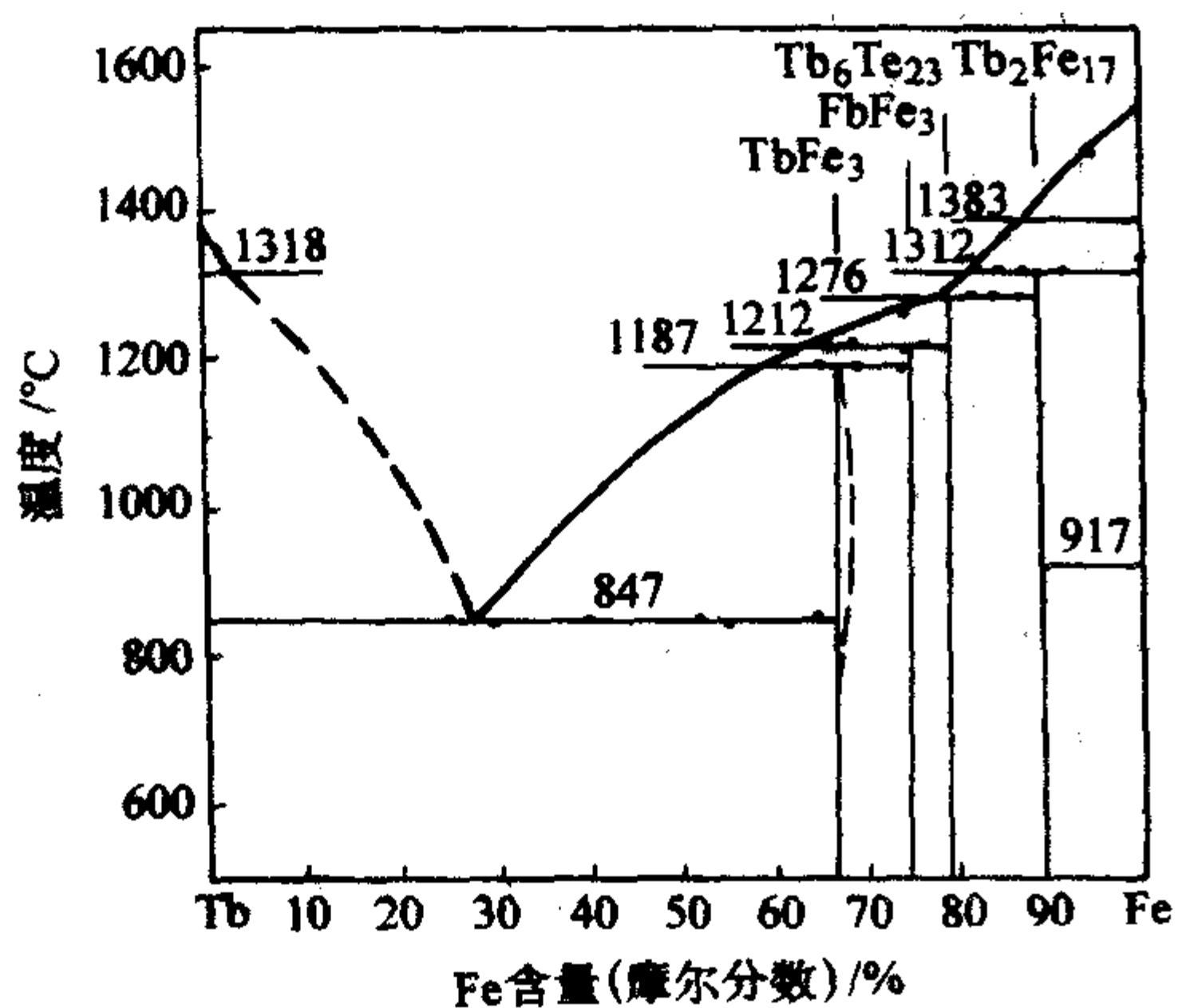


图 12.3-9 Tb-Fe 二元系相图

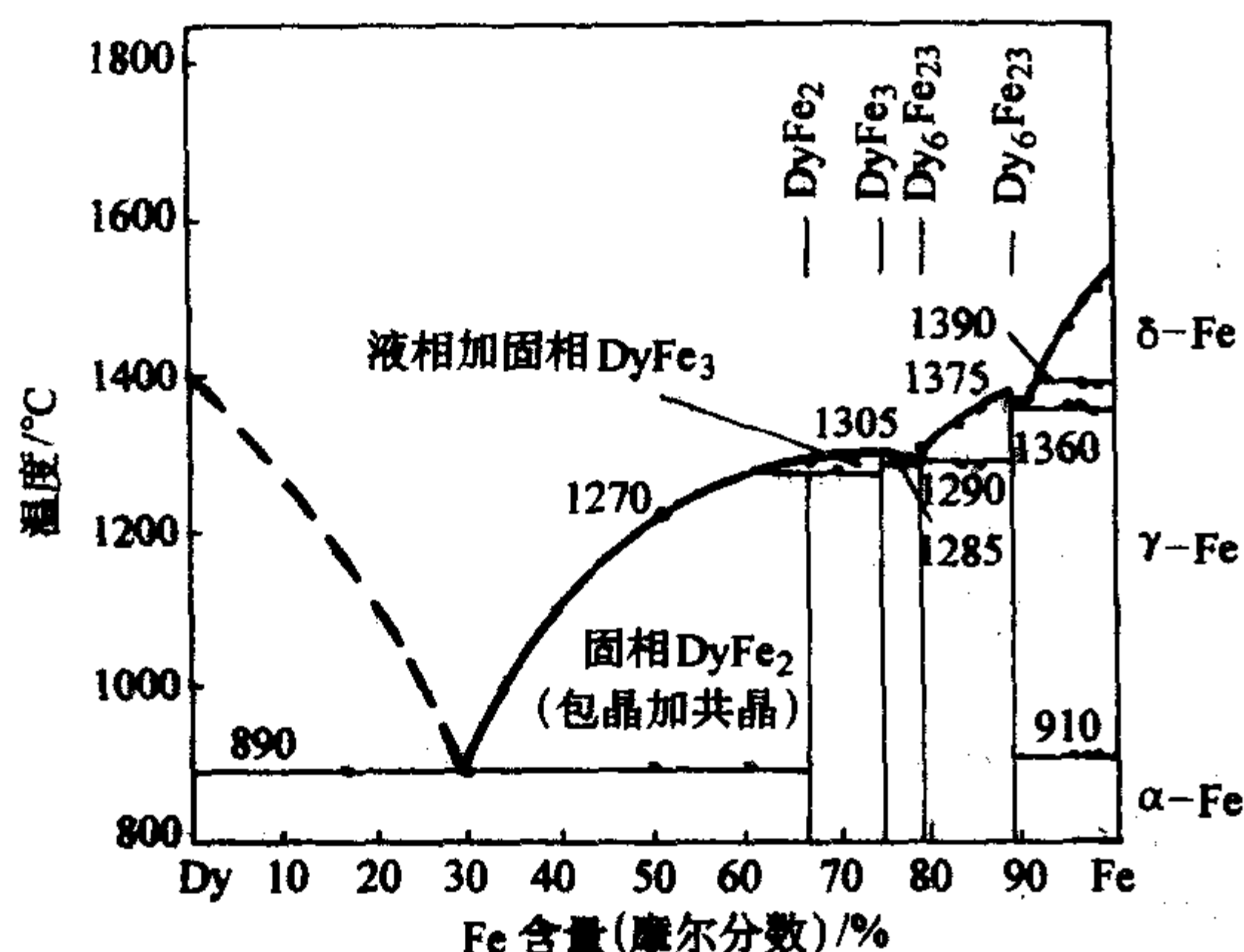


图 12.3-10 Dy-Fe 二元系相图

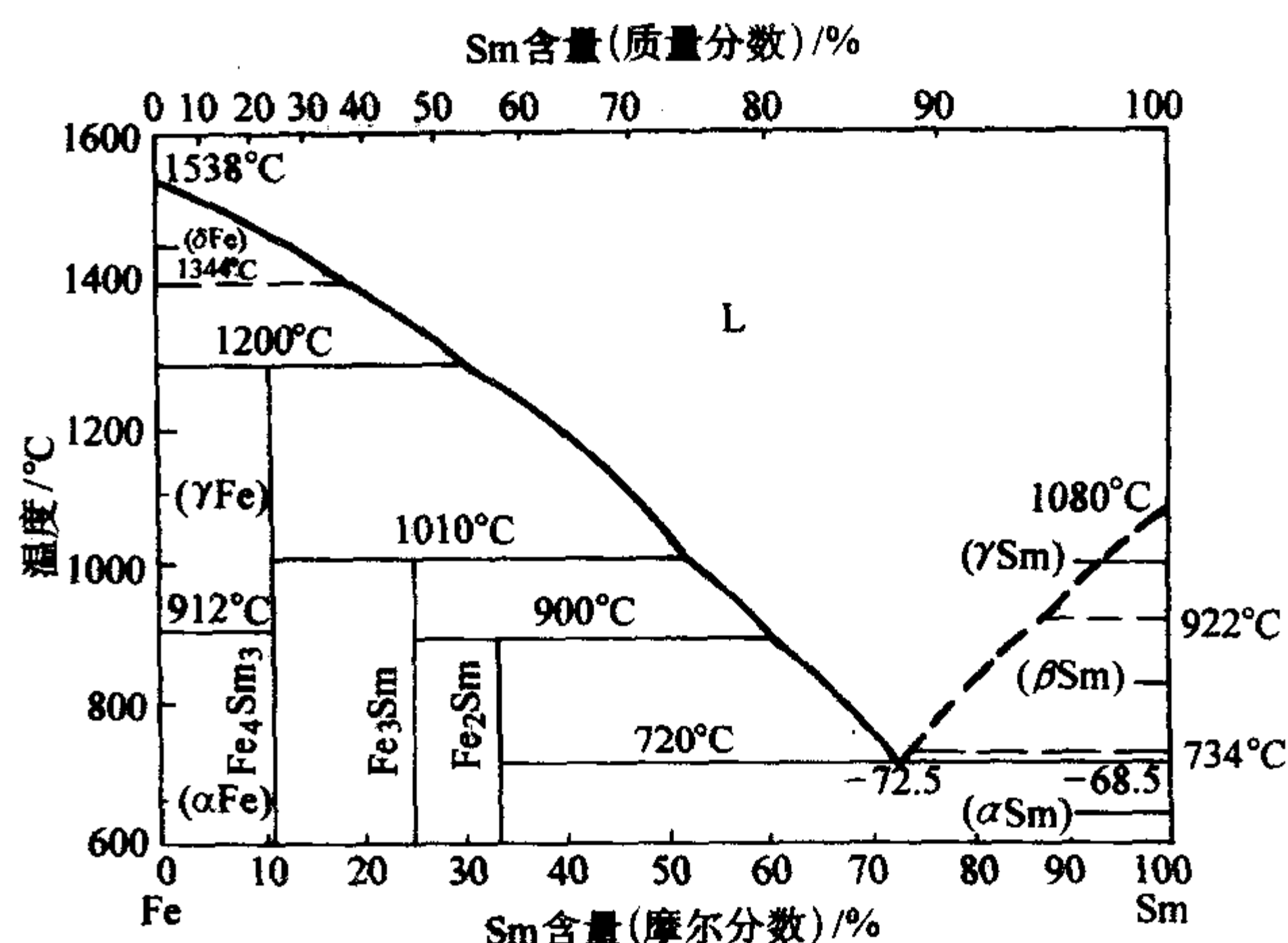


图 12.3-11 Sm-Fe 二元系相图

Tb-Fe、Dy-Fe 和 Sm-Fe 二元系相图很相似。它们形成的 R-Fe 二元化合物的特征列于表 12.3-2。

可见 Tb、Dy 与 Fe 均形成 1:2、1:3、6:23、2:17 相，Sm 与 Fe 仅形成 1:2、1:3 和 2:17 相，没有形成 6:23 相。1:2 相包晶反应温度分别为 1460 K (TbFe<sub>2</sub>)、1543 K (DyFe<sub>2</sub>) 和 1173 K (SmFe<sub>2</sub>)。由相图可知，RFe<sub>2</sub> 化合物由液相 L 冷却下来，初次晶为 RFe<sub>3</sub> 相，然后由包晶反应  $L \rightarrow L + RFe_3 \rightarrow RFe_2$  相（平衡态）或 RFe<sub>2</sub> 相 + RFe<sub>3</sub> 相（非平衡态）。当合金成分偏离 RFe<sub>2</sub> 成分，如为 RFe<sub>2+x</sub>，则形成 1:2 + 1:3 相；如为 RFe<sub>2-x</sub>，则形成 1:2 + R (Fe) 相；R (Fe) 为含 Fe 的富稀土相。

表 12.3-2 R-Fe 二元系形成的稀土化合物的特性

| 合金系   | RFe <sub>2</sub>  | RFe <sub>3</sub>  | R <sub>6</sub> Fe <sub>23</sub>  | R <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>  | 共晶成分(摩尔分数)/%                          | 共晶温度/°C | 包晶反应温度/°C |
|-------|-------------------|-------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|---------|-----------|
| Tb-Fe | TbFe <sub>2</sub> | TbFe <sub>3</sub> | Tb <sub>6</sub> Fe <sub>23</sub> | Tb <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> | Tb <sub>72</sub> Fe <sub>28</sub>     | 847     | 1187      |
| Dy-Fe | DyFe <sub>2</sub> | DyFe <sub>3</sub> | Dy <sub>6</sub> Fe <sub>23</sub> | Dy <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> | Dy <sub>70</sub> Fe <sub>30</sub>     | 890     | 1270      |
| Sm-Fe | SmFe <sub>2</sub> | SmFe <sub>3</sub> |                                  | Sm <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> | Sm <sub>72.5</sub> Fe <sub>27.5</sub> | 734     | 900       |

## 5.2 Tb-Dy 的二元相图

Tb-Dy 的二元相图如图 12.3-12 所示。Tb 和 Dy 在周期表是相邻的元素。它们的原子结构和电子结构十分相似，因此这两种金属在液相和固相都完全互溶。由图 12.3-12 可知，

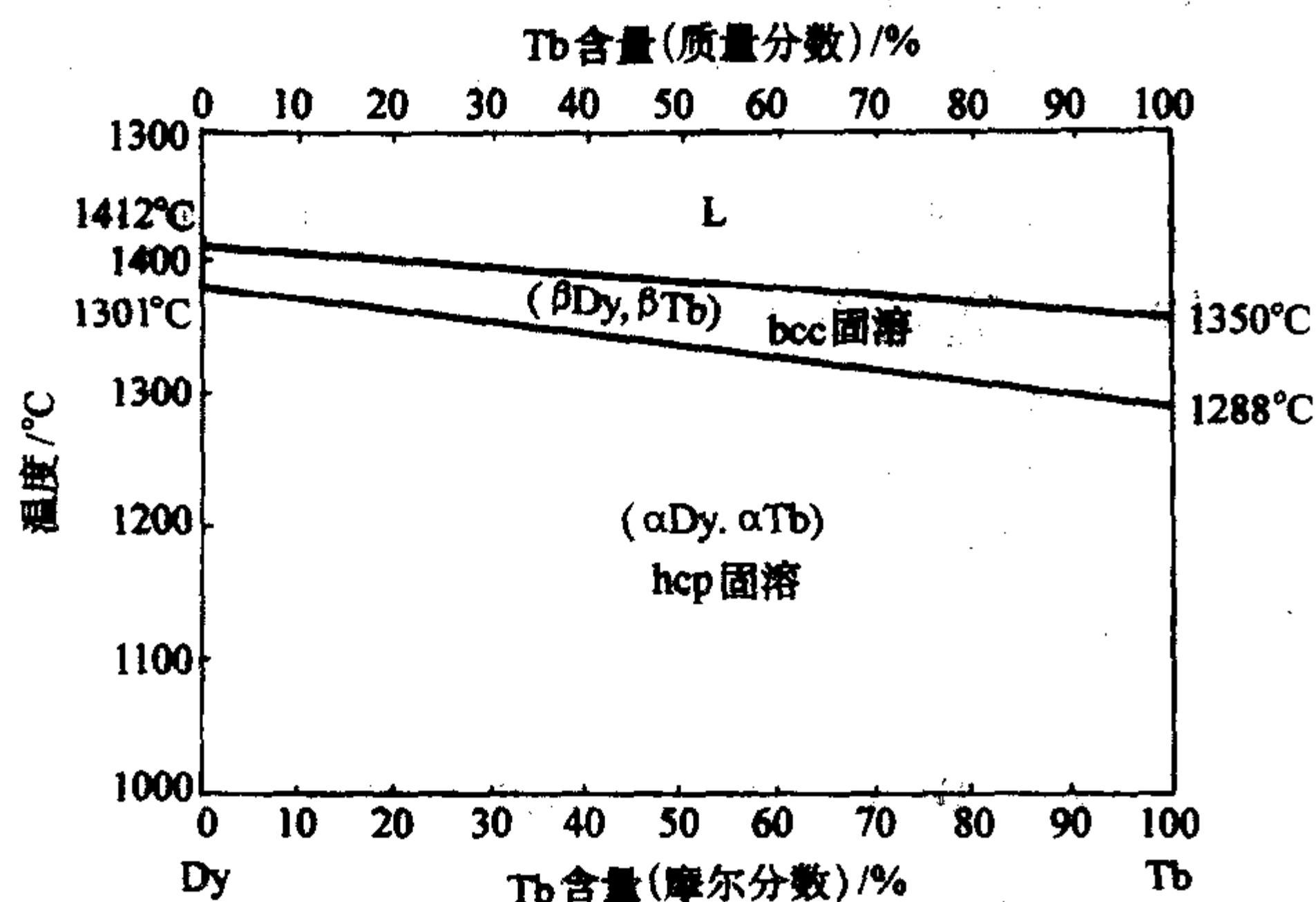


图 12.3-12 Tb-Dy 二元相图

Tb-Dy 合金由液相冷却时，首先结晶为体心立方结构的 β-Dy 或 β-Tb 固溶体相，然后固相转变为六方密排 (α-Tb 或 α-Dy) 固溶体相。

## 5.3 R-Fe 二元化合物的晶体结构和磁致伸缩

### 5.3.1 稀土金属元素的结构与磁致伸缩

稀土金属 Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er 的结构和特性列于表 12.3-3。

实验表明，所有重稀土金属在低于居里温度下均具有很大的磁致伸缩，但是它们的居里温度都大大低于室温。在室温其 λ 值很低，而在低温具有高的 λ，可达  $(3\,000 \sim 6\,000) \times 10^{-6}$ 。这是目前已知的最大值。下面简单介绍 Tb、Dy 单晶体与磁致伸缩应变。

Tb 和 Dy 具有六方结构。Tb 和 Dy 的居里温度分别为 219.5 K 和 89 K，在 78 K 测量得到的多晶体 Tb 和 Dy 的磁致伸缩应变分别为  $1\,230 \times 10^{-6}$  和  $1\,400 \times 10^{-6}$ 。图 12.3-13 是在不同磁场下，Tb 单晶体的 a 轴、b 轴、c 轴的磁致伸缩应变。可见在 2400 kA/m 的外磁场下，在 77 K 时 a 轴的磁致伸缩应变 λ 是负的，其值达  $-6\,000 \times 10^{-6}$  左右；b 轴的磁致伸缩应变 λ 是正的，其值达  $2\,400 \times 10^{-6}$  左右；c 轴的磁致伸



表 12.3-3 某些稀土元素的结构与特性

| 稀土元素                      | Pr                     | Nd                    | Sm                     | Gd                     | Tb                     | Dy                     | Ho                     | Er                     |
|---------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 晶体结构                      | dhex                   | dhex                  | Sm 型 hcp               | hcp                    | hcp                    | hcp                    | hcp                    | hcp                    |
| 点阵常数                      | <i>a</i> /nm           | 0.367 1               | 0.365 6                | 0.362 8                | 0.363 4                | 0.360 6                | 0.359 3                | 0.356 1                |
|                           | <i>c</i> /nm           | 1.183 1               | 1.179 5                | 2.623 1                | 0.578 1                | 0.569 7                | 0.565 4                | 0.559 3                |
|                           | <i>c/a</i>             | 1.611                 | 1.613                  | 1.607                  | 1.591                  | 1.580                  | 1.573 5                | 1.570                  |
| 密度/kg·m <sup>-3</sup>     | 6.78 × 10 <sup>3</sup> | 7.0 × 10 <sup>3</sup> | 7.54 × 10 <sup>3</sup> | 7.89 × 10 <sup>3</sup> | 8.27 × 10 <sup>3</sup> | 8.54 × 10 <sup>3</sup> | 8.80 × 10 <sup>3</sup> | 9.05 × 10 <sup>3</sup> |
| 熔点/℃                      | 935                    | 1 024                 | 1 072                  | 1 312                  | 1 356                  | 1 407                  | 1 461                  | 1 497                  |
| 沸点/℃                      | 3 127                  | 3 027                 | 1 900                  | 3 000                  | 2 800                  | 2 600                  | 2 600                  | 2 900                  |
| 原子半径/nm                   | 0.676 9                | 0.297 8               | 0.180 2                | 0.180 2                | 0.178 2                | 0.177 3                | 0.176 6                | 0.175 7                |
| 居里温度/K                    |                        |                       |                        | 293                    | 219.5                  | 89                     | 20                     | 20                     |
| λ/10 <sup>-6</sup> (78 K) |                        |                       |                        |                        | 1 230                  | 1 400                  |                        |                        |

缩应变 λ 是正的，其值达 2 000 × 10<sup>-6</sup> 左右，具有明显的各向异性。但在室温下的磁致伸缩应变很小。

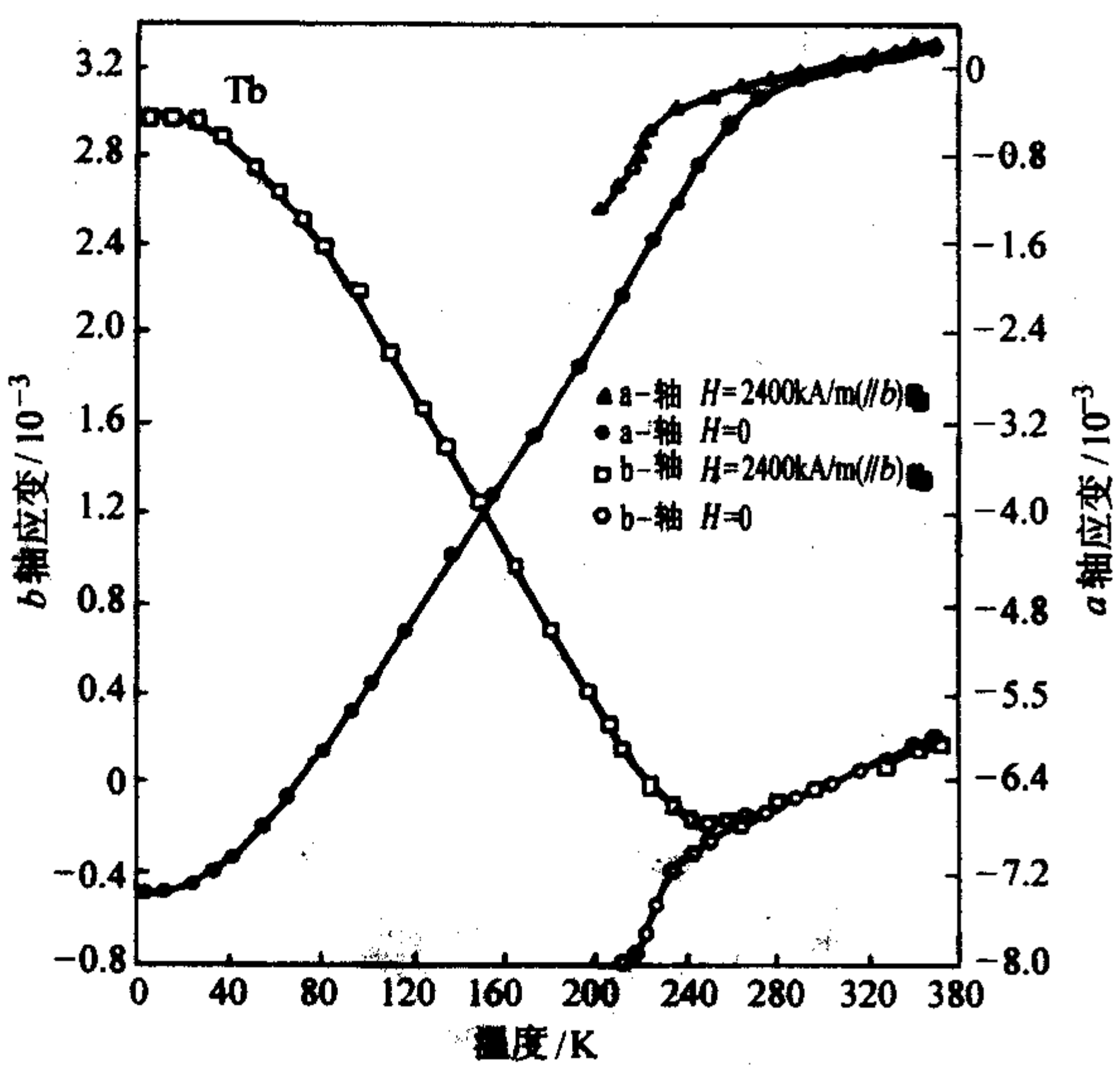


图 12.3-13 不同磁场下 Tb 单晶体不同晶轴的磁致伸缩应变随温度的变化

图 12.3-14 是在不同磁场下，Dy 单晶体的 *a* 轴、*b* 轴、*c* 轴的磁致伸缩应变随温度的变化。在 77 K 时 *b* 轴的磁缩

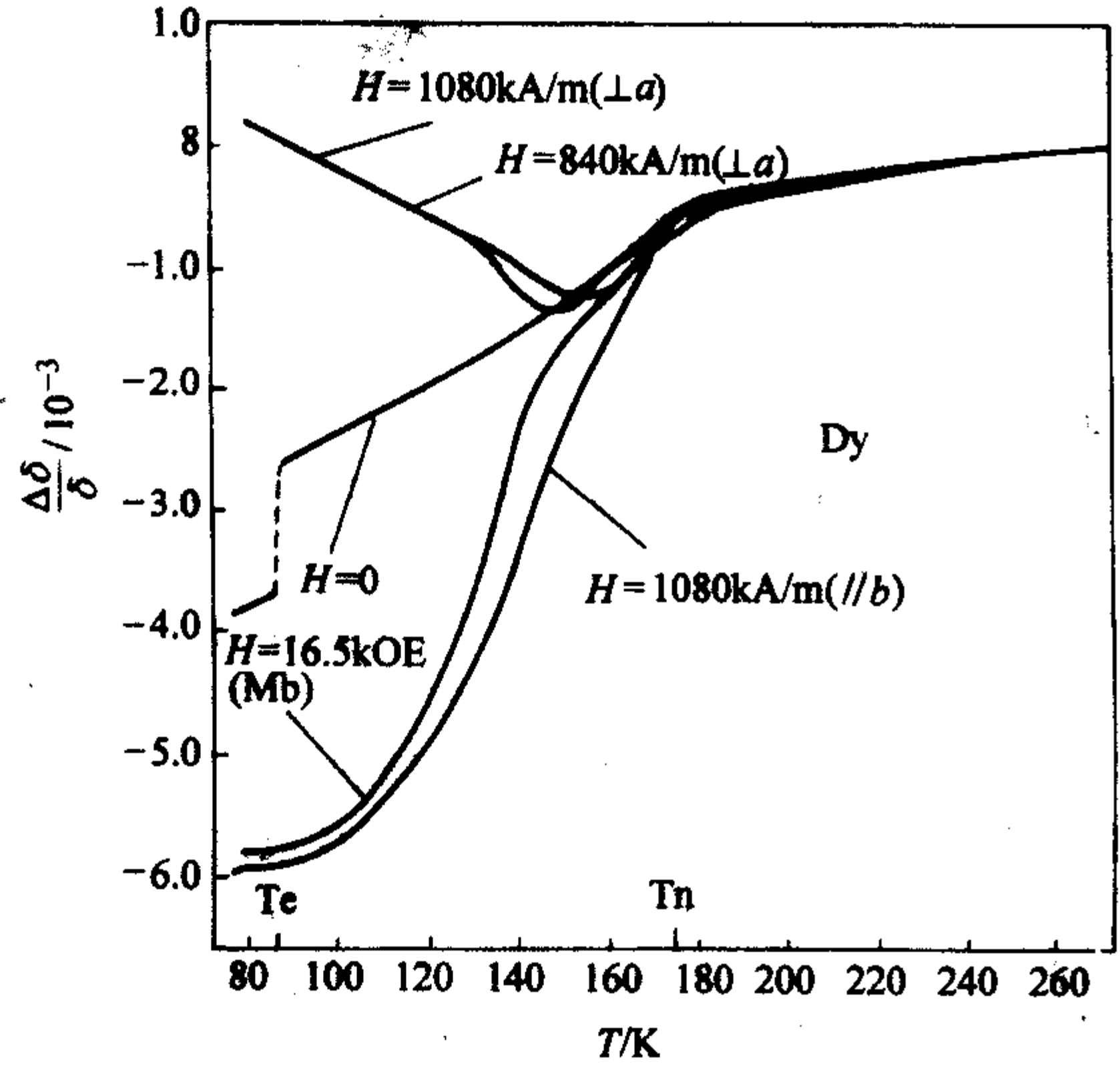


图 12.3-14 不同磁场下，Dy 单晶体不同晶轴的磁致伸缩应变随温度的变化

致伸缩应变 λ 是负的，其值约 -6 000 × 10<sup>-6</sup> 左右；*a* 轴的 λ 值很小；*c* 轴的 λ 是正的，在 5 600 kA/m 的外磁场下其值约 3 500 × 10<sup>-6</sup> 左右。

由于 Tb 和 Dy 在固态下是互溶的，可形成连续固溶体，并且单晶体 Tb 的易磁化方向为 *b* 轴，而 Dy 单晶体的易磁化方向是 *a* 轴。当 Tb<sub>x</sub>Dy<sub>1-x</sub> 形成固溶体合金时，在单晶体基面上的磁晶各向异性是可以相互补偿（或相互抵消）的。由于 Tb 和 Dy 的磁晶各向异性常数 (*K*<sub>1</sub> + *K*<sub>2</sub>) 是随温度变化的，因此 Tb<sub>x</sub>Dy<sub>1-x</sub> 合金的各向异性相互抵消所对应的成分 *x* 也随温度而变化。表 12.3-4 列出了 Tb<sub>x</sub>Dy<sub>1-x</sub> 二元合金的磁晶各向异性相互抵消的温度及与其对应的成分。

表 12.3-4 Tb<sub>x</sub>Dy<sub>1-x</sub> 二元合金磁晶各向异性相互抵消的成分与温度的关系

| 温度/K | Tb-Dy 合金成分                            |
|------|---------------------------------------|
| 46   | Tb <sub>0.67</sub> Dy <sub>0.33</sub> |
| 77   | Tb <sub>0.60</sub> Dy <sub>0.40</sub> |
| 100  | Tb <sub>0.50</sub> Dy <sub>0.50</sub> |
| 120  | Tb <sub>0.33</sub> Dy <sub>0.67</sub> |
| 135  | Tb <sub>0.17</sub> Dy <sub>0.83</sub> |

在 Tb-Dy 合金中，Tb 含量越高，Tb 对合金的 λ 的贡献越大。当抵消点小于 100 K 时，Tb<sub>x</sub>Dy<sub>1-x</sub> 合金，如 Tb<sub>0.6</sub>Dy<sub>0.4</sub> 合金，在 77 K 时其磁致伸缩应变可达 6 500 × 10<sup>-6</sup>，*k*<sub>33</sub> 可达 0.95。由于 Tb<sub>0.6</sub>Dy<sub>0.4</sub> 合金的固态相变与合金熔点十分接近，因此很难用常规制备单晶的方法来制备 Tb-Dy 二元合金。后来发展了热轧法来制造 *c* 轴与板面垂直的板，即高磁致伸缩的热轧板材，其 λ 值达到单晶体的 65%，*k*<sub>33</sub> 达到 0.75。

5.3.2 稀土-铁二元化合物的室温磁致伸缩

稀土-铁二元化合物的结构和多晶材料在室温下的磁致伸缩应变值列于表 12.3-5。

表 12.3-5 RFe<sub>2</sub> 化合物的结构和多晶体的室温磁致伸缩应变

| 化合物               | 晶体结构                | 晶体点阵参数/nm | 居里温度/K | 室温磁致伸缩应变/10 <sup>-6</sup> |
|-------------------|---------------------|-----------|--------|---------------------------|
| YFe <sub>2</sub>  |                     |           |        | 1.7                       |
| SmFe <sub>2</sub> | MgCu <sub>2</sub> 型 |           | 651    | -1 560                    |
| GdFe <sub>2</sub> | MgCu <sub>2</sub> 型 |           |        | 39                        |



续表 12.3-5

| 化合物  | 晶体结构  | 晶体点阵参数/nm                          | 居里温度/K  | 室温磁致伸缩应变/ $10^{-6}$ |
|--|---|------------------------------------|---------|---------------------|
| TbFe <sub>2</sub>                                      | 畸变 MgCu <sub>2</sub> 型 (菱方结构)   | $a = 0.518\ 96$<br>$c = 1.282\ 14$ | 711     | 1 753               |
| TbNi <sub>0.4</sub> Fe <sub>1.6</sub>                  |   |                                    |         | 1 151               |
| TbCo <sub>0.4</sub> Fe <sub>1.6</sub>                  |   |                                    |         | 1 487               |
| TbFe <sub>2</sub> (非晶态)                                |   |                                    |         | 308                 |
| DyFe <sub>2</sub>                                      | MgCu <sub>2</sub> 型 (立方)  | $a = 0.732\ 5$                     | 635     | 433                 |
| DyFe <sub>2</sub> (非晶态)                                |   |                                    |         | 38                  |
| HoFe <sub>2</sub>                                      | MgCu <sub>2</sub> 型   |                                    | 606     | 80                  |
| ErFe <sub>2</sub>                                      | MgCu <sub>2</sub> 型   |                                    | 590/597 | - 299               |
| TmFe <sub>2</sub>                                      | MgCu <sub>2</sub> 型   |                                    | 676     | - 123               |
| SmFe <sub>3</sub>                                      | MgCu <sub>2</sub> 型   |                                    |         | - 211/<br>- 1 560   |
| TbFe <sub>3</sub>                                      | PuNi <sub>3</sub> 型   |                                    | 650     | 693/911             |
| DyFe <sub>3</sub>                                      | PuNi <sub>3</sub> 型   |                                    | 610     | 352/514             |
| HoFe <sub>3</sub>                                      | PuNi <sub>3</sub> 型   |                                    |         | 57                  |
| ErFe <sub>3</sub>                                      | PuNi <sub>3</sub> 型   |                                    |         | - 69                |
| TmFe <sub>3</sub>                                      | PuNi <sub>3</sub> 型   |                                    |         | - 43                |
| Ho <sub>6</sub> Fe <sub>23</sub>                       | Tb <sub>6</sub> Mn <sub>23</sub> 型  |                                    |         | 58                  |
| Er <sub>6</sub> Fe <sub>23</sub>                       | Tb <sub>6</sub> Mn <sub>23</sub> 型  |                                    |         | - 36                |
| Tm <sub>6</sub> Fe <sub>23</sub>                       | Tb <sub>6</sub> Mn <sub>23</sub> 型  |                                    |         | - 25                |
| Sm <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>                       | Tb <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub> 型或<br>Tb <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub> 型 |                                    |         | - 63                |
| Tb <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> (铸态)                  | Tb <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub> 型或<br>Tb <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub> 型 |                                    |         | 131                 |
| Tb <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>                       | Tb <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub> 型  |                                    | 408     | - 14/69             |
| Dy <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>                       | Tb <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub> 型  |                                    | 370     | - 60/- 46           |
| Ho <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>                       | Tb <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub> 型  |                                    |         | - 106               |
| Er <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>                       | Tb <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub> 型  |                                    |         | - 55                |
| Tm <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>                       | Tb <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub> 型  |                                    |         | - 29                |
| YCo <sub>3</sub>                                       |   |                                    |         | 0.4                 |
| TbCo <sub>3</sub>                                      |   |                                    |         | 65                  |
| TbFe <sub>17</sub>                                     |   |                                    |         | 14                  |
| Y <sub>2</sub> Co <sub>17</sub>                        |   |                                    |         | 80                  |
| Pr <sub>2</sub> Co <sub>17</sub>                       |   |                                    |         | 336                 |
| Tb <sub>2</sub> Co <sub>17</sub>                       |   |                                    |         | 207                 |
| Dy <sub>2</sub> Co <sub>17</sub>                       |   |                                    |         | 73                  |
| Er <sub>2</sub> Co <sub>17</sub>                       |   |                                    |         | 28                  |
| Tb <sub>0.04</sub> Co <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> |   |                                    |         | 95                  |
| Tb <sub>85</sub> Fe <sub>15</sub> (质量分数)               |   |                                    |         | 539                 |
| Tb <sub>70</sub> Fe <sub>30</sub> (质量分数)               |   |                                    |         | 1 590               |

表中所列的重稀土钴二元化合物和 R-Fe 二元化合物中, 只 TbFe<sub>2</sub>、DyFe<sub>2</sub> 和 SmFe<sub>2</sub> 的居里温度高于室温, 在室温具有高磁致伸缩应变。其他所有的 R-Fe 和 R-Co 二元化合物的室温磁致伸缩应变均较低。下面重点讨论 TbFe<sub>2</sub>、DyFe<sub>2</sub>、SmFe<sub>2</sub> 及 (TbFe<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(DyFe<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> 赝二元化合物的晶体结构与磁致伸缩应变及其他物理性能。在相图上, 由于 (Tb, Dy) Fe<sub>2</sub> 化合物与 RFe<sub>3</sub> 化合物相邻, 在制备 RFe<sub>2</sub> 化合物时, 难免要出现 RFe<sub>3</sub> 化合物, 因此也简要介绍 RFe<sub>3</sub> 化合物的特性。

5.3.3 RFe<sub>2</sub> 化合物的晶体结构

图 12.3-15 是 RFe<sub>2</sub> 相单胞晶体结构的立体示意图。可见一个单胞由 8 个 RFe<sub>2</sub> 分子组成, 有 8 个 R 原子和 16 个 Fe 原子。R 原子占据 8a 晶位, 按立方结构排列。其排列规律与金刚石结构相似, 组成立方结构亚点阵。Fe 原子占据 16d 晶位, 组成四面体亚点阵。R 原子组成的立方点阵与 Fe 原子的四面体亚点阵相互穿插, 形成图 12.3-15 所示的单胞结构。它是 MgCu<sub>2</sub> 型立方 Laves 相结构, 每个 R 原子有 4 个 R 原子为最近邻, 12 个 Fe 原子为最近邻, 配位数为 16; 每个 Fe 原子有 6 个 R 原子为最近邻, 6 个 Fe 原子为最近邻, 配位数为 12。这是一种典型的 Laves 相立方结构。因为 R 原子半径  $r_R$  与 Fe 原子半径  $r_{Fe}$  的比十分接近 Laves 相形成理论值, 即  $r_R/r_{Fe} = 1.225$ , Fe 原子组成的四面体的各个面与立方 Laves 相晶体的 {111} 面平行。在直角坐标系中, R 原子和 Fe 原子的位置分别为 000、 $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$  和  $\frac{3}{8}\ \frac{3}{8}\ \frac{3}{8}$ 、 $\frac{3}{8}\ \frac{5}{8}\ \frac{3}{8}$ 、 $\frac{5}{8}\ \frac{3}{8}\ \frac{3}{8}$ 、 $\frac{5}{8}\ \frac{5}{8}\ \frac{3}{8}$ 。值得强调的是 Tb<sub>x</sub>Dy<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub> 赝二元化合物 ( $x = 0.23 \sim 0.50$ ) 的也具有 MgCu<sub>2</sub> 型立方 Laves 相结构 (C15)。

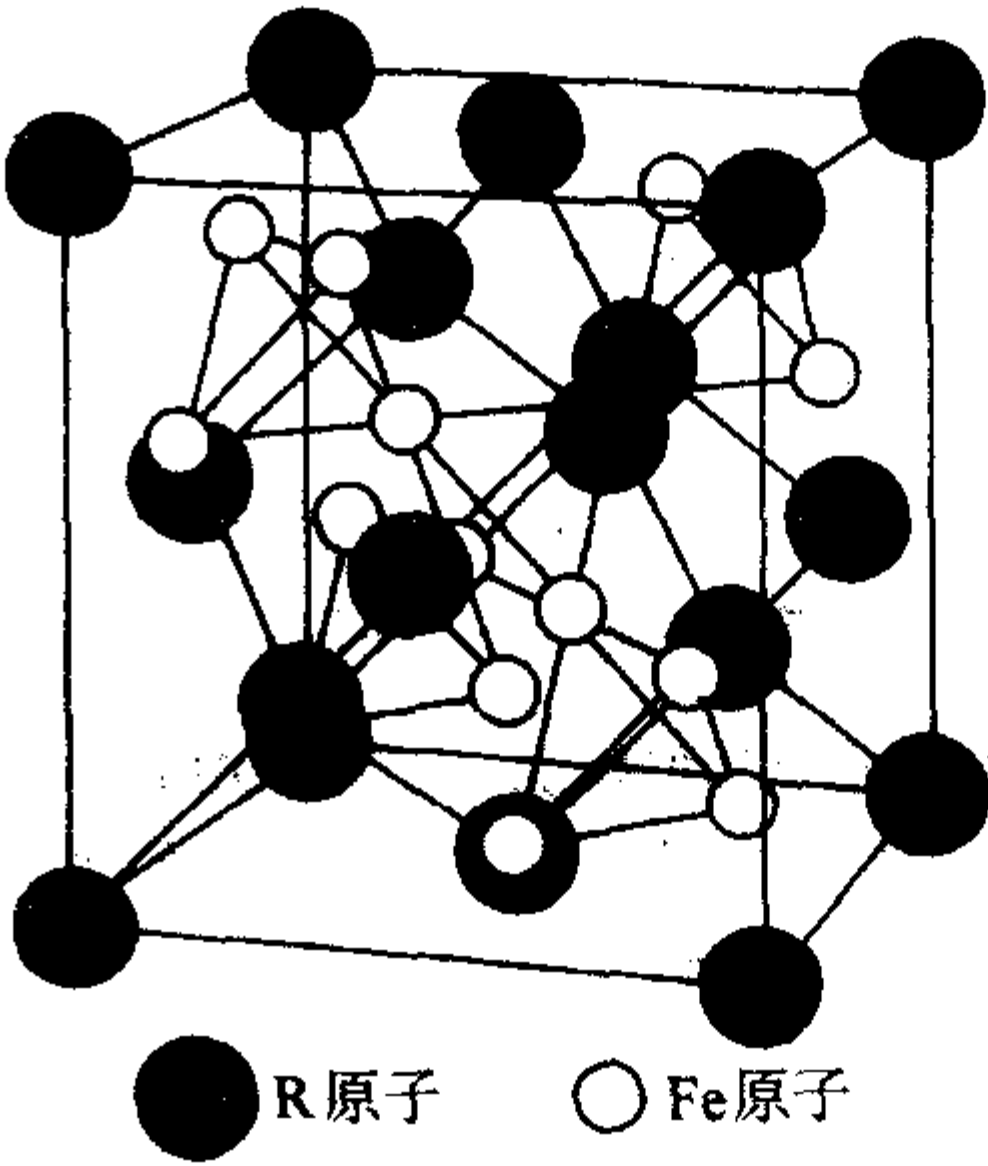


图 12.3-15 RFe<sub>2</sub> 相单胞晶体结构立体图, 属于 MgCu<sub>2</sub> 型立方 Laves 相 (C15 结构)

5.3.4 RFe<sub>2</sub> 化合物的磁特性

表 12.3-6 给出了 RFe<sub>2</sub> 化合物的磁特性。为了比较, 同时给出了 Fe、Ni、Fe-Co 和 Co-Ni 合金的磁晶各向异性常数  $K_1$  值。由表 12.3-6 可看出, 尽管 RFe<sub>2</sub> 化合物 (尤其是 R = Tb、Dy、Sm 时) 的室温磁致伸缩应变  $\lambda_{111}$  很大, 但是它们的磁晶各向异性常数  $K_1$  很高, 比金属 Fe 和 Ni 的  $K_1$  高约两个数量级。说明它们的工作场很大, 即在很大的磁场作用下才能产生较大的  $\lambda$  值。图 12.3-16 是多晶 RFe<sub>2</sub> 化合物的  $\lambda \sim H$  曲线。可见 TbFe<sub>2</sub>、DyFe<sub>2</sub>、SmFe<sub>2</sub> 化合物样品均需要在 400 kA/m 以上的磁场才能产生较大的  $\lambda$ , 说明 RFe<sub>2</sub> 化合物的各向异性场过大, 需要的工作场过高, 它们没有实际使用的意义。



表 12.3-6 RFe<sub>2</sub> 化合物的磁特性

| 化合物                               | 密度<br>/kg·m <sup>-3</sup> | 磁化强度  |       |                                    |       | 磁晶各向<br>异性常数<br>K <sub>1</sub> /J·m <sup>-3</sup> | 磁晶各<br>向异性<br>能/J·m <sup>-3</sup> | 单晶体的磁致伸缩<br>应变/10 <sup>-6</sup> |                  |                             |
|-----------------------------------|---------------------------|---|-------|------------------------------------|-------|---|-----------------------------------|---------------------------------|------------------|-----------------------------|
|                                   |                           | σ <sub>s</sub> /Am <sup>2</sup> ·kg <sup>-1</sup> |       | M <sub>s</sub> /kA·m <sup>-1</sup> |       |   |                                   | λ <sub>111</sub>                | λ <sub>100</sub> | λ <sub>s</sub> <sup>①</sup> |
|                                   |                           | 0 K   | 300 K | 0 K                                | 300 K |   |                                   |                                 |                  |                             |
| TbFe <sub>2</sub>                 | 9.06 × 10 <sup>3</sup>    | 120   | 88    | 1 090                              | 800   | - 760 × 10 <sup>4</sup>                           | - 4.9 × 10 <sup>7</sup>           | 2 460                           |                  | 1 753                       |
| DyFe <sub>2</sub>                 | 9.28 × 10 <sup>3</sup>    | 140   | 87    | 1 300                              | 810   | 210.0 × 10 <sup>4</sup>                           | - 4.7 × 10 <sup>7</sup>           | 1 260                           | 4                | 433                         |
| HoFe <sub>2</sub>                 | 9.44 × 10 <sup>3</sup>    | 135   | 62    | 1 274                              | 590   | 58 × 10 <sup>4</sup>                              | - 1.8 × 10 <sup>7</sup>           | 1 855                           | - 60             |                             |
| ErFe <sub>2</sub>                 | 9.62 × 10 <sup>3</sup>    | 116   | 29    | 1 120                              | 280   | - 33 × 10 <sup>4</sup>                            | - 1.7 × 10 <sup>7</sup>           | - 300                           |                  | 80                          |
| TmFe <sub>2</sub>                 | 9.79 × 10 <sup>3</sup>    | 74  | 10    | 725                                | 98    | - 5.3 × 10 <sup>4</sup>                           | 4.2 × 10 <sup>7</sup>             | - 210                           |                  | - 299                       |
| SmFe <sub>3</sub>                 | 8.53 × 10 <sup>3</sup>    | 48  | 27    | 411                                | 400   |   | - 3.5 × 10 <sup>7</sup>           | - 2 100                         |                  | - 123                       |
| Fe                                |                           |   |       |                                    |       | 4.5 × 10 <sup>4</sup>                             |                                   |                                 |                  | - 156                       |
| Ni                                |                           |   |       |                                    |       | 0.35 × 10 <sup>4</sup>                            |                                   |                                 |                  |                             |
| Fe <sub>70</sub> Co <sub>30</sub> |                           |   |       |                                    |       | 4.3 × 10 <sup>4</sup>                             |                                   |                                 |                  |                             |
| Co <sub>65</sub> Ni <sub>35</sub> |                           |   |       |                                    |       | 2.6 × 10 <sup>4</sup>                             |                                   |                                 |                  |                             |

①  $\lambda_s$  为多晶体的磁致伸缩应变值。

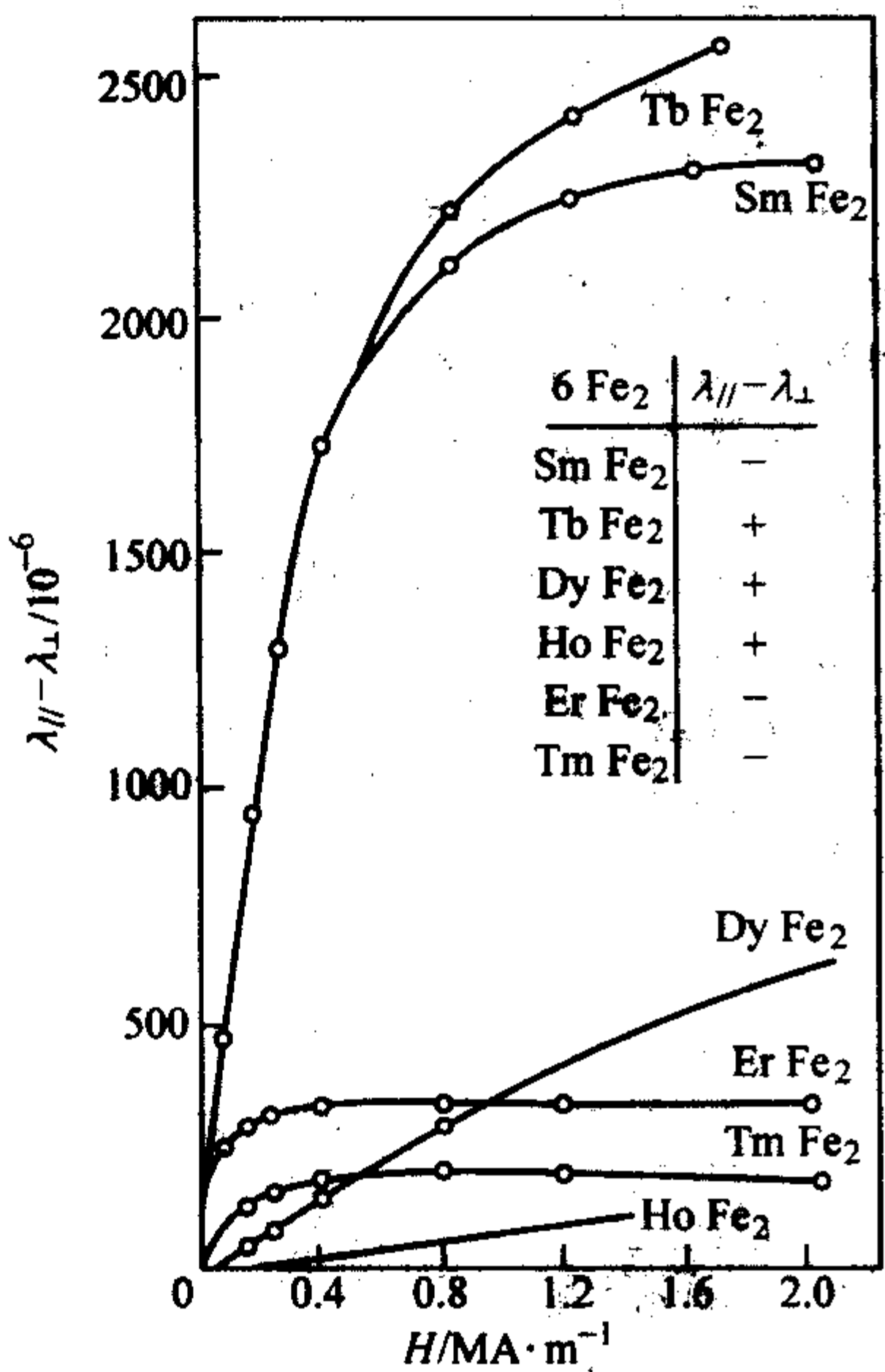


图 12.3-16 多晶 RFe<sub>2</sub> 化合物的  $\lambda \sim H$  曲线

6 (Tb, Dy) Fe<sub>2</sub> 合金系磁晶各向异性的相互补偿

根据前述知道，有实用意义的稀土巨磁致伸缩材料要具备下列条件：①磁致伸缩应变要大；②磁晶各向异性常数 ( $K_1 + K_2$ ) 要小；③饱和磁化强度  $M_s$  或磁感应强度  $B_s$  要高；④居里温度要高，起码要比室温高 200℃ 以上。上面讲到单一个 RFe<sub>2</sub> 化合物的磁晶各向异性均很大，有的为正，有的为负；它们的磁致伸缩应变  $\lambda$  均很大，而有的为正，有的为负。能否将  $\lambda$  符号相同和  $K_1$  符号相反的两种 RFe<sub>2</sub> 化合物组成一种具有高  $\lambda$  和低 ( $K_1 + K_2$ ) 的巨磁致伸缩材料呢？从理论上来说是可能的。因为材料的磁致伸缩应变和磁晶各向异性的起源在本质上有所不同。表 12.3-7 列出一些 RFe<sub>2</sub> 化合物的  $\lambda$  和 ( $K_1 + K_2$ ) 的符号。可见组成高  $\lambda$  和低 ( $K_1 + K_2$ ) 的磁致伸缩材料有 Tb<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>、Tb<sub>1-x</sub>Ho<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>、Tb<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>、Sm<sub>1-x</sub>Tm<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>、Sm<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>。它们均可能成为有

实用意义的磁致伸缩材料。

表 12.3-7 一些 RFe<sub>2</sub> 化合物的  $\lambda$  和 ( $K_1 + K_2$ ) 的符号

| 项目          | PrFe <sub>2</sub> * | SmFe <sub>2</sub> | TbFe <sub>2</sub> | DyFe <sub>2</sub> | HoFe <sub>2</sub> | ErFe <sub>2</sub> | TmFe <sub>2</sub> | YbFe <sub>2</sub> ① |
|-------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------|
| $\lambda$   | +                   | -                 | +                 | +                 | +                 | -                 | -                 | -                   |
| $K_1 + K_2$ | +                   | -                 | -                 | +                 | +                 | -                 | -                 | -                   |
| $K_2$       | -                   |                   | +                 | -                 | +                 | -                 | +                 | -                   |

① PrFe<sub>2</sub> 在高压下才能合成，YbFe<sub>2</sub> 尚未人工合成。

实验表明 TbFe<sub>2</sub> 和 DyFe<sub>2</sub> 的磁晶各向异性常数分别为  $-7.60 \times 10^6 \text{ J/m}^3$  和  $2.1 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ 。根据将 TbFe<sub>2</sub> 和 DyFe<sub>2</sub> 化合物组成 (TbFe<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(DyFe<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> 化合物时其磁晶各向异性常数  $K_1$  值相互补偿原理，假定不考虑  $K_2$ ，两个化合物  $K_1$  的补偿是线性的话，则由作图法，可求得 (TbFe<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(DyFe<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> 合金的  $K_1$  与  $x$  的关系，如图 12.3-17 所示。由图可粗略地知道，对于 Tb<sub>x</sub>Dy<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub> 化合物来说， $x = 0.23$  时，合金有最小的  $K_1$  值；当  $x = 0.27$  时，化合物 Tb<sub>0.27</sub>Dy<sub>0.73</sub>Fe<sub>2</sub> 的  $K_1$  约为  $0.060 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ 。当  $x = 0.30, 0.35, 0.4, 0.45, 0.55$  时，化合物的  $K_1$  分别为  $0.08 \times 10^6 \text{ J/m}^3, 0.12 \times 10^6 \text{ J/m}^3, 0.17 \times 10^6 \text{ J/m}^3, 0.21 \times 10^6 \text{ J/m}^3, 0.26 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ 。实验测定 Tb<sub>x</sub>Dy<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub> 化合物的磁晶各向异性常数  $K_1$  时，发现当  $x = 0.27 \sim 0.3$  时， $K_1$  在  $60.0 \sim 80.0 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$  左右。说明该成分有可能制造出高性能 Tb-Dy-Fe 材料。

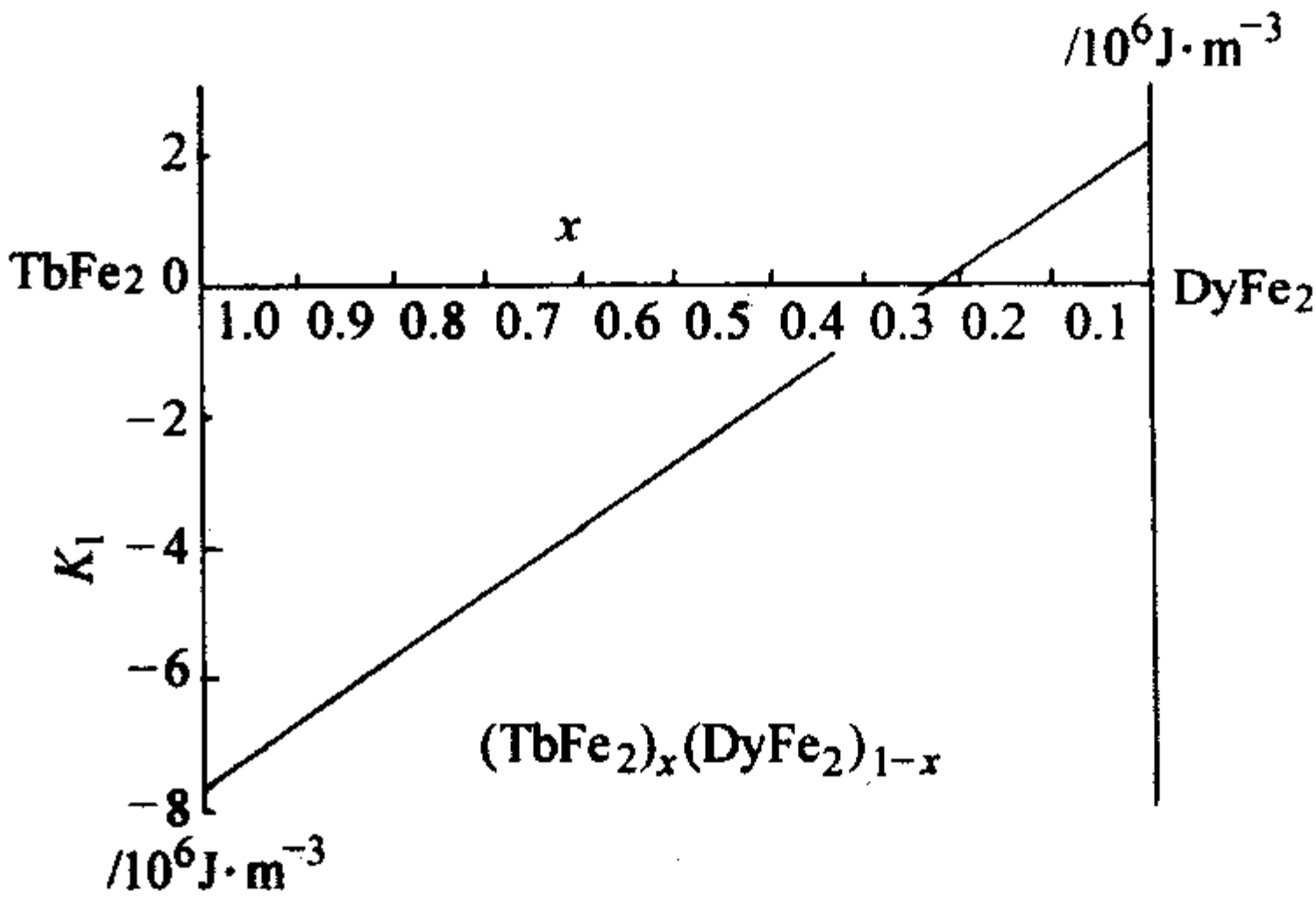


图 12.3-17 (TbFe<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(DyFe<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> 化合物的磁晶各向异性常数  $K_1$  与  $x$  的关系



图 12.3-17 还表示,  $Tb_x Dy_{1-x} Fe_2$  化合物在  $x \approx 0.27$  附近其易磁化轴要由  $\langle 111 \rangle$  轴转变为  $\langle 100 \rangle$  轴, 这种转变称为自旋再取向。自旋再取向的转变点在  $x = 0.27$  附近。该点也称为磁晶各向异性抵消点。

1973 年 Atamony 等实验测定了  $Tb_{1-x} Dy_x Fe_2$  和  $Tb_{1-x} Ho_x Fe_2$  的磁晶各向异性常数相互抵消的温度与成分的关系, 示于图 12.3-18 中。

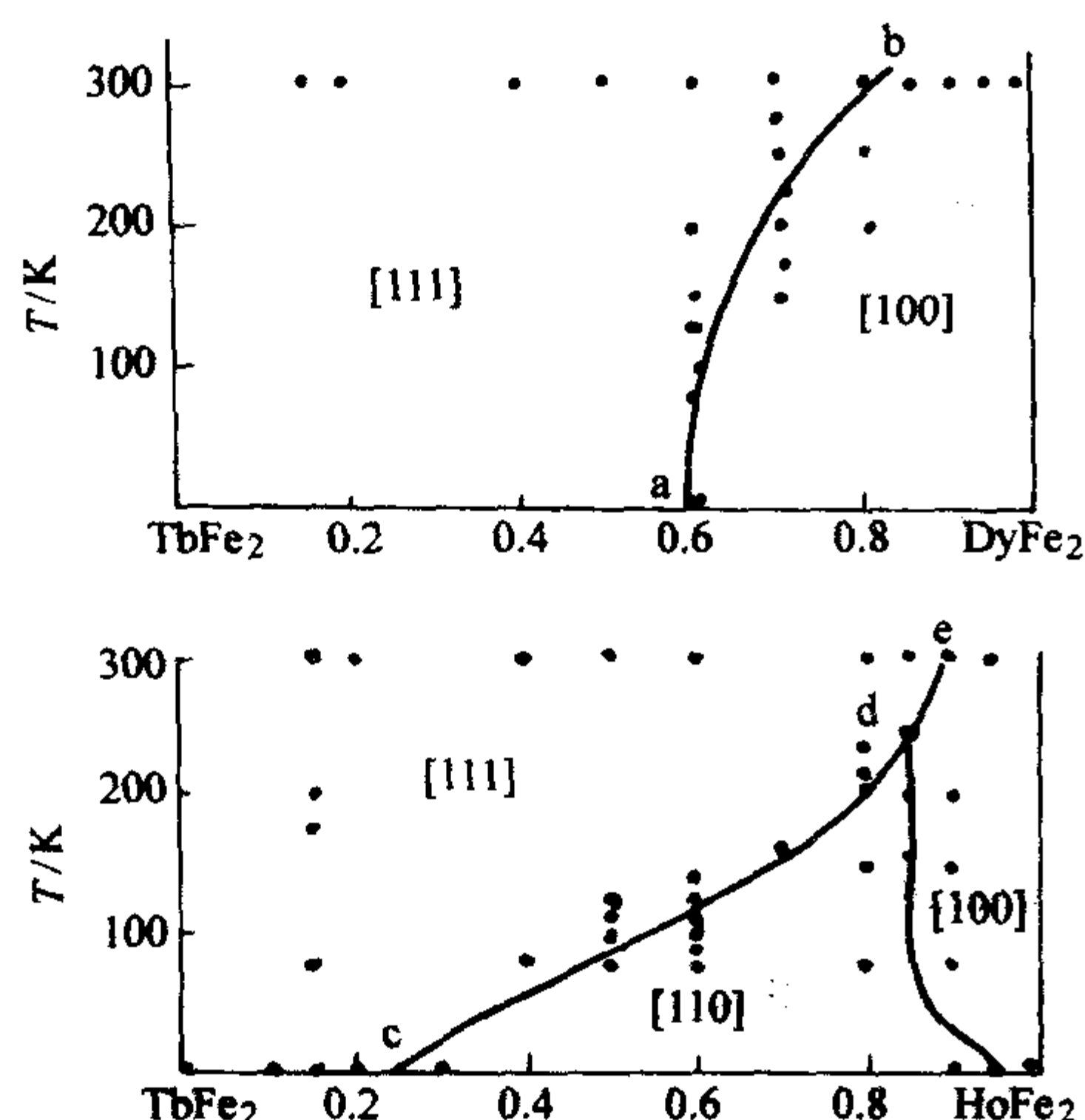


图 12.3-18  $Tb_{1-x} Dy_x Fe_2$  和  $Tb_{1-x} Ho_x Fe_2$  合金系磁晶各向异性常数  $K_1$  相互抵消点成分与温度的关系

图 12.3-18a 中, ab 线是  $Tb_{1-x} Dy_x Fe_2$  的各向异性常数  $K_1$  相互抵消点的成分与温度的关系。例如在 293 K 时,  $Tb_{0.27} Dy_{0.73} Fe_2$  具有较小的  $K_1$  值。具有实用意义的  $Tb_x Dy_{1-x} Fe_2$  合金成分为  $x = 0.27 \sim 0.5$ 。从此就确定了巨磁致伸缩材料的基本成分。从图 12.3-18 也可以看出某一成分的合金, 其自旋再取向随温度的变化。如  $Tb_{0.27} Dy_{0.73} Fe_2$  和  $Tb_{0.5} Dy_{0.5} Fe_2$  的自旋再取向的变化如表 12.3-8 所示。图 12.3-18b 是  $Tb_{1-x} Ho_x Fe_2$  合金自旋再取向与温度及与成分的关系。

表 12.3-8  $Tb_{1-x} Dy_x Fe_2$  自旋再取向的温度

| 合金系                        |       | 293 K                 | 260 K                 | 115 K                 |
|----------------------------|-------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $Tb_{0.27} Dy_{0.73} Fe_2$ | 易磁化方向 | $\langle 111 \rangle$ | $\langle 100 \rangle$ | $\langle 100 \rangle$ |
|                            | 难磁化方向 | $\langle 100 \rangle$ | $\langle 110 \rangle$ | $\langle 111 \rangle$ |
|                            | 中磁化方向 | $\langle 110 \rangle$ | $\langle 111 \rangle$ | $\langle 110 \rangle$ |
| $Tb_{0.5} Dy_{0.5} Fe_2$   |       | 293 K                 | 70 K                  | 115 K                 |
|                            | 易磁化方向 | $\langle 111 \rangle$ | $\langle 111 \rangle$ | $\langle 100 \rangle$ |
|                            | 难磁化方向 | $\langle 100 \rangle$ | $\langle 110 \rangle$ | $\langle 111 \rangle$ |
|                            | 中磁化方向 | $\langle 110 \rangle$ | $\langle 100 \rangle$ | $\langle 110 \rangle$ |

对  $Tb_{1-x} Dy_x Fe_2$  合金系多晶样品室温磁致伸缩应变做了系统的实验研究, 其结果示于图 12.3-19 中。在测量场为 2 000 kA/m 和 800 kA/m 获得的  $(\lambda_{//} - \lambda_{\perp})$  随 Dy 的含量增加而降低, 然而  $x \approx 0.7$  附近出现一个峰值, 这与  $x \approx 0.7$  附近处的磁晶各向异性常数相互抵消而达到最小值有关。这与图 12.3-17 的结果是一致的。

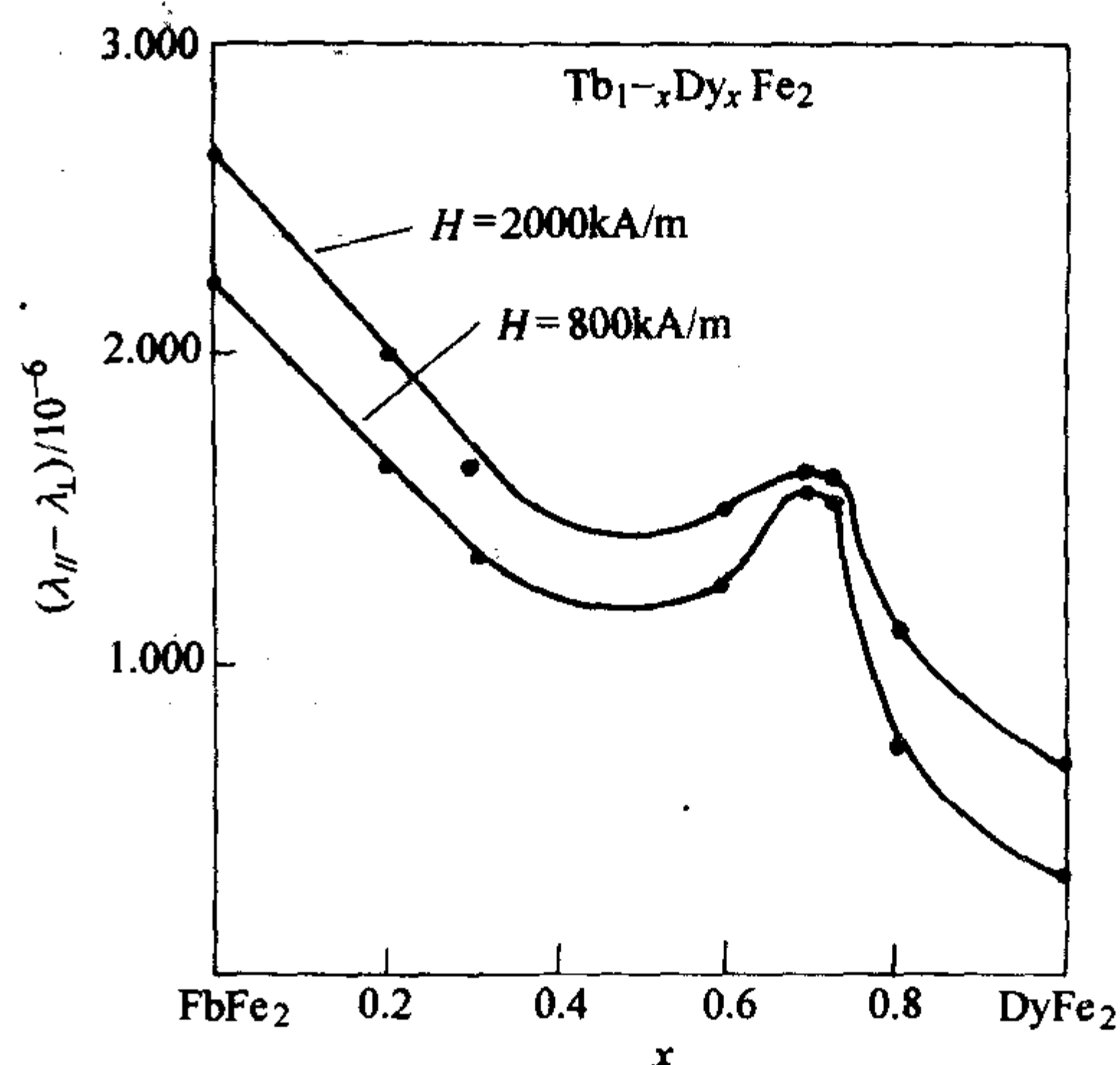


图 12.3-19  $Tb_{1-x} Dy_x Fe_2$  的室温磁致伸缩与成分的关系

## 7 $Tb_x Dy_{1-x} Fe_2$ 稀土巨磁致伸缩材料的制备与晶体生长原理

目前制备高性能 Tb-Dy-Fe 巨磁致伸缩材料有四条工艺路线, 如图 12.3-20 所示。其中工艺路线 I 是通过液体定向凝固法制造单晶或取向多晶材料。目前 90% 以上的产品都是应用这种方法来制造的。工艺路线 II 是用粉末冶金法, 通过磁场取向法来制造多晶体取向 Tb-Dy-Fe 材料。该方法所制造的 Tb-Dy-Fe 材料的性能较低, 但具有较好的力学性能。工艺路线 III 是用黏结成形的方法来制造黏结 Tb-Dy-Fe 材料。这种材料的磁致伸缩性能较低, 但电阻率高, 适合高频下的应用。工艺路线 IV 是制造 Tb-Dy-Fe 薄膜材料, 主要用于制造薄型传感器或微型机械、微型驱动器或器件。本章重点是讨论液体定向凝固法制造单晶或取向多晶的 Tb-Dy-Fe 材料的原理与技术。

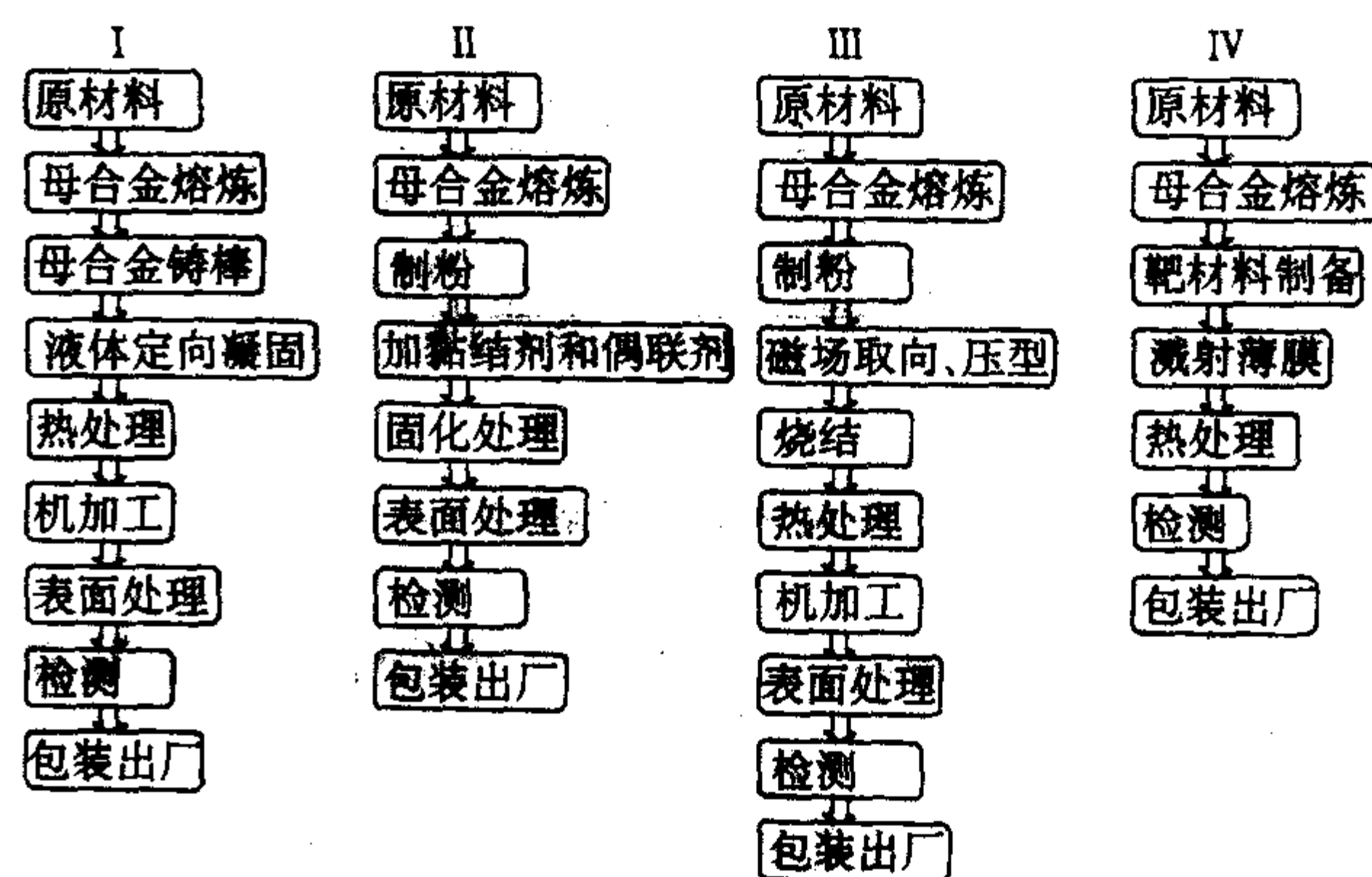


图 12.3-20 Tb-Dy-Fe 巨磁致伸缩材料的制备工艺路线

### 7.1 熔体定向凝固制造单晶或取向多晶材料的技术

目前采用熔体定向凝固法制造高性能 Tb-Dy-Fe 材料的主要方法有晶体提拉法、布里奇曼法、区熔凝固法(包括悬浮区熔法)等。下面对这些方法作简要的介绍。

#### 7.1.1 提拉法

此方法是丘克拉尔斯基 (Czochralski) 于 1918 年提出的, 因此通常也称为丘克拉尔斯基法, 简称 CM 法。该方法的原理如图 12.3-21 所示。首先将原材料放入坩埚内, 用高频感应加热法将炉料加热直至熔化并保持恒定温度。在熔池的上



方有一个可旋转和可垂直升降的拉杆，拉杆内部可通水冷却造成单方向冷却的条件。杆的下端有一个夹头，其上装有籽晶。调整拉杆的高度，使籽晶与熔体接触，以籽晶为结晶核心，使熔体定向结晶凝固生长，然后拉杆以一定速度提升。提升速度与晶体生长速度相应，以获得单晶或取向多晶材料。

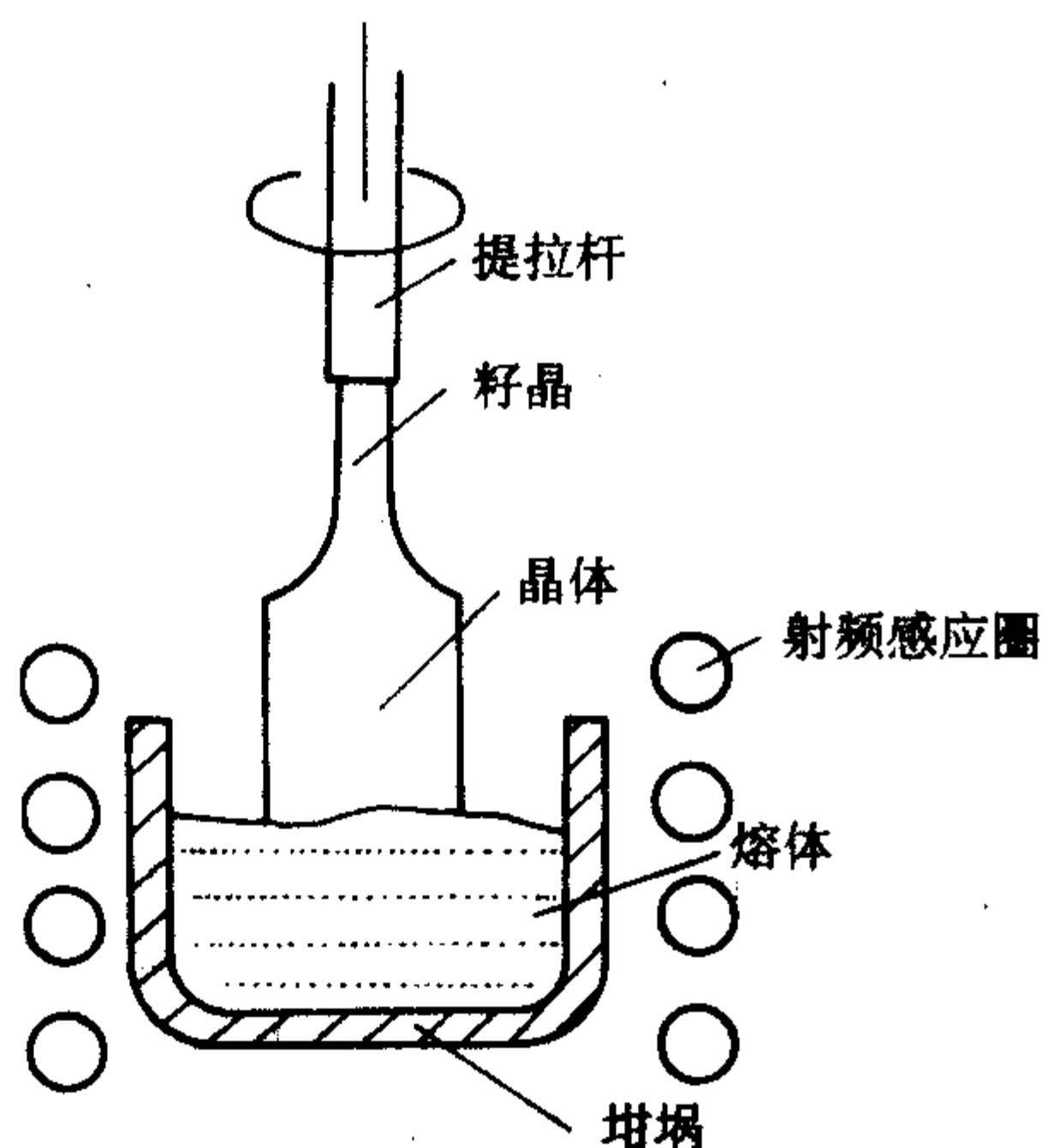


图 12.3-21 提拉法的原理图

提拉法所用坩埚材料有  $\text{Nb}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgO}_2$  等。熔体直接与坩埚接触，当熔体有化学活性元素（如稀土元素等）时，容易与坩埚反应，反应物可能进入熔体，使合金材料污染。最近发展一种新的水冷铜坩埚。当感应加热炉料后，利用电磁悬浮力使熔体浮起来，使熔体与坩埚不接触，避免了坩埚的污染。但由于熔体浮在坩埚上主，由于拉杆提升过程的不稳定性与热传导过程的扰动，使生长晶体的外形不规则，或先后凝固的晶体成分不一致。因此，此方法多用于制造研究样品，不适于工业化规模生产。

#### 7.1.2 布里奇曼法

布里奇曼 (Bridgman) 法的原理图如图 12.3-22 所示。首先将炉料或母合金装在坩埚内，用电阻加热法（如  $\text{SiC}$  棒、 $\text{Mo}$  片、电热丝等）将炉料全部熔化并保持在熔点以上，维持恒温，拉杆内部通水冷却使热流单方向流动。拉杆上端可装籽晶，也可不装。当拉杆顶端与熔体接触时，由于拉杆顶端表面温度与水温相同，而使熔体形核结晶生长。由于热流是单方向流动，造成一个单方向凝固条件，从而获得柱晶。此方法的优点是可连续生产，晶体尺寸可大可小，有利于产业化。但由于熔体是整体熔化容易引起低熔点或易挥发元素烧损，定向凝固棒轴上成分不均匀，不够致密等。

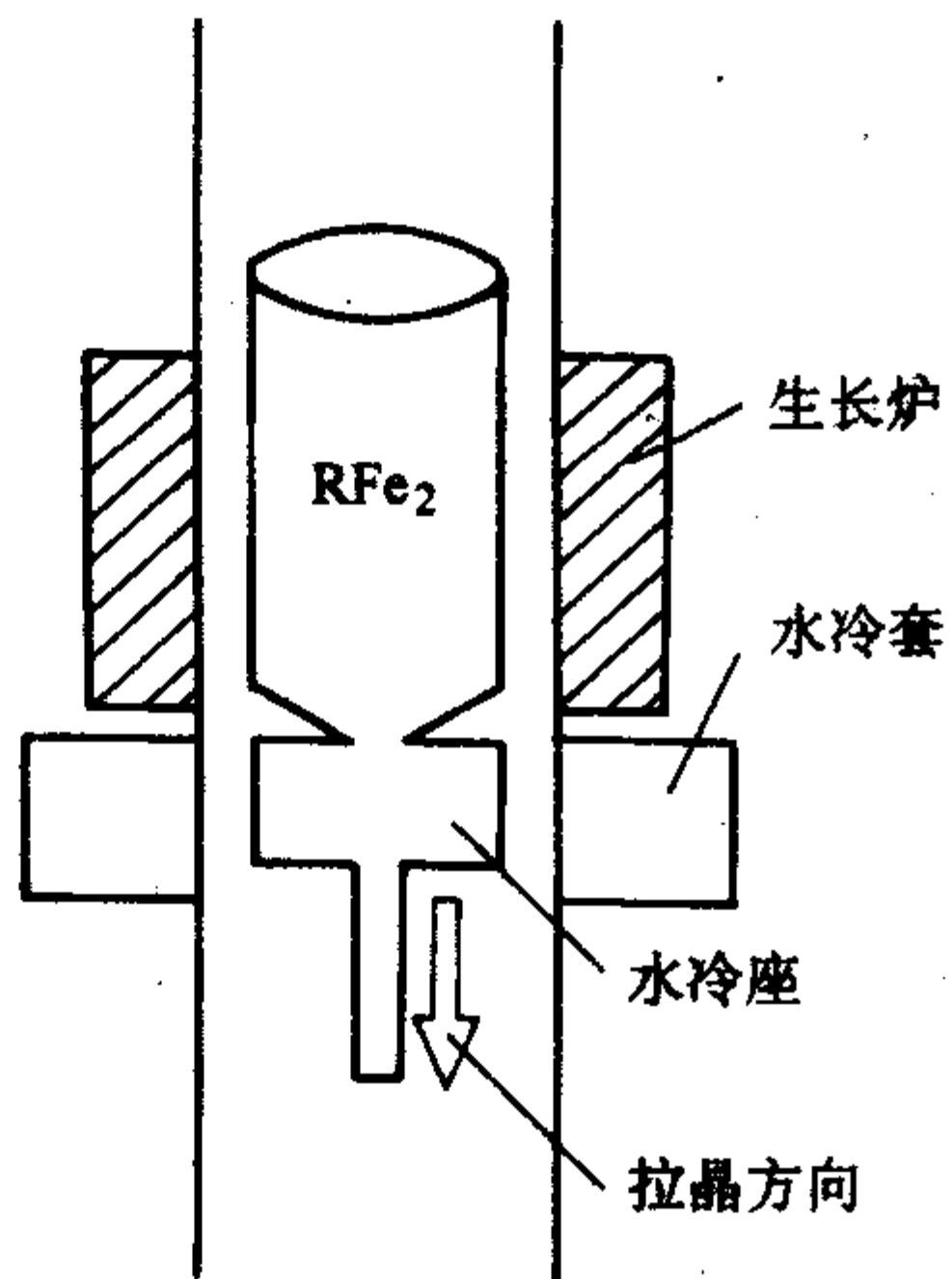


图 12.3-22 布里奇曼法的原理图

最近对布里奇曼法进行了改进，称为改进的布里奇曼法 (Modified Bridgman)，简称 MB 法。MB 法的原理如图 12.3-23 所示。它由真空感应炉、可加热的石英模管、结晶器和水冷拉杆等部件组成。感应炉内的坩埚底部小孔由热电管堵住，熔合金炉料的同时，将石英模管加热到设定温度。热电管向上拉时，均匀熔化的合金液由底部出口注入石英模管。合金液与结晶器表面接触时，由于结晶器表面温度与冷却液相同，而迅速结晶凝固。石英模管维持恒温，合金液热量沿拉杆向下单方向流动，造成单向定向结晶凝固。定向结晶凝固棒可是单根，也可以是多根棒材；可以是方棒、圆棒或管材。尺寸可大可小，直径为  $\phi 10 \sim 38 \text{ mm}$ ，长度为  $25 \sim 200 \text{ mm}$  不等。这种方法有利于产业化，但存在晶体的结晶方向不易控制、定向结晶棒不够致密、沿棒长度方向的性能不均匀等缺点。

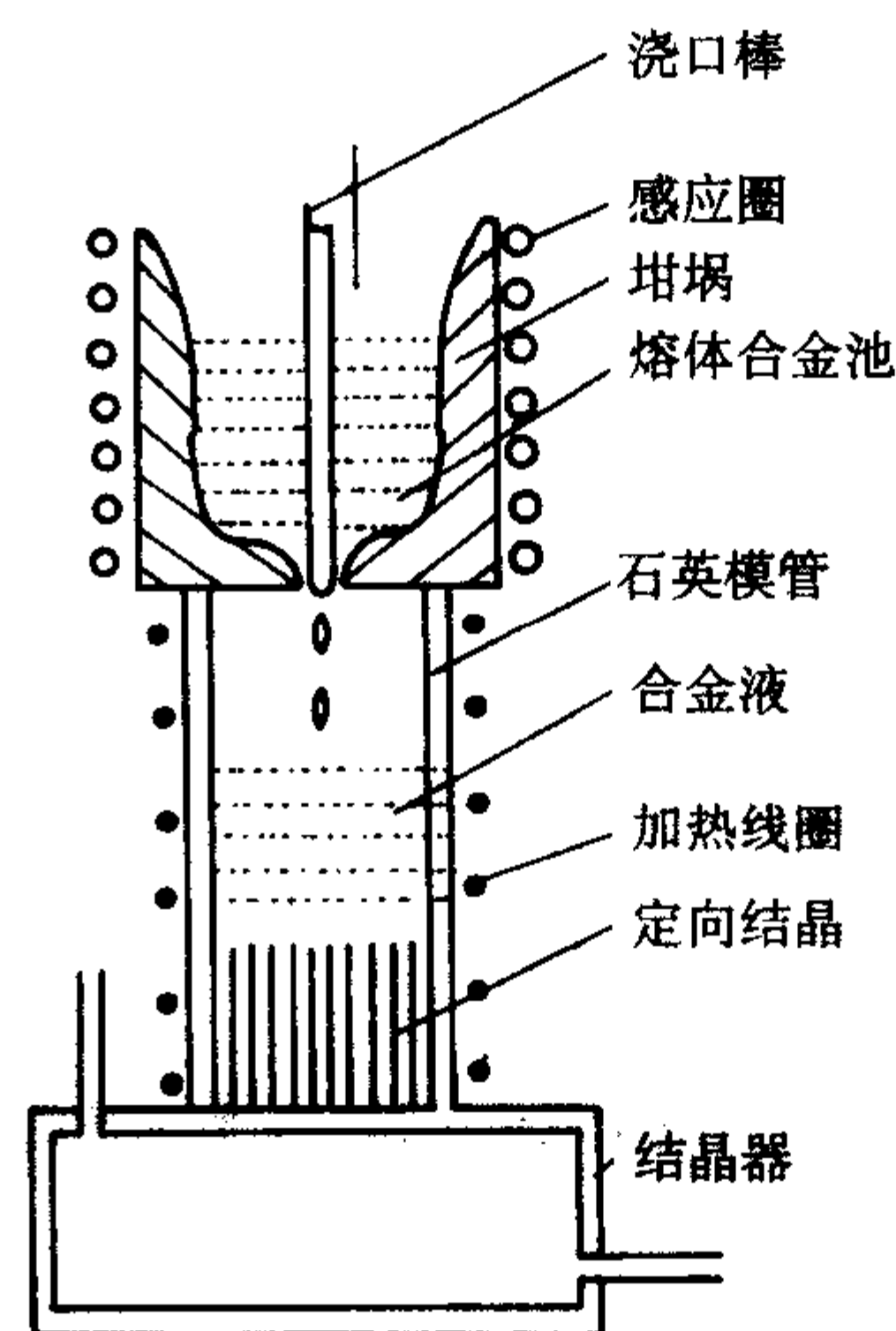


图 12.3-23 改进的布里奇曼法的原理图

#### 7.1.3 垂直悬浮区熔 (float zone melting) 法

简称 FZM 法。其原理示于图 12.3-24 中。它由熔器、感应加热和感应加热线圈移动系统、母合金棒的旋转机构组成。将预先冶炼好的母合金铸棒，置于熔器（如石英管）内，开始将盘式感应加热线圈移至母合金棒下端，接通感应电流，利用高频加热原理将母合金棒区域熔化（熔区长度一般为  $8 \sim 10 \text{ mm}$ ）。利用熔体的表面张力和感应线圈对熔体的电磁浮力，使熔区维持柱状而不下塌，也不与坩埚容器接触，以减少坩埚反应污染。使熔区向下端形成单向热流，而导致单向定向结晶凝固，从而得到柱状晶。但由于感应加热线圈对浮区产生的电磁悬浮力有限，用这种方法制备的定向凝固棒的尺寸在直径  $\phi 5 \sim 7 \text{ mm}$ ，长度  $25 \sim 200 \text{ mm}$ ，可制造小尺寸高性能的棒状产品。

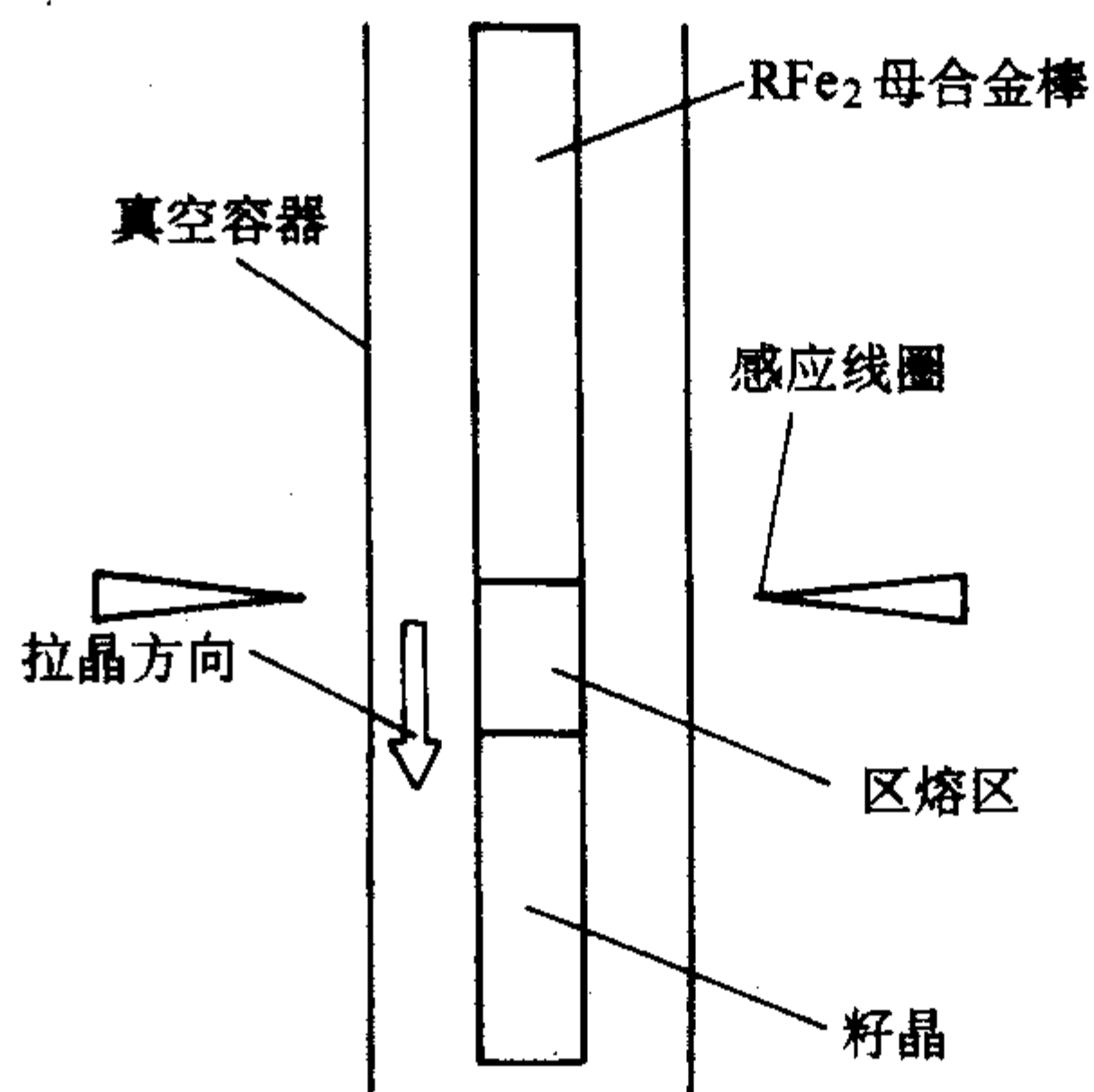


图 12.3-24 垂直悬浮区熔法的原理图



## 7.1.4 高温梯度区熔定向凝固法 (HTGZM 法)

图 12.3-25 示出了这种方法的原理图。它由真空容器、抽拉系统、冷却系统、感应加热系统组成。盘式感应加热线圈将母合金局部区域熔化，由抽拉系统将熔区下拉到 Ga-In-Sn 冷却液附近，使熔区与冷却液表面的距离很短，形成很大的温度梯度，从而得到定向凝固棒。由于熔区短，熔体与坩埚接触时间短，坩埚反应小，污染小，成分偏析小，成分均匀。定向凝固棒的直径可为  $\phi 10 \sim 60 \text{ mm}$ ，长度可为  $50 \sim 300 \text{ mm}$ 。晶体取向可通过抽拉速度来控制。取向棒沿轴向性能均匀。这种方法是由周寿增的研究小组发明的。

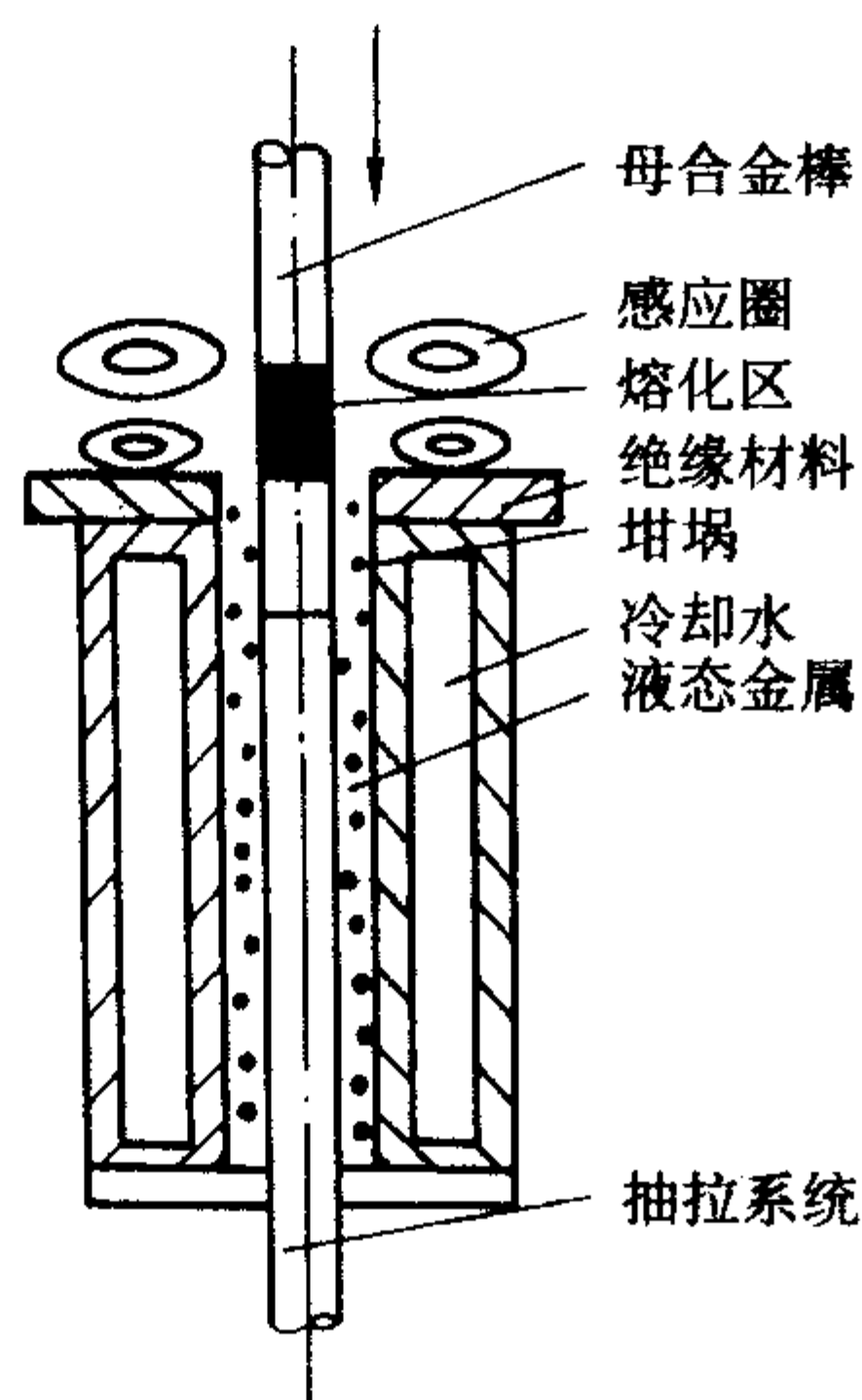


图 12.3-25 高温梯度区熔定向凝固法的原理图

## 7.2 熔体定向凝固制备轴向取向柱晶材料的原理

由图 12.3-38 可知，化学计量成分为  $\text{RFe}_2$  的化合物，以包晶反应的方式凝固，首先析出  $\text{RFe}_3$  一次晶，然后由包晶反应转化为  $\text{L} + \text{RFe}_3 \rightarrow \text{RFe}_2$ 。对于  $\text{RFe}_y$ ，当  $y = 1.85 \sim 1.95$ ，可能避免包晶反应，而从熔体直接结晶为  $\text{L} \rightarrow \text{L} + \text{RFe}_2$  (Laves 相)。但由于在  $1073 \sim 1273 \text{ K}$  存在一个 Laves 相扩展区，低于  $1053 \text{ K}$  左右合金的平衡组织以 Laves 相 ( $\text{RFe}_2$ ) + 离异共晶相为主，合金凝固温度跨度约为  $300 \text{ K}$  左右。然而对于  $\text{RFe}_{1.85 \sim 1.95}$  合金来说，其熔体定向凝固过程的结晶特征与凝固显微组织往往要由溶质组元在液相中的扩散和所造成的成分过冷，以及定向凝固速率、固-液相温度梯度、样品尺寸、样品的导热特征来决定。下面以区熔定向凝固为例来讨论定向凝固时晶体生长方式、柱状晶生长速率、固-液相界面状态来说明柱晶生长的条件。

区熔定向凝固如图 12.3-26a、12.3-26b 所示。 $ab$  为固-液相界面。图 a 中固-液相界面为平面；图 b 中固-液相界面为凹面， $T_L$  为熔区的最高温度， $h$  为感应圈中心 (温度  $T_s$ ) 与冷却液面的距离。由于冷却液 (Ga-In-Sn) 的热容量特别大，同时有水冷，可以认定冷却液的温度  $T_0$  固定不变，则区熔定向凝固的宏观温度梯度  $G = (T_L - T_0) / h$  不变。 $(T_L - T_s) / l = G_L$  称为液相内温度梯度。严格地说液相内的温度梯度  $G_L$  与宏观温度梯度  $G$  是不相同的，特别是对于固-液相界面为非平面时，图 b 便是如此。如果固-液相界面为平面，则液相内的温度梯度  $G_L$  几乎与宏观温度梯度  $G_L$  相等。为此要求样品径向热量分布均匀，从而使感应圈到  $ab$  平面间建立稳定的垂直温度梯度。

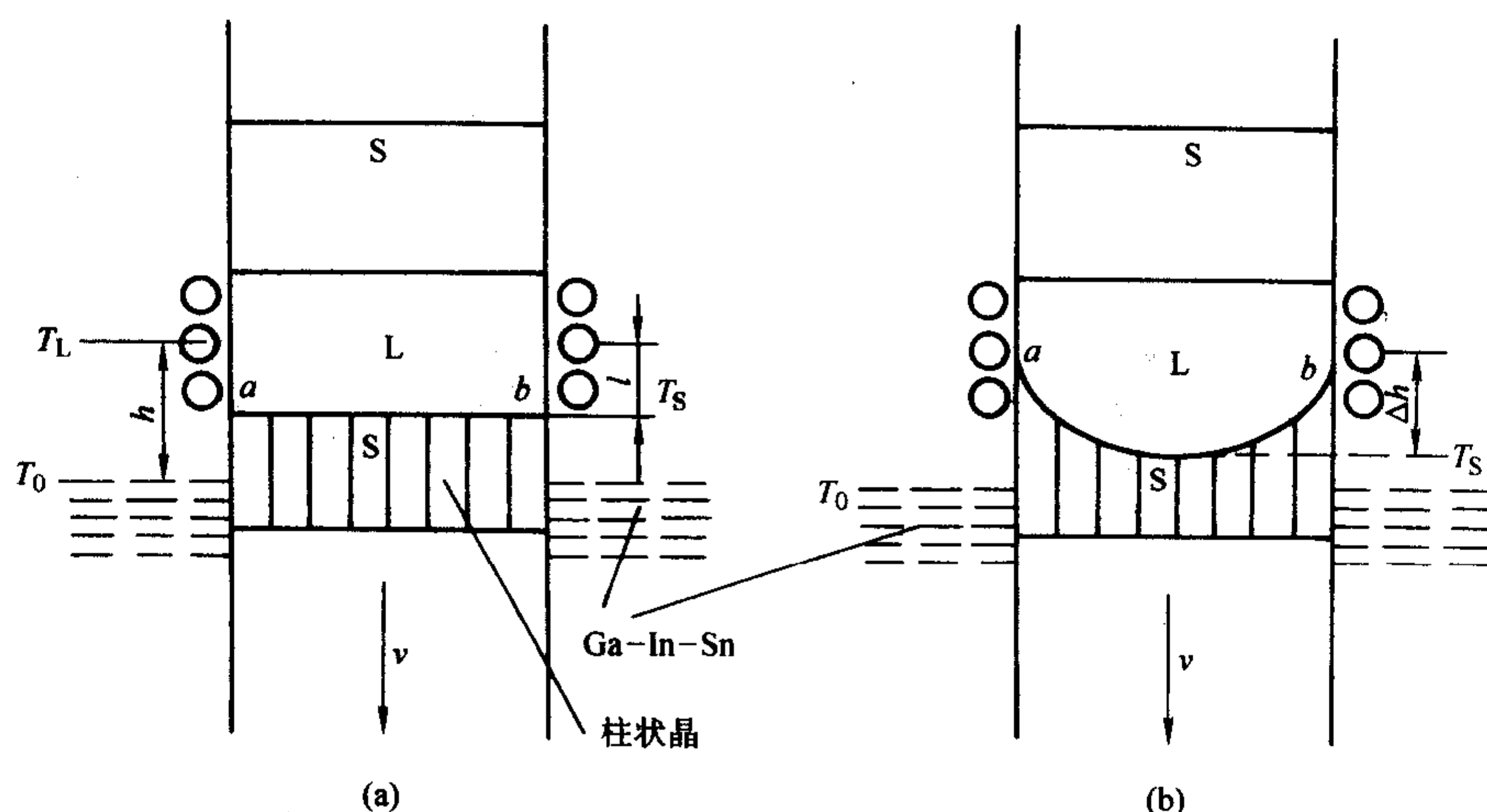


图 12.3-26 区熔定向凝固过程固液相界面状态与抽拉速度及温度梯度之间的关系

根据成分过冷的理论，可得

$$\frac{G_L}{v} \geq \frac{-mc_0(1-k)}{kD_L} \quad (12.3-25)$$

式中， $G_L$  固-液相界面处液相内的温度梯度； $v$  为凝固速度，即抽拉速度； $m$  为相图中液相线的斜率； $c_0$  为合金的成分； $k$  为液相中溶质的分配系数； $D_L$  为液相溶质的扩散系数。

当  $\frac{G_L}{v} \geq \frac{-mc_0(1-k)}{kD_L}$  时，固-液相界面处不出现成分过冷，固-液相界面的  $ab$  为平面，则晶体以平面晶方式生长。

当  $\frac{-mc_0(1-k)}{kD_L} < \frac{G_L}{v} < \frac{-mc_0(1-k)}{2D_L}$  时，晶体以胞状晶方式生长；当  $\frac{G_L}{v} < \frac{-mc_0(1-k)}{2D_L}$  时，晶体以树枝晶方式

生长。对  $\text{Th}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_{1.95}$  合金来说，可以把  $m$ 、 $c_0$ 、 $k$ 、 $D_L$  看作是固定不变的。由式 (12.3-25) 可以看出：

当  $G_L$  不变时，随  $v$  的提高，晶体的生长方式由平面晶向胞状晶再向树枝晶转变，而随  $v$  的降低，晶体的生长方式由树枝晶转变为胞状晶再转变为平面晶。

当  $v$  不变时，随  $G_L$  的提高，晶体的生长方式由树枝晶转变为胞状晶再转变为平面晶，而随  $G_L$  的降低，晶体的生长方式由平面晶向胞状晶再向树枝晶转变。

保持固-液相界面 ( $ab$ ) 为平面十分重要。如果固-液相界面为非平面，则局部的温度梯度大小和方向不同，这样会造成晶体生长方向偏离样品的轴向，造成小角度晶界和局部的显微组织疏松。通过调控  $G_L/v$  值来调整固-液相界面成为平面，这是获得理想轴向取向和无缺陷显微组织的重要



要条件。

### 7.3 Tb-Dy-Fe 区熔定向凝固时轴向择优生长方向

#### 7.3.1 [112] 轴向择优生长

Clark 等于 1986 年, Verhoven 等于 1987 年分别采用布里奇曼法和悬浮区熔技术制造  $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_{1.95}$  合金棒并系统地研究了晶体生长方式和定向凝固晶体择优生长方向。用高纯 Fe、Tb 和 Dy 作原材料, 用真空电弧炉冶炼, 避免了坩埚污染, 采用布里奇曼法制备  $\langle 112 \rangle$  轴向取向的 Tb-Dy-Fe 合金棒。把母合金液浇注在直径为  $\phi 25\text{ mm}$  的石英管中, 用 450 kHz 的高频电流感应加热, 晶体生长速度为  $56 \sim 71\text{ }\mu\text{m/s}$ 。此外, 还用悬浮区熔法制造  $\langle 112 \rangle$  轴向取向样品, 用相同原材料, 将母合金棒装入直径为  $\phi 25\text{ mm}$ , 长度为 150 mm 的石英管中, 用单匝盘式感应线圈通以 450 kHz 的高频电流使母合金棒区域熔化 (熔区长为  $8 \sim 10\text{ mm}$ )。感应线圈以  $7.1 \sim 141\text{ }\mu\text{m/s}$  的速度移动 (即晶体生长速度)。没有测定液相内温度梯度  $G_L$ 。采用光学显微镜和 SEM 观察其显微组织及孪晶界 [浸蚀液采用 Vilella 浸蚀液: 95 ml 甲醇 + 5 ml 盐酸 + 1 g 苦味酸 (peccic)]。为了观察孪晶界, 先电解抛光, 抛光液为 6% 高氯酸 + 甲醇, 然后浸蚀。浸蚀剂为: 95 ml 甲醇 + 5 ml 盐酸 + 5 g 苦味酸。观察结果表明用上述两种方法制造的  $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_{1.95}$  合金棒均生长成柱状晶。晶体的择优生长方向是  $\langle 112 \rangle$ 。每一个柱状晶均以树枝状方式生长, 如图 12.3-27b 所示。样品的顶部可观察到树枝晶, 其前端为  $[112]$  方向, 与定向凝固样品轴向偏约  $5^\circ \sim 10^\circ$ , 树枝晶呈偏平状, 像是树枝状板。板面与晶体  $\{111\}$  面平行。在两个平行的偏平状树枝间存在离异共晶稀土相。在偏平状树枝内有  $\{111\}$  孪晶, 如图 12.3-27a 和 b 所示。

#### 7.3.2 $[110]$ 轴向择优生长

周寿增的研究小组用高纯原材料, 将成分为  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{1.95}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Al}, \text{Ti}, \text{B}; x = 0.01 \sim 0.03$ ) 的合金用高频真空感应炉冶炼, 并铸成  $\phi (10 \sim 60) \times (150 \sim 250)\text{ mm}$  棒, 用温度梯度为  $G_L = 400 \times 1000\text{ K/cm}$  的区熔定向凝固炉, 生长速度为  $v = 1, 4, 8, 12, 20, 30\text{ mm/min}$ , 得到  $\phi (10 \sim 60) \times (100 \times 200)\text{ mm}$  的定向凝固棒。经  $1223 \sim 1323\text{ K}$

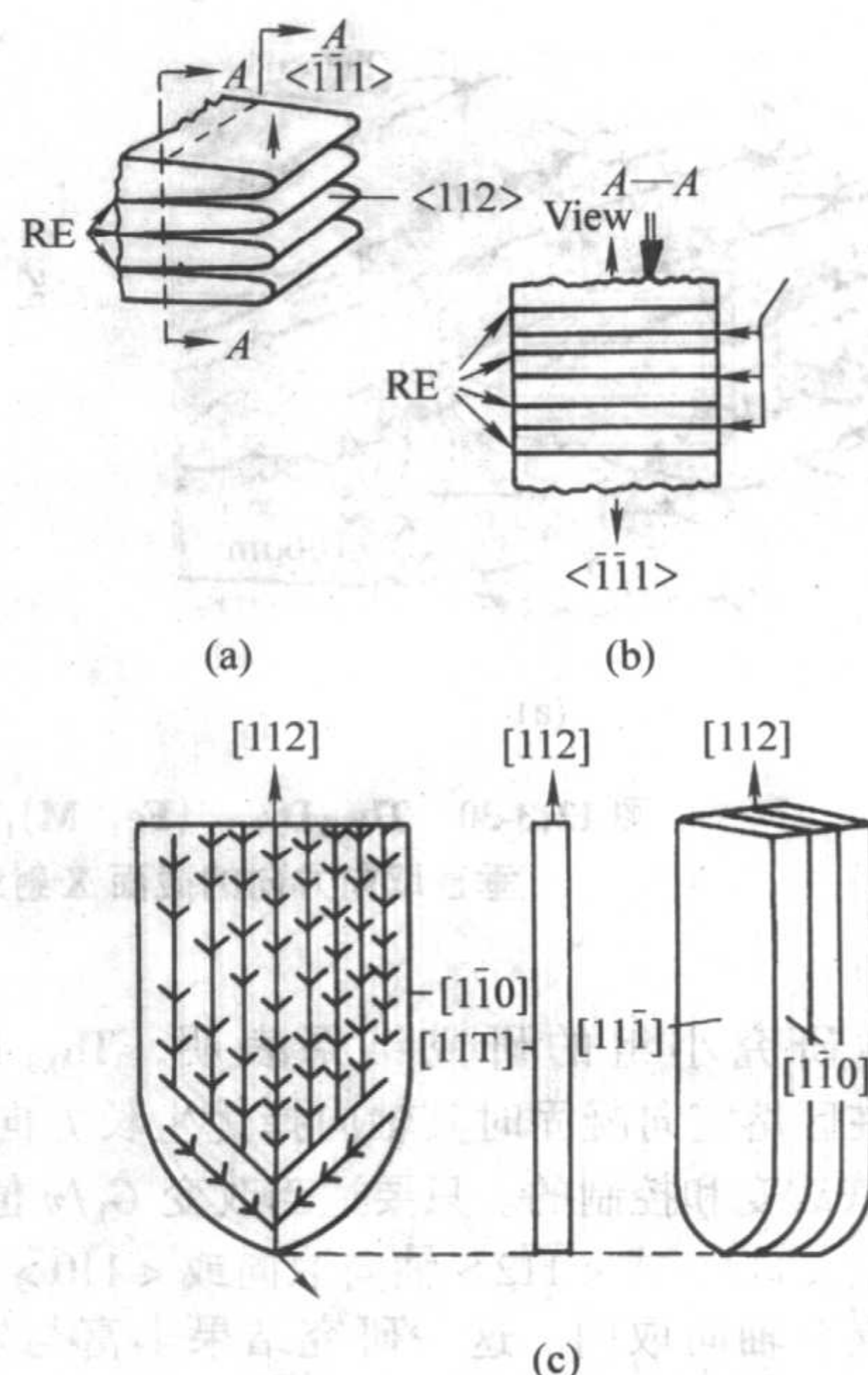


图 12.3-27 悬浮区熔定向凝固时  $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_{1.95}$  合金的晶体生长方式及孪晶界示意图 (a) 和 (b),  $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_{1.95}$  合金定向凝固时的片状树枝晶生长方式 (c)

的真空热处理  $4 \sim 6\text{ h}$ , 在距底端  $40\text{ mm}$  处切取  $\phi 10 \times 3\text{ mm}$  样品作 x 射线衍射分析, 确定其晶体取向; 用 Vilella 浸蚀剂浸蚀后观察其金相显微组织。

实验结果表明, 当  $G_L = 700\text{ K/cm}$ ,  $v = 4\text{ mm/min}$  时, 定向凝固组织如图 12.3-28a、b 所示, 它有柱状晶的特征, x 射线衍射分析表明为  $[110]$  轴向取向 (见 c)。当  $G_L = 700\text{ K/cm}$ ,  $v = 12\text{ mm/min}$  时, 柱状组织如图 12.3-29a、b, x 射线衍射分析表明为  $[112]$  轴向取向 (见图 12.3-28c)。当  $G_L = 400\text{ K/cm}$ ,  $v = 12\text{ mm/min}$  时, 定向凝固组织如图 12.3-30a 所示, 此时是  $\langle 110 \rangle + \langle 113 \rangle + \langle 112 \rangle$  混合轴向取向 (见图 12.3-28b), 但适当调整  $v$  后, 可获得  $\langle 113 \rangle$  轴向取向 (见 12.3-28c)。

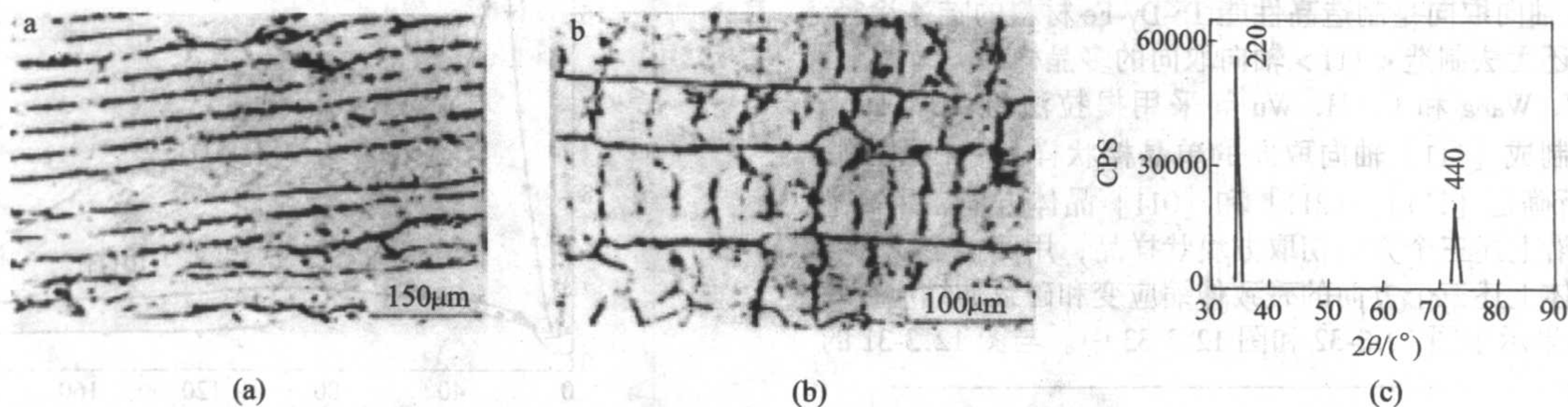


图 12.3-28  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{Fe}, \text{M})_{1.95}$  合金在  $G_L = 700\text{ K/cm}$ ,  $v = 4\text{ mm/min}$  时的定向凝固组织 (a)、(b) 及垂直取向方向的截面 X 射线衍射谱 (c)

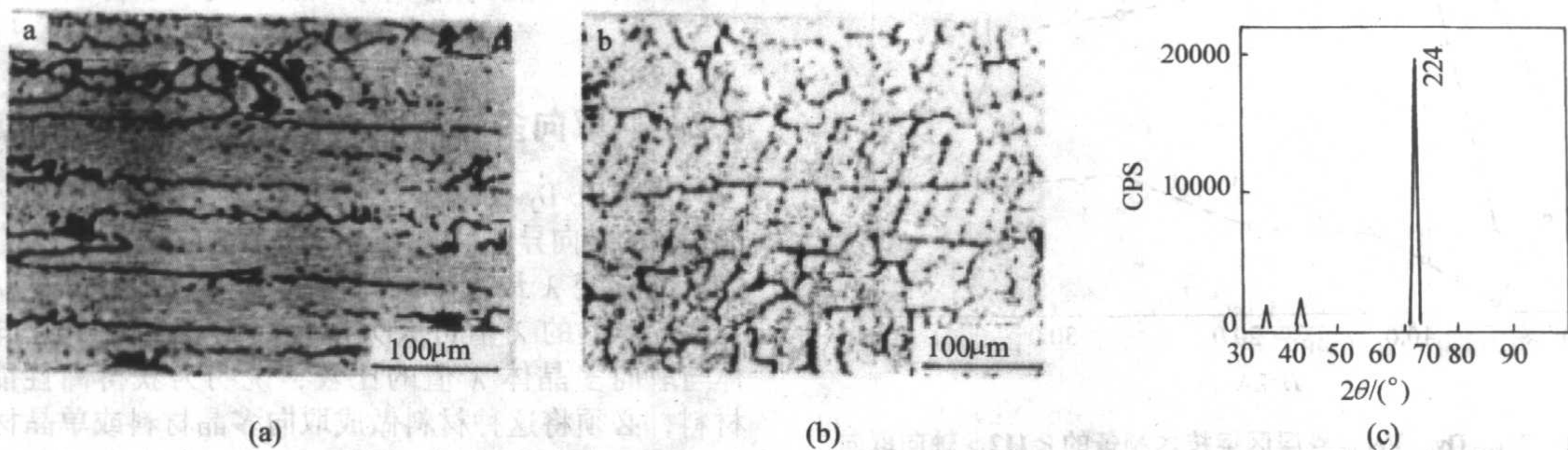


图 12.3-29  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{Fe}, \text{M})_{1.95}$  合金在  $G_L = 700\text{ K/cm}$ ,  $v = 12\text{ mm/min}$  时的定向凝固组织 (a)、(b) 及垂直取向方向的截面 X 射线衍射谱 (c)



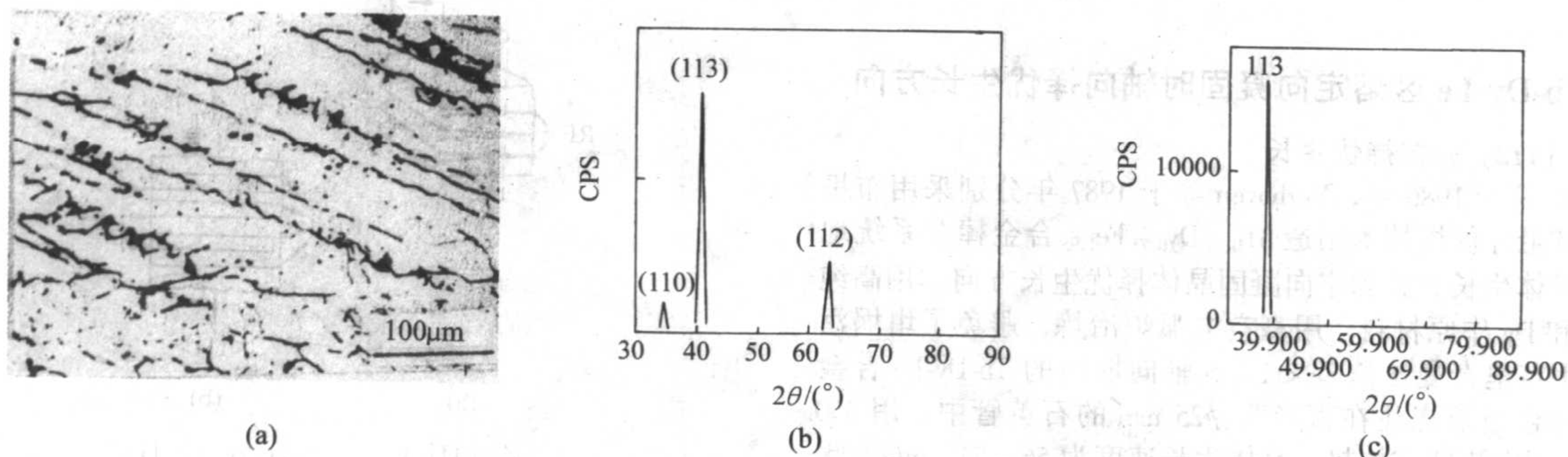


图 12.3-30  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{Fe}, \text{M})_{1.95}$  合金在  $G_L = 400 \text{ K/cm}$ ,  $v = 12 \text{ mm/min}$  时的定向凝固组织 a  
垂直取向方向的截面 X 射线衍射谱 b:  $\langle 110 \rangle + \langle 113 \rangle + \langle 112 \rangle$  混合轴向取向  
c:  $\langle 113 \rangle$  轴向取向

周寿增研究小组的研究结果表明,  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{Fe}, \text{M})_{1.95}$  合金在区熔定向凝固时其轴向择优生长方向可通过调整  $G_L/v$  值来改变和控制的。只要适当改变  $G_L/v$  值, 就可获得  $\langle 110 \rangle$  或  $\langle 113 \rangle$  或  $\langle 112 \rangle$  轴向取向或  $\langle 110 \rangle + \langle 113 \rangle + \langle 112 \rangle$  混合轴向取向。这一研究结果丰富与发展了 Tb-Dy-Fe 合金定向凝固与晶体生长的理论与技术。

## 8 Tb-Dy-Fe 合金的晶体定向凝固晶体轴向取向与商品巨磁致伸缩材料

### 8.1 Tb-Dy-Fe 合金晶体磁致伸缩应变的各向异性

Teter 和 Clark 等将  $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_{1.95}$  ( $x = 0.27, 0.30$ ) 用悬浮区熔技术制造出圆棒状样品, 然后用高速金刚石锯切成  $7.28 \text{ mm} \times 7.28 \text{ mm} \times 55.9 \text{ mm}$  的块状样品,  $[11\bar{2}]$  沿样品长度方向, 而  $[11\bar{1}]$  和  $[1\bar{1}0]$  分别沿两个相互垂直的  $7.28 \text{ mm}$  方向。在三个面上各贴 4 片应变片, 用标准的四接点应变仪法测量三个方向的磁致伸缩应变。所得的结果示于图 12.3-31 中。可见预压应力为  $\sigma > 6 \text{ MPa}$  时,  $[11\bar{1}]$  方向的磁致伸缩应变值最高, 其次是  $[11\bar{2}]$ 、 $[1\bar{1}0]$  方向的磁致伸缩应变最低。根据这一实验结果, Teter 和 Clark 等人认为, 制造  $\langle 112 \rangle$  轴向取向是制造高性能 Tb-Dy-Fe 材料的唯一途径, 因为至今还无法制造  $\langle 111 \rangle$  轴向取向的多晶样品。

B. W. Wang 和 G. H. Wu 等采用提拉法将  $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_{1.95}$  合金制成  $[11\bar{1}]$  轴向取向的单晶棒状样品, 根据 Laue x 射线分析确定  $[11\bar{1}]$ 、 $[2\bar{1}1]$  和  $[011]$  晶体方向, 用高速金刚石锯沿上述三个方向切取方块状样品, 用四接点应变仪测量单晶体上述三个方向的磁致伸缩应变和磁致伸缩应变率  $d_{33}$ , 其结果示于图 12.3-32 和图 12.3-33 中。与图 12.3-31 的

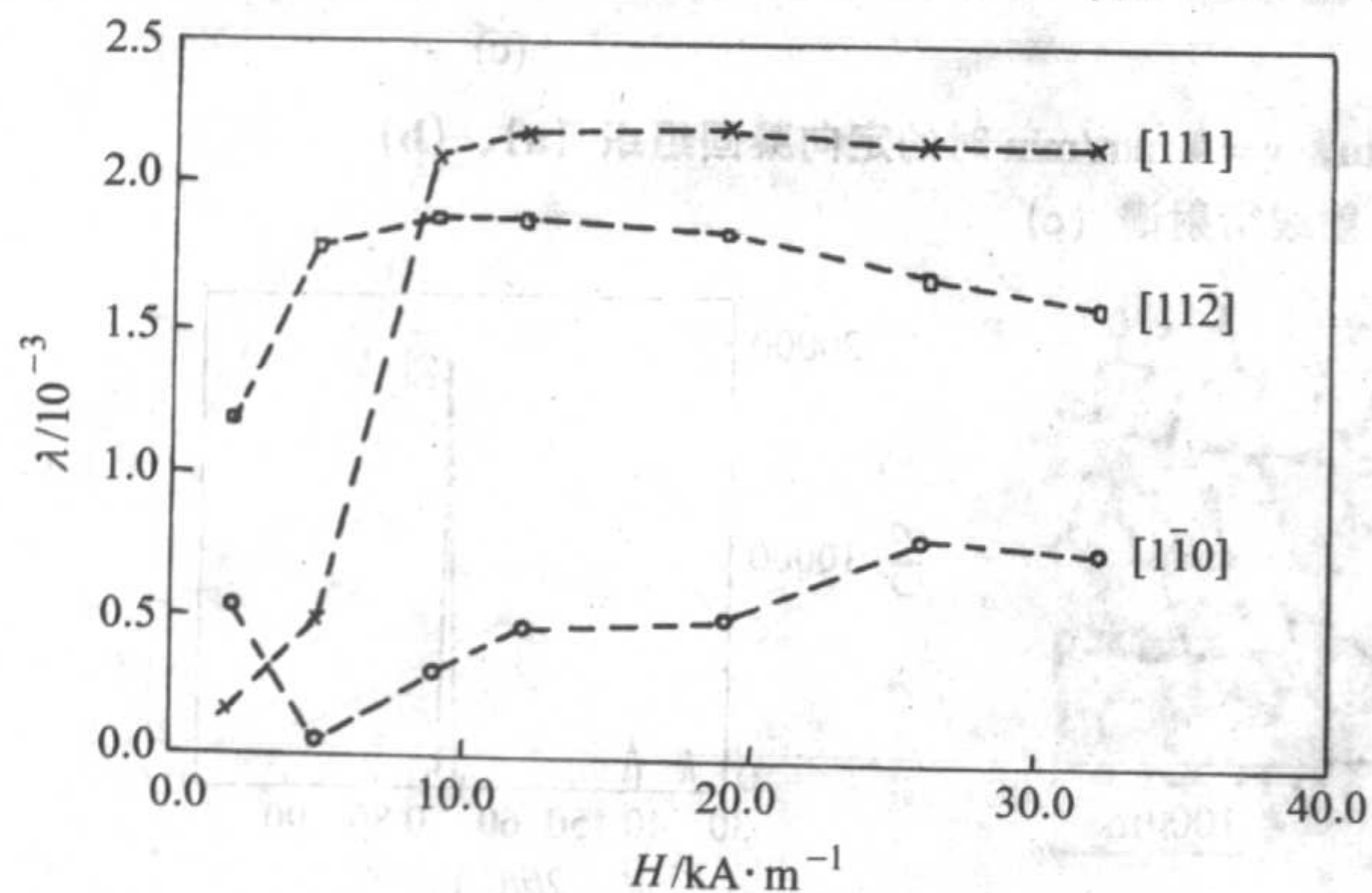


图 12.3-31  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}$  悬浮区熔技术制备的  $\langle 112 \rangle$  轴向取向样品在  $60 \text{ kA/m}$  磁场和不同预压应力下沿  $[11\bar{2}]$ 、 $[11\bar{1}]$ 、 $[1\bar{1}0]$  三个方向测得的磁致伸缩应变

结果一致, 沿  $[11\bar{1}]$  方向有最大的  $\lambda$  值,  $[2\bar{1}1]$  方向次之,  $[011]$  方向最低。而  $[11\bar{1}]$ 、 $[2\bar{1}1]$  和  $[011]$  三个方向的磁致伸缩应变的变化率 ( $d_{33}$  常数) 分别为 19, 8, 3  $\text{nm/A}$ 。B. W. Wang 等的结果与 TeTer 等的结果是一致的。

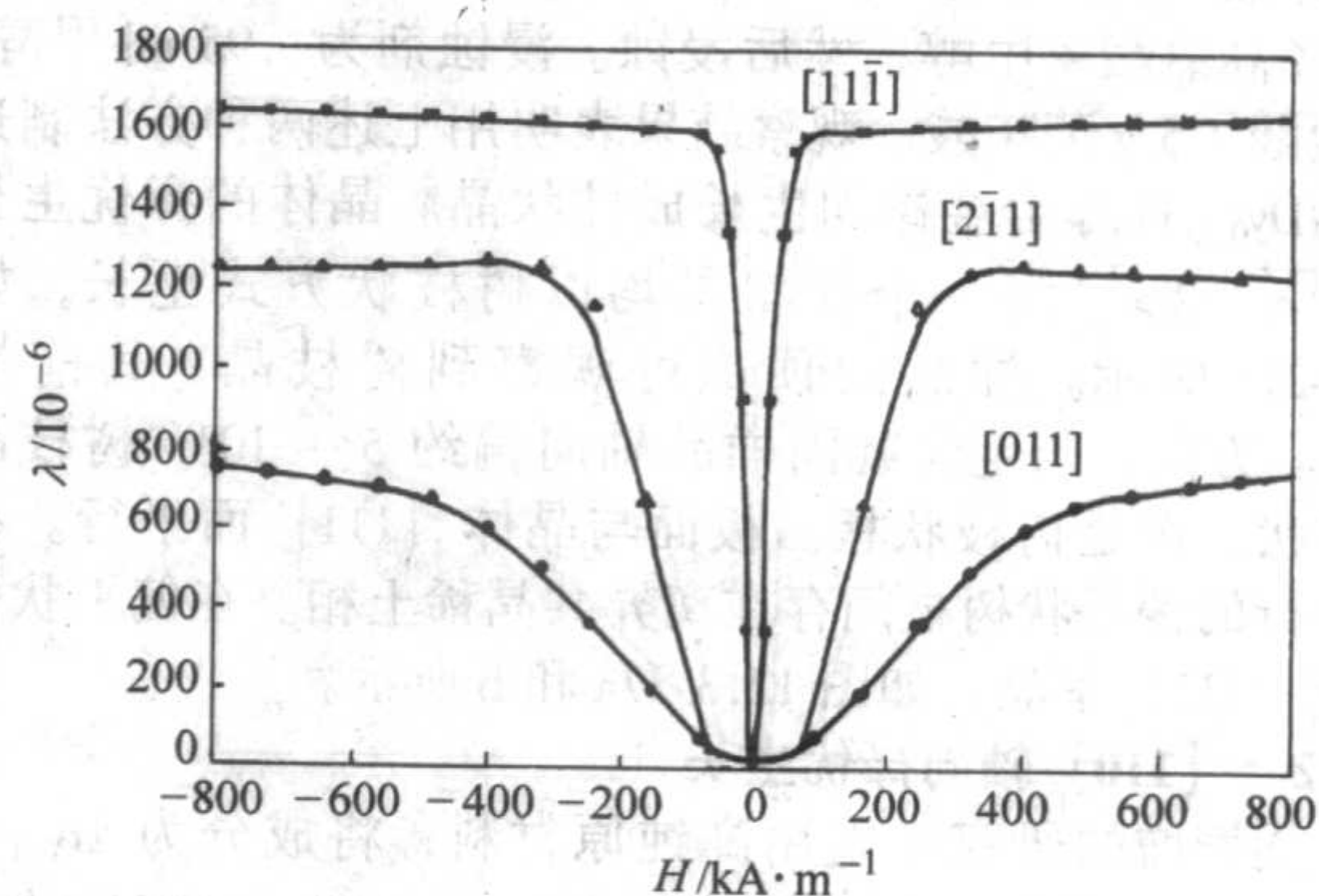


图 12.3-32  $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_{1.95}$  单晶体沿  $[11\bar{1}]$ 、 $[2\bar{1}1]$  和  $[011]$  的磁致伸缩应变曲线

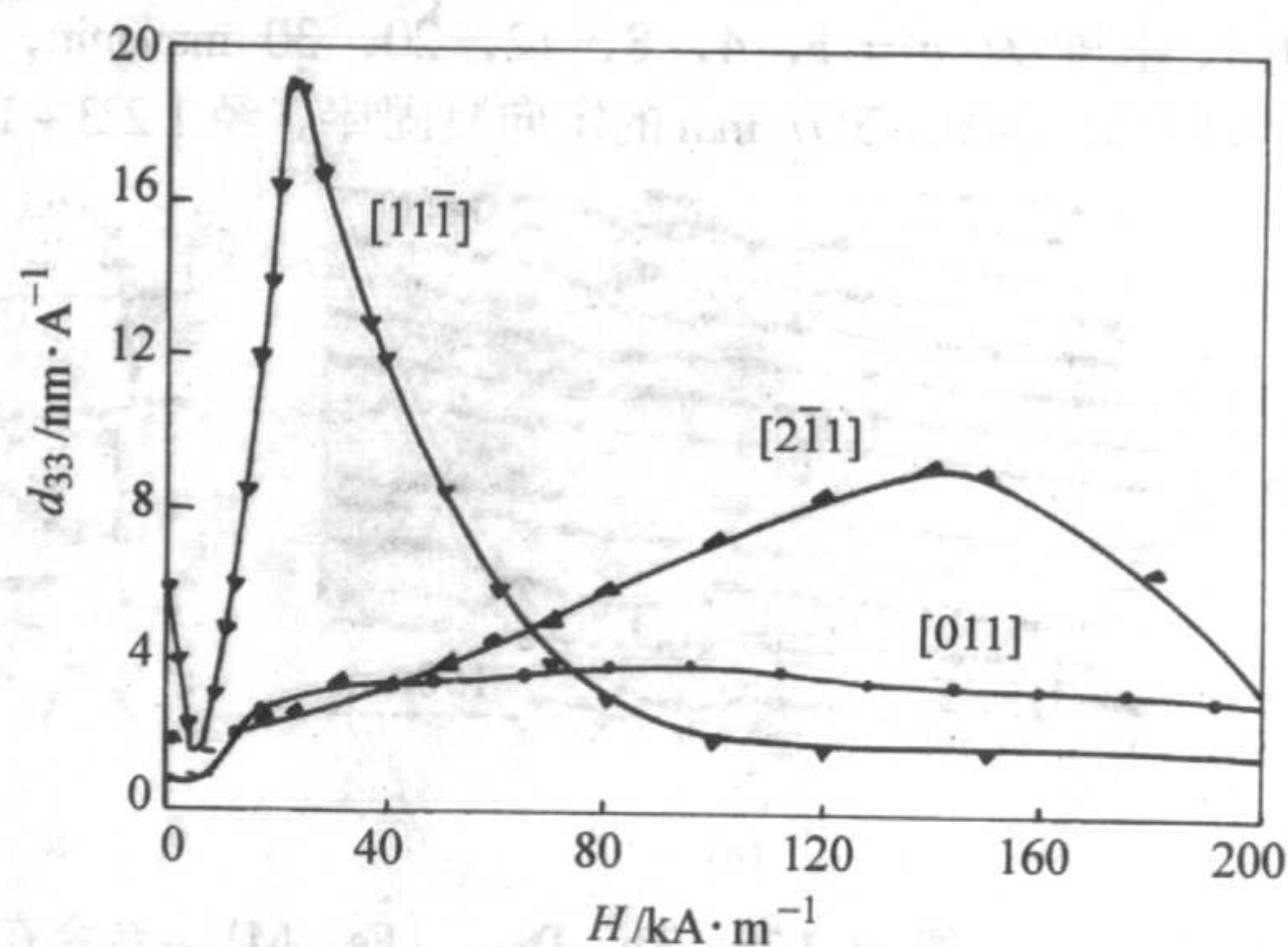


图 12.3-33  $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_{1.95}$  单晶体沿  $[11\bar{1}]$ 、 $[2\bar{1}1]$  和  $[011]$  的磁致伸缩应变的变化率 ( $d_{33}$ )

### 8.2 非取向多晶与取向多晶体的磁致伸缩应变

由于 Tb-Dy-Fe 合金 Laves 相化合物单晶体的磁致伸缩应变有很大的各向异性,  $\langle 111 \rangle$  轴向上的应变  $\lambda$  最高,  $\langle 100 \rangle$  轴向上的应变  $\lambda$  最低。因此非取向多晶的样品的  $\lambda$  值很低, 而取向样品的  $\lambda$  值可大大地提高。表 12.3-9 是非取向多晶体与取向多晶体  $\lambda$  值的比较, 说明为获得高性能 Tb-Dy-Fe 材料, 必须将这种材料做成取向多晶材料或单晶材料。从材料商品的价格与性能比来考虑, 单晶制备成本较高。取向多晶材料是这种材料的产业化方向。这种材料的应用多数是



圆棒或方棒状或圆筒状。那么应使晶体的哪个方向沿棒状样品的轴向？这要决定于两个因素：①哪一个晶体方向的磁致伸缩性能最好？②晶体生长的择优生长方向是什么方向？本节将论述哪一个晶体方向的磁致伸缩性能最好，下一节讨论晶体的择优生长方向。

表 12.3-9 Tb-Dy-Fe 非取向多晶体与取向多晶体合金在 53 kA/m 磁场和 8.3 MPa 预应力下的磁致伸缩应变

| 材料   | 晶体取向状态 | $\lambda/10^{-6}$ |
|--|--------|-------------------|
| TbFe <sub>2</sub>  | 非取向    | 210               |
| Tb <sub>0.27</sub> Dy <sub>0.73</sub> Fe <sub>2</sub>                    | 非取向    | 500               |
| Tb <sub>0.27</sub> Dy <sub>0.73</sub> Fe <sub>1.9</sub>                  | 取向     | 1 200             |
| Tb <sub>0.27</sub> Dy <sub>0.73</sub> Fe <sub>1.95</sub>                 | 取向     | 1 130             |
| Tb <sub>0.26</sub> Dy <sub>0.53</sub> Ho <sub>0.21</sub> Fe <sub>2</sub> | 非取向    | 560               |

### 8.3 Tb-Dy-Fe 合金的 [112] 轴向取向的磁致伸缩应变 $\lambda_{112}$

上一节已介绍从  $\langle 111 \rangle$  或  $\langle 112 \rangle$  轴向取向的单晶体中切取沿  $\langle 112 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$  和  $\langle 110 \rangle$  方向的六面体样品，并沿三个方向测量出的  $\lambda_{112}$ 、 $\lambda_{111}$ 、 $\lambda_{110}$  结果，证明  $\lambda_{111} > \lambda_{112} > \lambda_{110}$ 。另外前面已经指出，Tb<sub>0.27-0.35</sub>Dy<sub>0.73-0.65</sub>Fe<sub>1.9-1.95</sub> 合金在定向凝固晶体轴向既可是  $\langle 112 \rangle$ ，也可是  $\langle 110 \rangle$  或  $\langle 113 \rangle$ 。那么  $\langle 112 \rangle$  和  $\langle 110 \rangle$  轴向取向的材料磁致伸缩应变值该如何？

Teter 和 Clark 等从理论与实验两个方面系统地研究了 Tb<sub>0.27</sub>Dy<sub>0.73</sub>Fe<sub>1.95</sub> 单晶体 (Laves 相立方晶体) 的主轴与非主轴方向的磁致伸缩应变值，他们假定磁化强度在 (110) 面内变化，则由 12.3-1 式可得

$$\lambda_{\perp//} = \frac{3}{4} \lambda_{100} (1 - 5 \cos^2 \theta + 6 \cos^4 \theta) + \frac{4}{3} \lambda_{111} (1 - 5 \cos^2 \theta - 6 \cos^4 \theta) \quad (12.3-26)$$

式中， $\lambda_{\perp//}$  代表磁化强度从垂直的方向转到平行测量方向时的磁致伸缩应变； $\theta$  为测量方向与 [001] 方向的夹角。

可见当  $\theta = 0$  时，即测量方向沿 [001] 方向时， $\lambda_{\perp//} = \frac{3}{2} \lambda_{100}$ ；当测量方向沿 [111] 方向时， $\theta = 54.7^\circ$ ，则  $\lambda_{\perp//} = \frac{3}{2} \lambda_{111}$ ；当测量方向沿 [112] 方向时， $\theta = 35.3^\circ$ ，则  $\lambda_{\perp//} = \frac{1}{4} \lambda_{100} + \frac{5}{3} \lambda_{111}$ 。所有的  $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 112 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$  方向的磁致伸缩应变值的计算结果，和在不同磁场下实际测量的结果列于表 12.3-10。可见  $\langle 111 \rangle$  晶轴磁致伸缩应变的理论值与实验值都是最高的，其次是  $\langle 112 \rangle$  轴向的磁致伸缩应变。实验还发现磁致伸缩棒在压应力作用时，在低场下，180°畴壁运动对磁致伸缩没有贡献，只有非 180°畴壁位移和磁矩转

动对磁致伸缩应变才有贡献。这样就可能出现，当测量磁场沿  $\langle 112 \rangle$  晶轴，最大磁致伸缩应变不是发生在  $\langle 112 \rangle$  方向上，而是发生在与  $\langle 112 \rangle$  偏离一定角度（如  $14.75^\circ$ ）的方向上。

表 12.3-10 Tb<sub>0.27</sub>Dy<sub>0.73</sub>Fe<sub>1.95</sub> 单晶体的磁致伸缩应变

| 测量方向 | 与晶体生长方向 [112] 的角度 (°) | 磁致伸缩理论值                             | 实测 $\lambda_s/10^{-6}$ |            |            |
|------|-----------------------|-------------------------------------|------------------------|------------|------------|
|      |                       |                                     | 800 kA/m               | 1 200 kA/m | 1 600 kA/m |
| 111  | 19.5                  | $\frac{3}{2} \lambda_{111}$         | 2 250                  | 2 280      | 2 280      |
| 111  | 61.8                  | $\frac{3}{2} \lambda_{111}$         | 2 320                  | 2 330      | 2 380      |
| 111  | 61.8                  | $\frac{3}{2} \lambda_{111}$         | 2 260                  | 2 290      | 2 330      |
| 111  | 90                    | $\frac{3}{2} \lambda_{111}$         | 2 270                  | 2 300      | 2 330      |
| 112  | 0                     | $\frac{\sqrt{33}}{4} \lambda_{111}$ | 2 150                  | 2 200      | 2 210      |
| 112  | 48.2                  | $\frac{\sqrt{33}}{4} \lambda_{111}$ | 2 250                  | 2 300      | 2 310      |
| 112  | 48.2                  | $\frac{\sqrt{33}}{4} \lambda_{111}$ | 2 000                  | 2 240      | 2 280      |
| 112  | 70.5                  | $\frac{3}{2} \lambda_{111}$         | 2 250                  | 2 280      | 2 330      |
| 110  | 54.5                  | $\frac{3}{2} \lambda_{111}$         | 2 070                  | 2 070      | 2 110      |
| 110  | 90                    | $\frac{3}{2} \lambda_{111}$         | 1 970                  | 1 980      | 1 990      |
| 001  | 35.5                  | $\frac{3}{2} \lambda_{110}$         | 154                    | 141        | 135        |

表 12.3-10 还表明，虽然 Tb<sub>0.27</sub>Dy<sub>0.73</sub>Fe<sub>1.95</sub> 单晶体的  $\langle 112 \rangle$  与  $\langle 111 \rangle$  晶轴成  $19.5^\circ$ ，但在  $\langle 112 \rangle$  晶轴上仍然有与  $\langle 111 \rangle$  相比拟的  $\lambda$  值。表 12.3-9 和表 12.3-10 还表明，[110] 晶向应变值的实验值远低于 [111] 和 [112] 晶向的实验值。

### 8.4 Tb-Dy-Fe 合金的 [110] 轴向取向的磁致伸缩应变 $\lambda_{110}$

周寿增研究小组采用高温梯度 ( $G_L = 100 \sim 600$  K/cm) 和晶体生长速度  $v = 0.1 \sim 20$  mm/min 的区熔定向凝固法，将 Tb<sub>0.31</sub>Dy<sub>0.69</sub>(Fe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>1.95</sub> (M = Al, B, Cr, Mn;  $x = 0.01$ ) 制备成  $\langle 110 \rangle$  轴向取向的圆棒样品，尺寸为直径  $\phi 10 \sim 50$  mm，长度 150 ~ 200 mm。样品经 1 173 ~ 1 353 K 热处理 3 ~ 24 h，快冷。

垂直取向轴截面上的 X 射线衍射谱如图 12.3-34 所示。它表明样品的底部几乎全部是  $\langle 110 \rangle$  轴向取向。样品上部也大部分是  $\langle 110 \rangle$  轴向取向，但存在少量的  $\langle 113 \rangle$  取向。

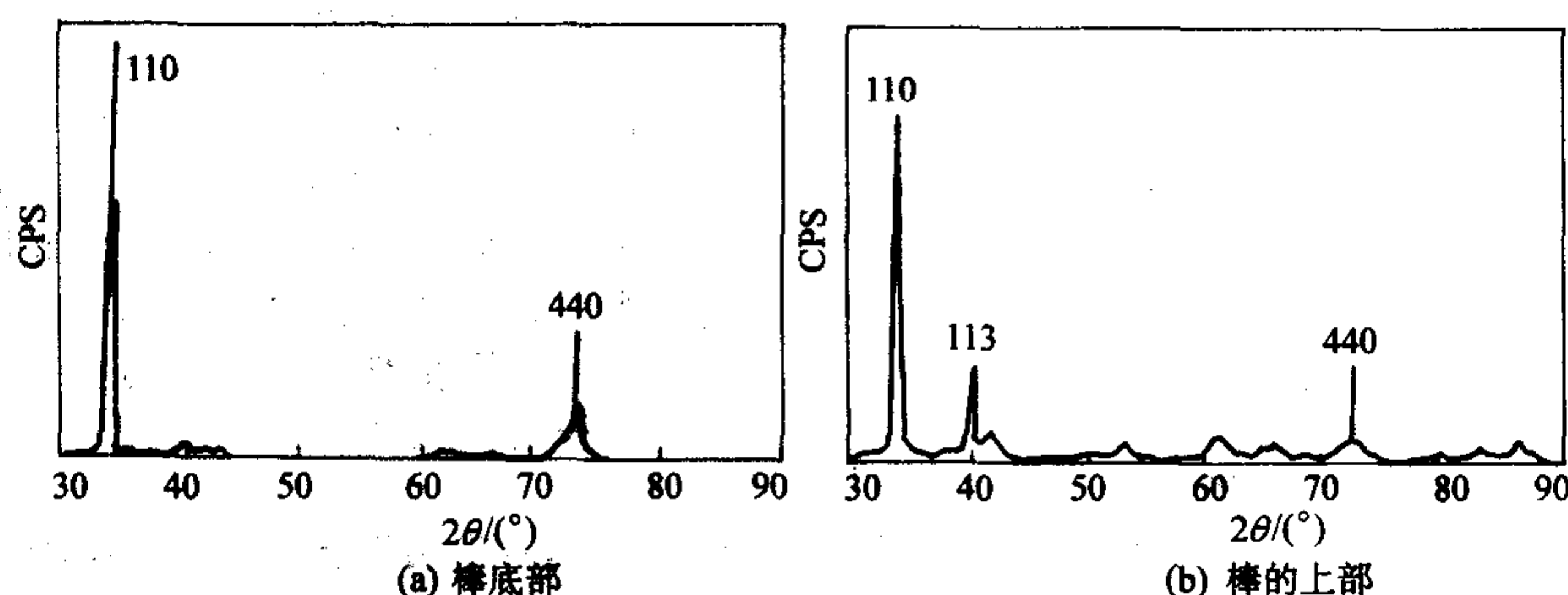


图 12.3-34 Tb<sub>0.31</sub>Dy<sub>0.69</sub>(Fe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>1.95</sub> 区熔定向凝固棒沿垂直取向截面的 X 射线衍射谱



沿样品的取向轴方向测量的磁致伸缩应变值示于图 12.3-35 中。为了便于比较,表 12.3-11 列出不同轴向取向样品在不同磁场下的预压应力下的取向轴方向的磁致伸缩应变。正如表 12.3-11 所示,对于  $\langle 110 \rangle$  轴向取向的样品,在 40 kA/m 和 0, 5, 10 MPa 预压应力下的  $\lambda$  值达到  $950 \times 10^{-6}$ ,  $1300 \times 10^{-6}$  和  $1400 \times 10^{-6}$ ,  $d_{33}$  分别达到 28, 38, 42 nm/A。

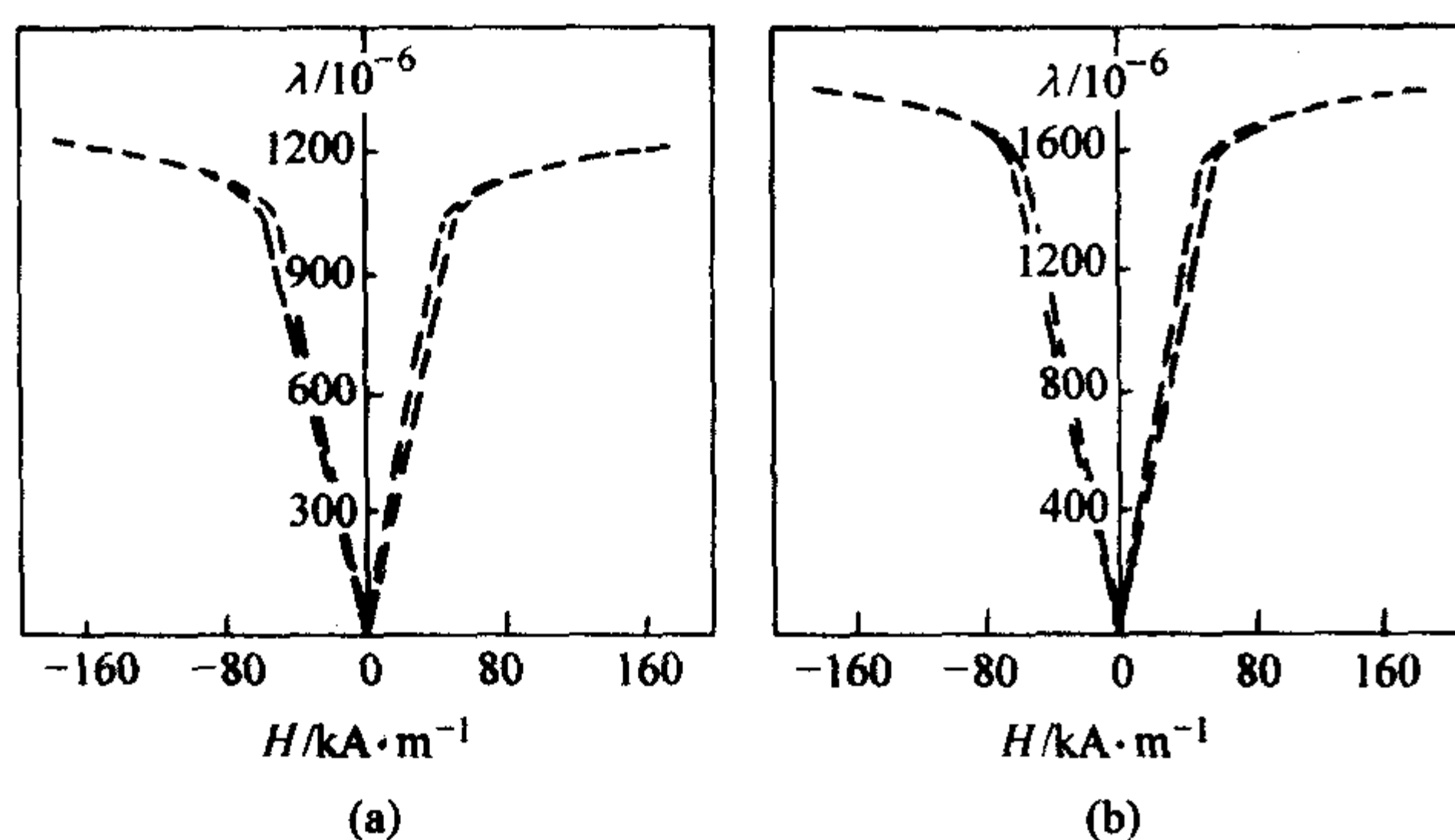


图 12.3-35  $\text{Tb}_{0.31}\text{Dy}_{0.69}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{1.95}$   $\langle 110 \rangle$  轴向取向样品的磁致伸缩应变曲线  
(a)  $p=0$ ; (b)  $p=5$  MPa

表 12.3-11  $\text{Tb}_{0.31}\text{Dy}_{0.69}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{1.95}$   $[110]$  轴向取向与  $[11\bar{2}]$  轴向取向及  $[111]$  轴向取向单晶体的磁致伸缩应变比较

| 晶体取向               | 预压应力 /MPa | $\lambda_{110}/10^{-6}$ |         | $d_{33}/\text{nm} \cdot \text{A}^{-1}$ |
|--------------------|-----------|-------------------------|---------|--|
|                    |           | 40 kA/m                 | 80 kA/m |  |
| $[110]$ 轴向取向       | 0         | 950                     | 1 170   | 28                                     |
|                    | 5         | 1 300                   | 1 500   | 38                                     |
|                    | 10        | 1 400                   | 1 800   | 42                                     |
| $[11\bar{2}]$ 轴向取向 | 7         | 1 200                   | 1 490   |  |
| $[111]$ 轴向取向       | 0         | 600                     | 1 500   |  |
|                    | 6         | 400                     | 1 400   |  |

由图 12.3-35 与表 12.3-11 可以看出,周寿增研究小组的结果证明,在高场下,  $\langle 110 \rangle$  轴向取向样品的磁致伸缩与  $\langle 112 \rangle$  的相同,但在低场下 (40 kA/m 左右),  $\langle 110 \rangle$  轴向取向样品的磁致伸缩优于  $\langle 112 \rangle$ 。说明制备  $\langle 110 \rangle$  轴向取向产品有重要实用意义,因为它具有低场高性能。这一结果充实与扩展了 Tb-Dy-Fe 材料的品种,为制造低场高  $\lambda$  材料奠定了基础。

为什么  $\langle 110 \rangle$  轴向取向的 Tb-Dy-Fe 材料具有很高的低场性能呢? 图 12.3-36 是  $\langle 110 \rangle$  轴向取向晶体各晶体方向的相对关系。在  $[110]$  为取向轴的晶体中,有 4 个  $[111]$  方向与取向轴即  $[110]$  轴垂直,另外两个  $[111]$  方向位于与  $[110]$  成  $35^\circ$  的方位上。在压应力作用下,会形成更多的  $90^\circ$  畴结构,它为形成更多的  $90^\circ$  畴转创造了条件。相比之下,  $[11\bar{2}]$  轴向取向棒状样品,仅有  $[111]$  与  $[11\bar{1}]$  方向和  $[11\bar{2}]$  晶轴垂直。 $90^\circ$  畴转路径可能较少。因此  $\langle 110 \rangle$  轴向取向有可能获得更高的低场磁致伸缩特性。

## 8.5 商品稀土巨磁致伸缩材料及其特性

目前在世界市场上有两类稀土巨磁致伸缩材料:一种是  $\langle 112 \rangle$  轴向取向  $\text{Tb}_{0.23-0.3}\text{Dy}_{0.7-0.73}\text{Fe}_{1.95}$  材料;另一种是  $\langle 110 \rangle$  轴向取向  $\text{Tb}_{0.27-0.35}\text{Dy}_{0.65-0.73}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{1.95}$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Al}, \text{Ti}, \text{B}; x=0.01 \sim 0.03$ ) 材料。下面简单介绍这两类商品磁致伸缩材料。

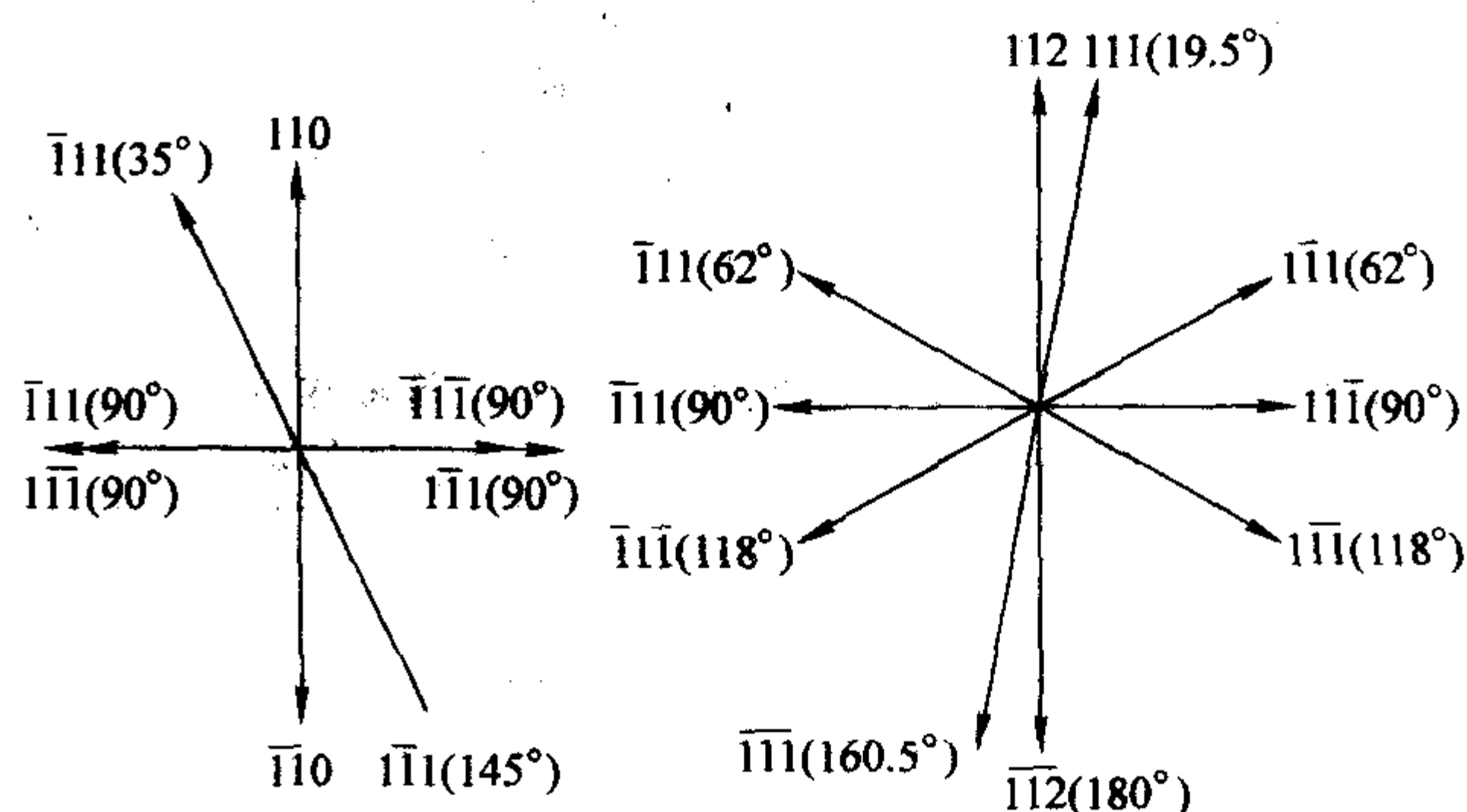


图 12.3-36  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}$  合金  $\langle 110 \rangle$  与  $\langle 112 \rangle$  轴向取向棒状样品各个晶体方向相对关系

### 8.5.1 $\langle 112 \rangle$ 轴向取向材料-Terfenol-D 材料

美国海军水面武器实验室从 20 世纪 50 年代或更早一些时候就开始研究 Fe 基磁致伸缩材料。最早研究的是 Fe-Al (13%) 合金。当时将这种材料命名为 Alfenol。Al 代表铝, fe 代表铁, nol 是美国海军武器实验室 (Naval Ordnance Laboratory) 的字母缩写。该实验室以 A. E. Clark 为代表的研究组,于 20 世纪 60 年代发现 Tb、Dy 等稀土金属在低温下有很高的磁致伸缩应变;70 年代发现  $\text{RFe}_2$  化合物有很高的磁致伸缩应变 (但应用场过高,没有实用意义);70 年代中期发现  $\text{TbFe}_2$  ( $K_1 < 0$ ) 和  $\text{DyFe}_2$  ( $K_1 > 0$ ) 的  $K_1$  可相互补偿,而且其  $\lambda$  皆为正,且可叠加,从而获得有实用意义的  $\text{Tb}_{0.27-0.3}\text{Dy}_{0.7-0.73}\text{Fe}_{1.95}$  合金;到 80 年代初发现 Tb-Dy-Fe 合金液体在定向凝固时,  $\langle 112 \rangle$  是择优生长方向,从而发明了  $\langle 112 \rangle$  轴向取向的  $\text{Tb}_{0.27-0.3}\text{Dy}_{0.7-0.73}\text{Fe}_{1.95}$  稀土巨磁致伸缩材料,并命名为 Terfenol-D (Ter 代表铽, fe 代表铁, nol 代表美国海军武器实验室, D 代表 Dy)。1987 年美国海军武器实验室和依阿华州立大学 Ames 实验室 (Ames Laboratory, Iowa State University) 共同将这种材料的制备技术转让给美国前沿技术公司并组建了 Etrema INC,专门从事 Terfenol-D 材料的生产和应用开发工作。该公司主要采用改进的布里奇曼 (MB) 法及悬浮区熔 (FZM) 法来生产 Terfenol-D 材料。

### 8.5.2 $\langle 110 \rangle$ 轴向取向材料-TDT110 材料

北京科技大学周寿增研究组从 20 世纪 80 年代中期开始研究 Tb-Dy-Fe 材料,他们采用与 Etrema INC 完全不同的定向凝固技术,即采用高温梯度区熔定向凝固法。该研究组有两个重要发现:一是在区熔定向凝固时, Tb-Dy-Fe 合金的轴向择优生长方向不是唯一的  $\langle 112 \rangle$  方向,通过调整温度梯度  $G_L$  与晶体生长速度  $v$  的比值,其晶体轴向择优生长方向可以是  $\langle 110 \rangle$  或  $\langle 112 \rangle$  或  $\langle 113 \rangle$  或  $\langle 110 \rangle + \langle 113 \rangle + \langle 112 \rangle$  混合轴向取向。二是  $\langle 110 \rangle$  轴向取向样品有优异的磁致伸缩应变值,特别是在低场 (如在 40 kA/m) 下具有比  $\langle 112 \rangle$  轴向取向样品更好的磁致伸缩特性,从而发明了这种  $\langle 110 \rangle$  轴向取向的 Tb-Dy-Fe 材料。已获国家发明专利 (稀土铁巨磁致伸缩材料及其制造工艺。中国发明专利, ZL 98 10 1191.8),并命名为 TDT110 材料。其中 T、D 代表铽、镱, T 是铁中文拼音的第一个字母, 110 代表  $\langle 110 \rangle$  轴向取向。北京科技大学在产业化中试的基础上,已合资建立产业化生产线来专门从事 TDT110 材料的生产和应用开发工作。该企业主要采用高温梯度区熔定向凝固法来生产 TDT110 材料。

### 8.5.3 两种商品稀土巨磁致伸缩材料的性能比较

两种商品稀土巨磁致伸缩材料的性能比较列于表 12.3-12,由表可见, TDT110 与 Terfenol-D 相比,除了晶体轴向取向不同外,其他物理性能与力学性能大体上相同,在性能上



TDT110 具有比较高的磁致伸缩应变和较高的  $d_{33}$ 。

表 12.3-12 两种商品稀土巨磁致伸缩材料的性能比较

| 性能参数   | TDT110                | Terfenol-D  |
|--|-----------------------|---|
| 磁致伸缩应变/ $10^{-6}$                                    | 1 800                 | 1 490   |
| 预压应力/MPa   | 10                    | 7   |
| 磁场/ $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$                  | 80                    | 80  |
| 磁致伸缩应变的变化率<br>$d_{33}/\text{nm} \cdot \text{A}^{-1}$ | 42                    | 38  |
| 磁机械耦合参数 $k_{33}$                                     | 0.70 ~ 0.72           | 0.70 ~ 0.72   |
| 磁极化强度/T  | 0.98 ~ 1.0            | 1.0   |
| 相对磁导率 $\mu$  | 8.0 ~ 11.0            | 9.3   |
| 矫顽力/ $\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$                  | 800 ~ 1 000           | 800 ~ 1 000   |
| 居里温度/K   | 653 ~ 659             | 660   |
| 磁弹性密度/ $\text{J} \cdot \text{m}^{-3}$                | 14 000 ~ 25 000       | 14 000 ~ 25 000   |
| 密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$                  | 9.250                 | 9.250   |
| 杨氏模量 $E/\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$                | $2.65 \times 10^{10}$ | $2.5 \sim 3.5 \times 10^{10}$ (恒 H)<br>$5.0 \sim 57 \times 10^{10}$ (恒 B) |
| 抗压强度/MPa   | $6.5 \times 10^8$     | $7.0 \times 10^8$   |
| 抗拉强度/MPa   | $2.8 \times 10^7$     | $2.8 \times 10^7$   |
| 声速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$                   | 1 800 ~ 2 500         | 2 750 (恒 H)<br>1 720 (恒 B)  |
| 电阻率/ $\Omega \cdot \text{m}$                         | $5.7 \times 10^{-7}$  | $6.0 \times 10^{-7}$  |
| 热胀系数 ( $H=0$ )<br>$/10^{-6} \text{K}^{-1}$           | 12.0                  | 12.0  |
| 偏场/ $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$                  | 24 ~ 32               | 32 ~ 40   |

9 稀土巨磁致伸缩材料 (Tb, Dy) Fe<sub>2</sub> 的显微结构

Tb-Dy-Fe 合金是以 Laves 相  $\text{RFe}_2$  化合物为基体的合金。该合金的磁致伸缩特性, 包括  $\lambda$ 、 $d_{33}$ 、 $k_{33}$ 、 $\Delta E$ 、声速  $v$ 、导磁率  $\mu$  等各个参量都是对显微组织结构敏感的参量。这里所说的显微结构, 包括材料的相组成、基体相的晶体取向、晶体缺陷、第二相的分布和形态等。

9.1 Tb-Dy-Fe 三元合金的相图和相组成

图 12.3-12 表明, Tb/Dy 比对相组成没有影响。因为 Tb、Dy 是周期表中相邻元素, 它们有非常相似的电子结构, 仅是 4f 电子数相差一个。两个金属在固态和液态是完全互溶的。然而 R/Fe (R 代表 Tb、Dy) 比的变化对相组成有显著的影响。

Landin 和 Agron 用热力学计算了 R-Fe ( $\text{R} = \text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}$ ) 系纵截面相图, 其结果示于图 12.3-37。当 Fe 的含量为 0 ~ 1.0 的范围, 它与纯二元 Tb-Fe、Dy-Fe 一样均形成  $\text{RFe}_2$ 、 $\text{RFe}_3$ 、 $\text{R}_6\text{Fe}_{23}$ 、 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  相。 $\text{RFe}_2$  相以包晶反应方式形成。从高温到低温区, 以  $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_2$  化学计量的化合物存在。Westwood 等人用 x 射线和差热分析的方法研究了  $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_2$  纵截面高温区相图, 其结果示于图 12.3-38 中。

当 Fe 为 2.0 时,  $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_2$  以包晶反应  $\text{L} + \text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_3 \rightarrow \text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_2$  形成 Laves 相。在 1 073 ~ 1 123 K 温度区间存在 Laves 均匀单相, 该单相区向富 R 相扩展。当 Fe 含量在 1.85 ~ 1.95 范围内, 选择合适的退火温度均可获得单一的 Laves 相结构。

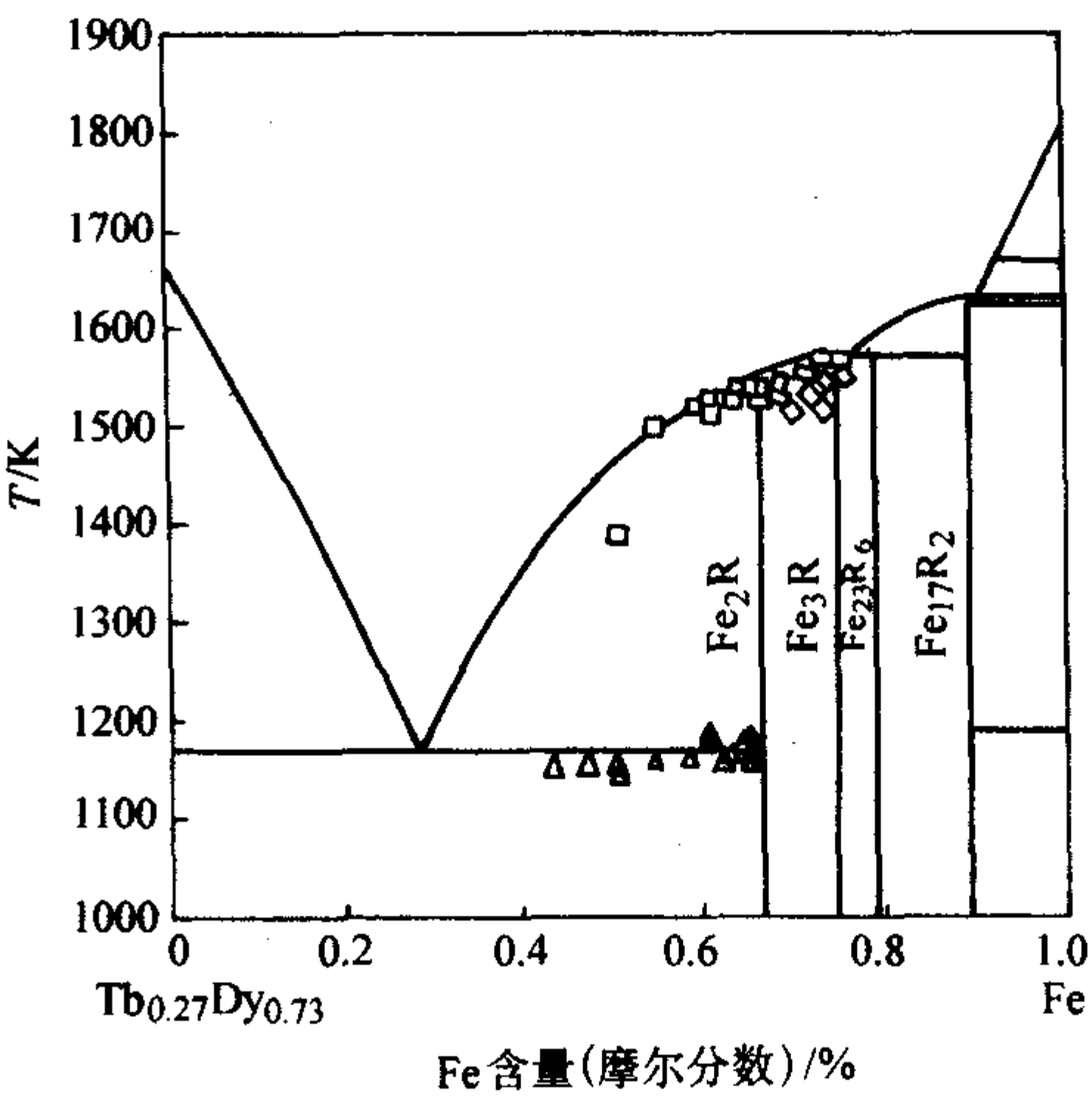


图 12.3-37 R-Fe ( $\text{R} = \text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}$ ) 三元纵截面相图

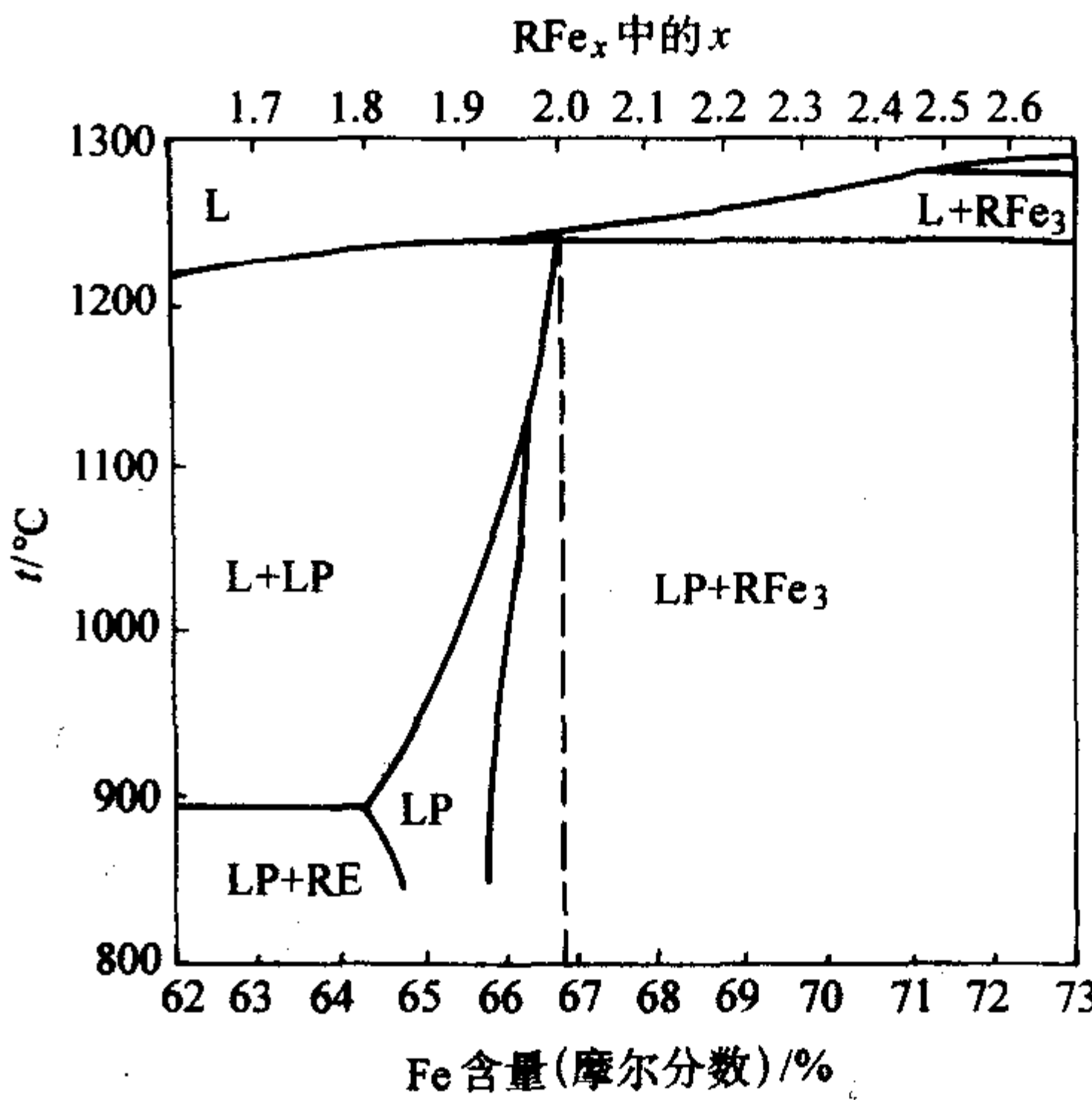


图 12.3-38  $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}$ -Fe 纵截面高温区相图

根据 X 射线和 SEM 分析方法的研究表明, 当 Fe 含量在 33% ~ 35% (摩尔分数) 范围内 (见图 12.3-39) 存在一个 Laves 单相区, 该单相区在 1 150 ~ 1 200 °C 附近向富 Fe 区扩展, 而在 1 173 ~ 1 373 K 附近向富 R 区扩展。实验表明  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$  三元系的相关系与 Fe 含量及状态 (热处理) 有关, 如表 12.3-13 所示。当 Fe 含量在 1.6 ~ 2.2 ~ 2.4 的范围, 在铸态均存在富稀土相。这与铸锭在凝固过程中的不平衡凝固有关。

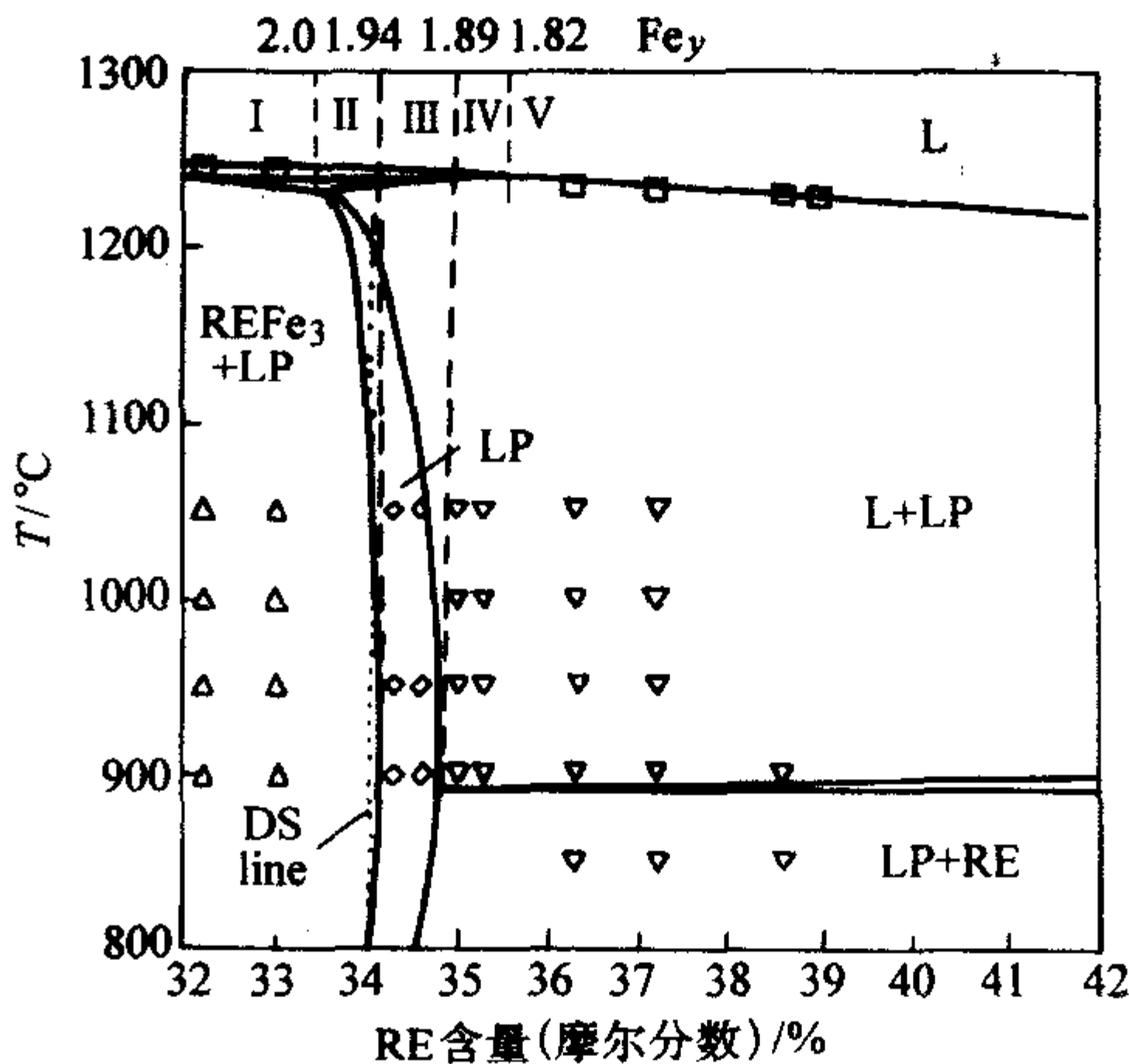


图 12.3-39  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}$ -Fe 纵截面相图



对于 Fe 含量  $y = 1.90 \sim 1.93$  的合金, 经  $850 \sim 1050^\circ\text{C}$  退火后淬火冷却后可获得单一的 Laves 相  $\text{RFe}_2$  ( $\text{R} = \text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}$ )。随 Fe 含量的进一步提高, 如  $y \geq 1.98$  时, 则合金出现  $\text{RFe}_3$  (RN 或 WSP) 相。

表 12.3-13  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_y$  三元系的相关系

| $y$         | 铸态  | $850 \sim 1050^\circ\text{C}$<br>退火后淬火 | $700 \sim 800^\circ\text{C}$<br>退火后淬火       |
|-------------|---|--|---|
| 1.60 ~ 1.88 | $\text{RFe}_2 + \text{富 R 相}$                 | $\text{RFe}_2 + \text{富 R 相}$          | $\text{RFe}_2 + \text{富 R 相}$               |
| 1.90 ~ 1.95 | $\text{RFe}_2 + \text{富 R 相}$                 | $\text{RFe}_2$                         | $\text{RFe}_2$                              |
| 1.98        | $\text{RFe}_2 + \text{富 R 相}$                 | $\text{RFe}_2 + \text{RFe}_3$ (WSP)    | $\text{RFe}_2 + \text{RFe}_3$ (WSP)         |
| 2.03 ~ 2.1  | $\text{RFe}_2 + \text{RFe}_3$ (RN)<br>+ 富 R 相 | $\text{RFe}_2 + \text{RFe}_3$ (RN)     | $\text{RFe}_2 + \text{RFe}_3$<br>(RN + WSP) |
| 2.2 ~ 2.4   | $\text{RFe}_2 + \text{RFe}_3$ (RN)<br>+ 富 R 相 | $\text{RFe}_2 + \text{RFe}_3$ (RN)     | $\text{RFe}_2 + \text{RFe}_3$ (RN)          |

注: WSP 为魏氏组织沉淀 (Widmanstätten precipitates); RN 表示粗大针状组织 (rough needle); 富 R 相为富稀土相。

## 9.2 $\text{Tb}_{0.27 \sim 0.35}\text{Dy}_{0.73 \sim 0.65}\text{Fe}_{1.95}$ 合金铸态的显微组织

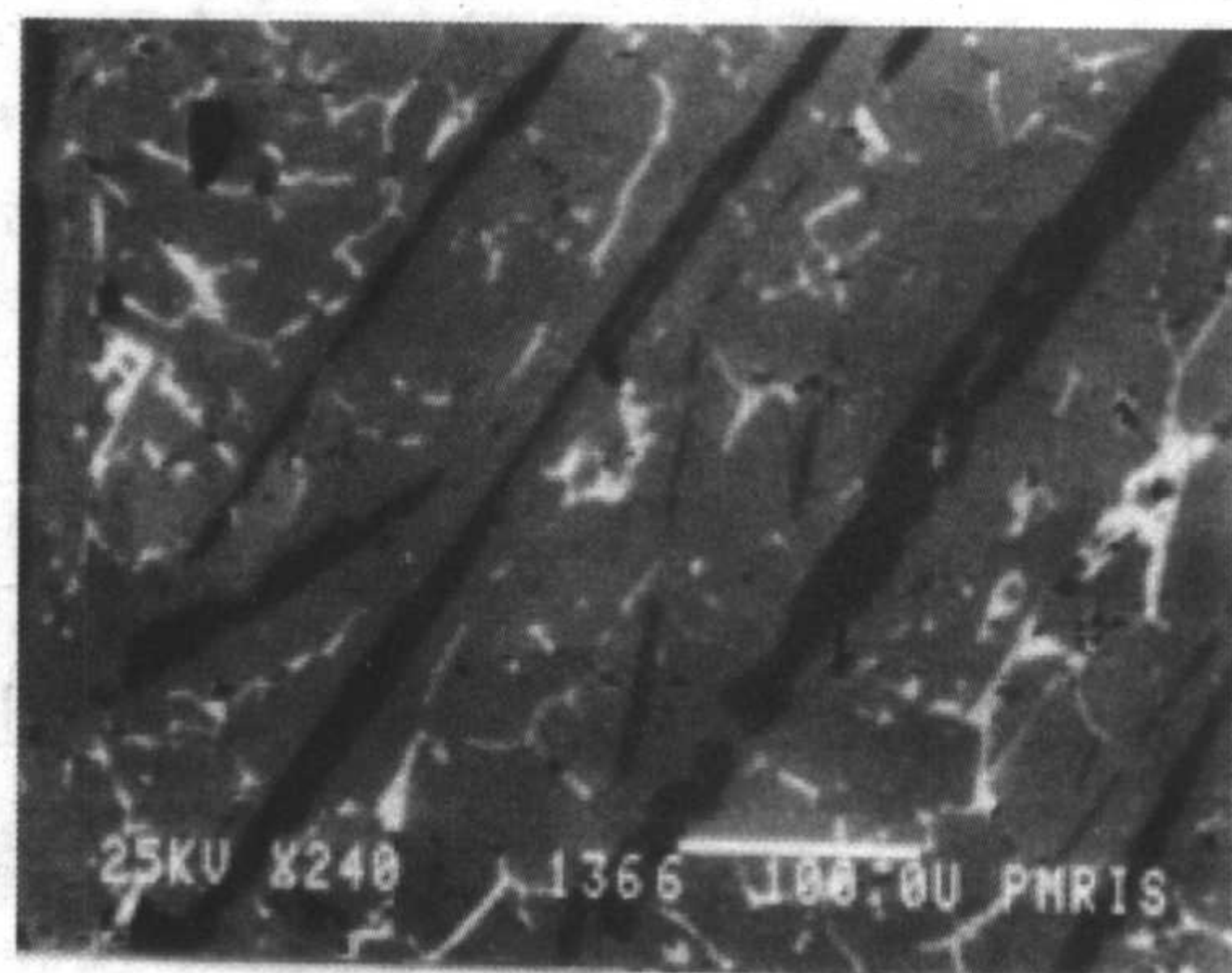
周寿增等人用背散射 SEM 研究了  $\text{Tb}_{0.23}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_x$  ( $x =$

1.75, 1.85, 1.95, 2.0) 合金铸态的显微组织结构, 所得的结果示于图 12.3-40 (合金样品用电弧炉熔炼并经  $1273\text{ K}$  退火 20 h)。可见在  $\text{Tb}_{0.23}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_x$  合金铸态组织中存在四种颜色不同的相, 即灰色基体相 ( $\text{RFe}_2$ )、白色的富稀土相 (它沿晶界形成网络状或沿树枝晶边界析出)、黑色的针状魏氏组织或粗棒状的  $\text{RFe}_3$  相, 以及黑灰色的鱼骨状共晶相。当  $x = 1.95$  和 2.0 时, 同时存在  $\text{RFe}_2$  相、 $\text{RFe}_3$  相和富 R 相。从理论上来说, 当  $x < 2.0$  时, 不应存在  $\text{RFe}_3$  相。根据图 12.3-38, 化学计量  $\text{RFe}_2$  相偏离  $x = 2.0$ , 而是在  $x < 2.0$  以下某一成分内时, 如  $x = 1.95$  的铸态合金应处于  $\text{RFe}_2 + \text{富 R 相}$  区内, 但经过退火处理后接近平衡时, 富 R 相大部分被溶解或吸收, 使过剩的 Fe 变成  $\text{RFe}_3$  相。它以魏氏组织存在或沿晶界析出。

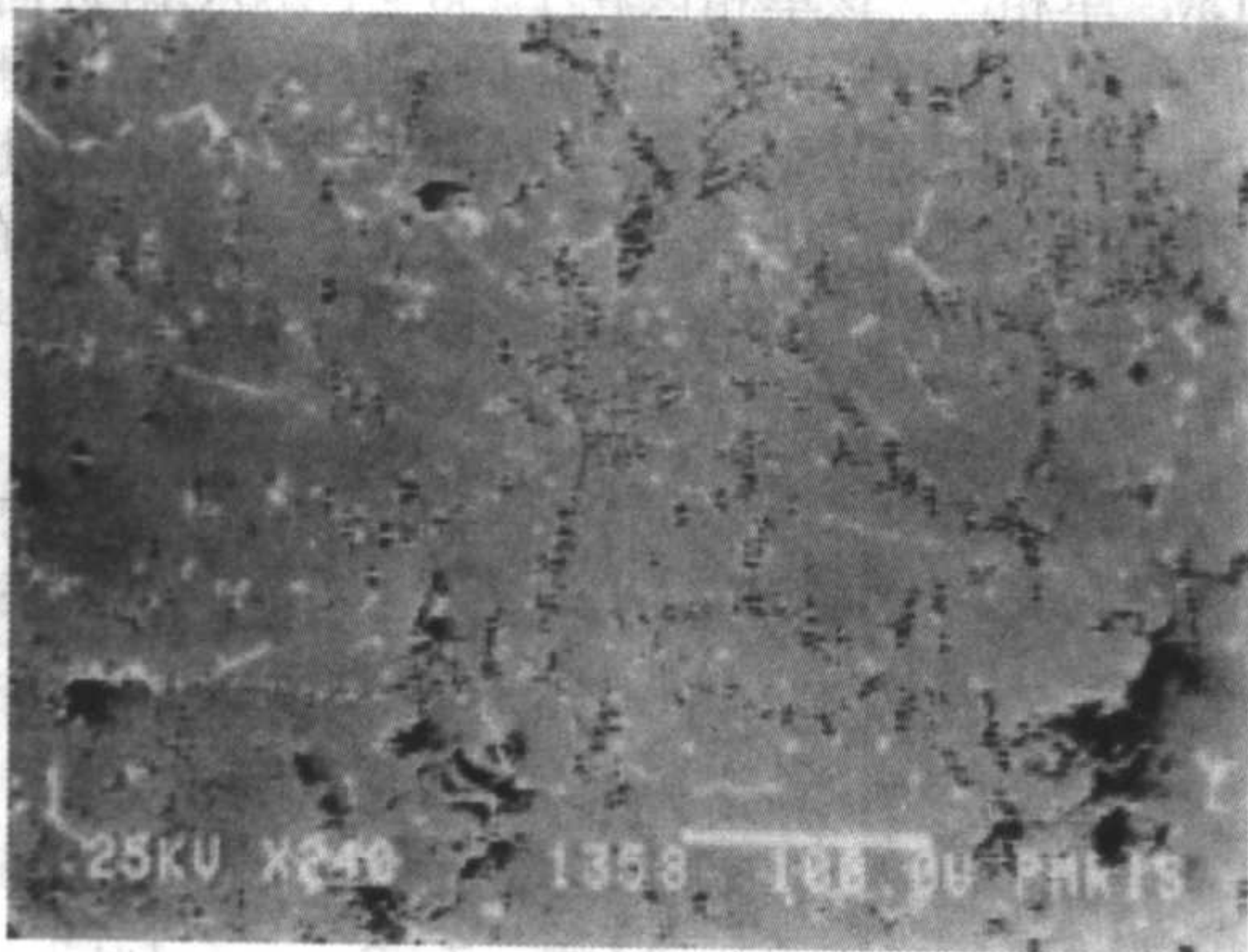
$x = 1.90$  的合金样品处于  $\text{RFe}_2 + \text{富 R 相}$  区。但铸态样品经过退火后, 富 R 相大部分被吸收, 从而达到  $\text{RFe}_2$  单相性能最好的状态。当  $x < 1.9$  时,  $\text{RFe}_2$  相首先结晶, 随温度的降低,  $\text{RFe}_2$  相以胞状晶或树枝晶的形式长大。以胞状长大的  $\text{RFe}_2$  相将富 R 相的液相推向晶界处最后凝固, 从而形成网络状的白色离异共晶组织。若  $\text{RFe}_2$  相是树枝晶长大时, 则将富 R 相推向树枝之间, 最后凝固, 从而形成鱼骨状的离异共晶组织 (见图 12.3-40d)。



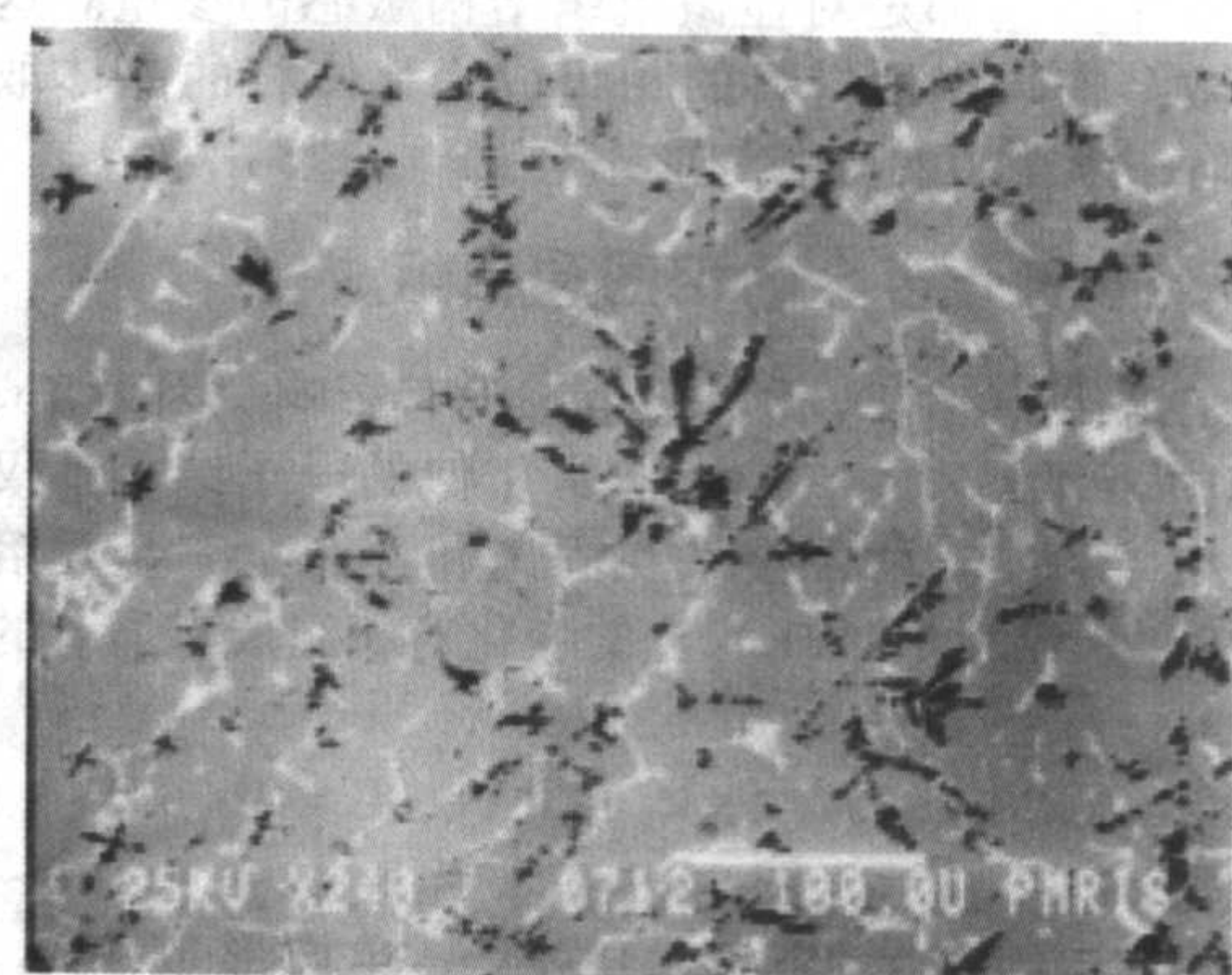
(a)  $x = 2.0$



(b)  $x = 1.95$



(c)  $x = 1.90$



(d)  $x = 1.75$

图 12.3-40  $\text{Tb}_{0.23}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_x$  合金铸态的显微组织结构

## 9.3 重稀土元素 Tb 和 Dy 在组成相中的分布

商品 Tb-Dy-Fe 巨磁致伸缩材料不论是  $\langle 112 \rangle$  轴向取向的 Terfenol-D 还是  $\langle 110 \rangle$  轴向取向的 TDT110, 其 Tb 和 Dy 成分比均在  $\text{Tb:Dy} = 0.27 \sim 0.35:0.65 \sim 0.73$  之间,  $\text{R:Fe}$  在  $1.90 \sim 1.95$

之间。根据相图, 这种材料是以  $\text{RFe}_2$  Laves 相化合物为基体的合金, 主要由  $\text{RFe}_2$  相和富稀土相组成。显微探针微区成分分析表明, 合金中 Tb:Dy 与富稀土相中的 Tb:Dy 是不同的。例如在  $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_{1.9}$  合金中, 基体相的  $\text{Tb:Dy} = 0.27:0.73$ ; 而富稀土相中的  $\text{Tb:Dy} = 0.31:0.69$ 。当制备工艺变化



时,富稀土相中的 Tb:Dy 可能达到 0.35:0.65,有时甚至达到 0.45:0.55。这说明材料制备工艺,尤其是定向凝固工艺,对富稀土相中的 Tb:Dy 有重要的影响。

是什么原因造成富稀土相中的 Tb:Dy 的变化呢?为弄清其原因,根据 Tb-Fe 相图(图 12.3-9)、Dy-Fe 相图(图 12.3-10)和 Tb-Dy 相图(图 12.3-12)并参考图 12.3-38 相图构建了 Tb-Dy-Fe 三元系部分立体相图,如图 12.3-41a 所示。图 12.3-41b 是  $\text{RFe}_2$  Laves 相凝固路径的投影。由于 Dy-Fe 二元系相图的液相线是由 1543 K 倾斜到 1169 K,而 Tb-Fe 二元系相图的液相线是由 1460 K 倾斜到 1120 K,因此当成分为  $c$  ( $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_{1.95}$ ) 的合金液相冷却到与液相面相接时,发生选择性凝固,即开始结晶的  $\text{RFe}_2$  Laves 相的成分为  $c_0$ ,它是富 Dy 的。随温度的降低,Laves 相的成分由  $c_0$  变化到  $c_1$  再变化到  $c_2$ ,而液相的成分也相应地由  $O$  变化到  $L_1$  再变化到  $L_2$ ,即沿图 12.3-41b 中的  $cd$  线变化,而富稀土相的成分由  $R_1$  变化到  $R_2$ 。 $R_2$  相比  $R_1$  相更富含 Tb。说明后结晶的富稀土相含有比合金平均成分更高的 Tb。而基体 Laves 相中含有比计量成分相对较多的 Dy。由于合金这种选择性凝固所造成的富稀土相有更高的 Tb:Dy 比,在后续热处理过程中也难以消除。然而 Laves 相中先结晶部分的 Tb:Dy 比后结晶部分的低,造成 Laves 相内不同区域, Tb:Dy 值不相同,从而造成微区磁晶各向异性、磁致伸缩应变等参数的不同。因此铸态或定向凝固态合金要经过较长时间的退火,使 Laves 相成分均匀化,以达到改进磁性能的目的。

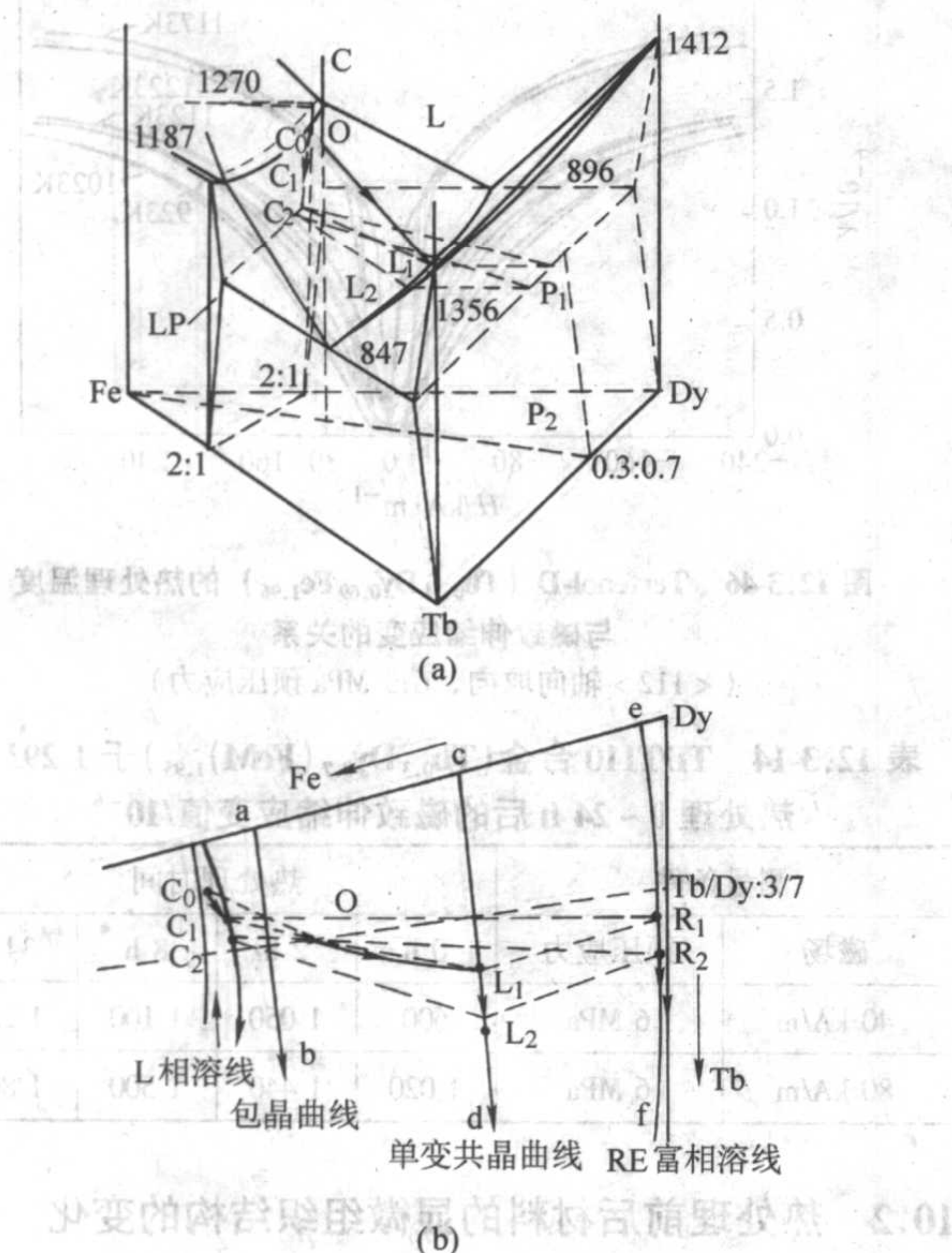


图 12.3-41 Tb-Dy-Fe 三元系部分立体相图示意图 (a) 和成分为  $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_{1.95}$  凝固路径的投影图 (b)

#### 9.4 Tb-Dy-Fe 磁致伸缩材料的晶体缺陷

成分为  $\text{Tb}_{0.27-0.35}\text{Dy}_{0.73-0.65}\text{Fe}_{1.95}$  的 Tb-Dy-Fe 合金由基体相是 Laves 相化合物即  $\text{RFe}_2$  相和少量的第二相(富稀土相)组成。Laves 相内的晶体缺陷对 Tb-Dy-Fe 合金的磁致伸缩性能有重要影响。研究表明 Laves 相内可能存在下列晶体缺陷,

即魏氏体沉淀、孪晶界、堆垛层错、位错与位错网、氧化物等。样品或产品究竟存在哪些缺陷,与材料的制造方法和热处理有关。

Verhoeven 等用光学显微镜和 SEM 观察了用布里奇曼法和垂直悬浮区熔法制备的  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$  合金,发现定向凝固过程中,  $\text{RFe}_2$  晶体以片状树枝晶的方式生长,生长方向是  $\langle 112 \rangle$ ,片状的树枝晶平面与立方晶体的  $\{111\}$  面平行,在一个片状晶内存在两个或两个以上的  $\{111\}$  孪晶界,孪晶界平面的距离约  $0.2 \mu\text{m}$ ,或者正好是一个孪晶面。还发现在孪晶界处磁畴发生了变化。说明孪晶界有可能影响畴壁位移或磁矩转动而造成能量损耗。

Y J Bi 等用垂直悬浮区熔技术制备了  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.9}$  合金,晶体生长速度为  $126 \text{ mm/h}$ ,得到  $\langle 112 \rangle$  轴向取向晶体。用硝酸酒精浸蚀后,在光学金相显微镜和 SEM 中观察到片状树枝晶与它们之间的片状富稀土相。没有观察到 WSP。在 TEM 中观察到 Laves 相晶体内存在高密度的  $\{111\}$  面堆垛层错。堆垛层错的间距是变化的,如图 12.3-42 所示。

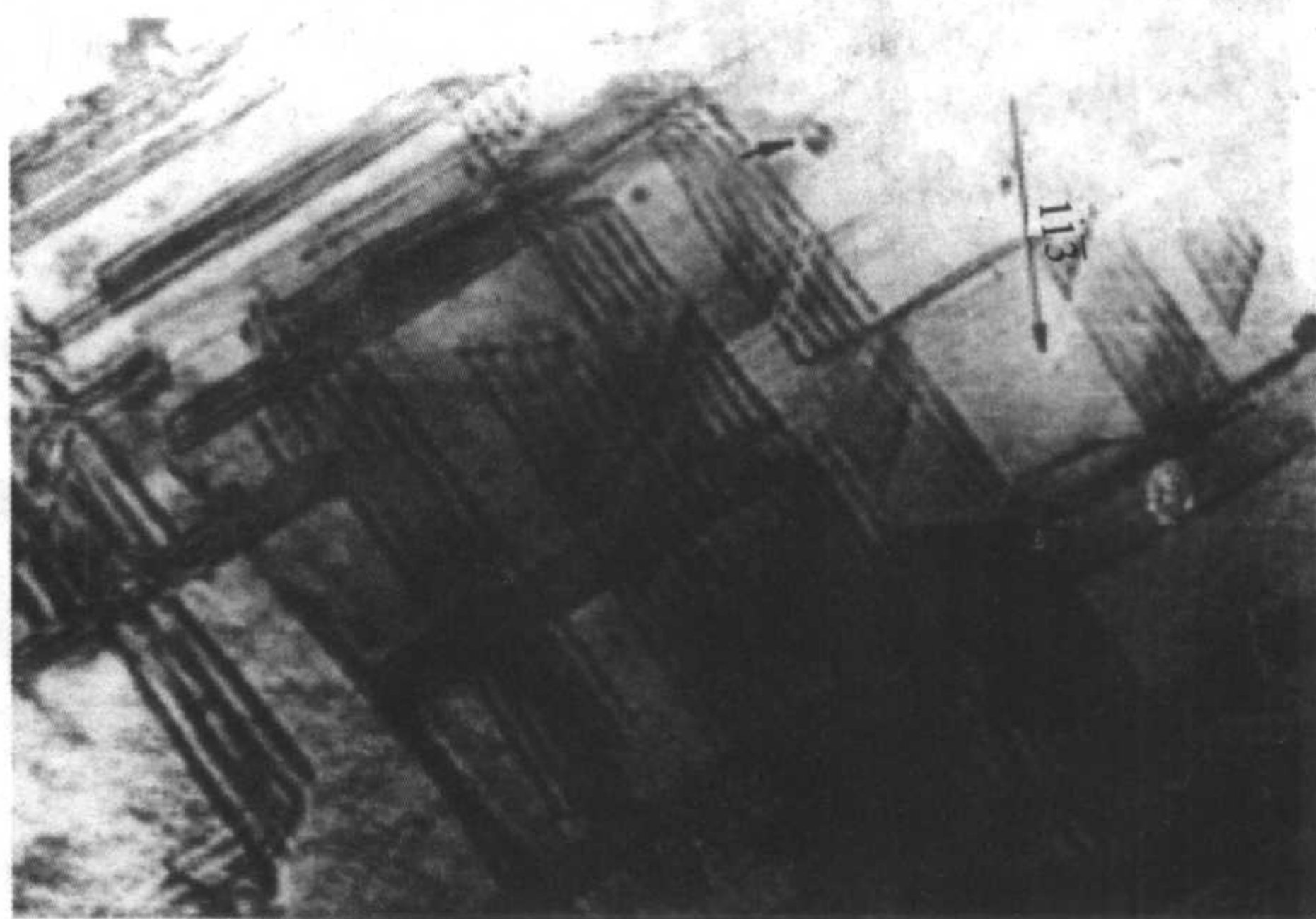


图 12.3-42 用垂直悬浮区熔技术制备  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.9}$  合金的高密度  $\{111\}$  面堆垛层错及少量的氧化物颗粒

Janner 等用布里奇曼法和垂直悬浮区熔定向凝固技术制备了  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$  合金,用 TEM 观察也发现  $\text{RFe}_2$  晶体中有大量的  $\{111\}$  面堆垛层错,并且部分堆垛层错还与位错相连接。

Y J Bi 等用丘克拉夫斯基法制备了  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}$  合金。提拉速度很慢,约  $28 \text{ mm/h}$ 。采用感应加热,用冷坩埚悬浮熔炼,避免了坩埚反应与污染。提拉得到的棒状样品,  $\langle 112 \rangle$  与棒状轴向偏离约  $8^\circ$ ,晶粒尺寸较大。TEM 观察表明,用这种方法制备的晶体,由于晶体生长速度较慢,较为接近平衡生长速度,  $\text{RFe}_2$  晶体不是以树枝状晶生长,在晶体生长过程中固-液相界面是平面,以平面晶的方式生长。由于强烈的电磁搅拌,使固相前沿的富 R 液相迅速扩散,最终使富 R 相在胞状晶间凝固。

用光学金相法就可观察到 Laves 相内存在的大量相互平行的 WSP 相,即  $\text{RFe}_3$  相。它们之间的平均距离约  $10 \mu\text{m}$ ,见图 12.3-43。用 TEM 观察发现 Laves 相内存在大量的  $\{111\}$  面堆垛层错。堆垛层错的间距不等,如图 12.3-44 所示。还观察到与堆垛层错相连接的部分位错。另外还有单独存在的位错。

高倍 TEM 观察发现,图 12.3-45 中某些 WSP 是由大量面位错组成的。从实质上来说,它是一组平面位错组成的位错网络,如图 12.3-45 所示。



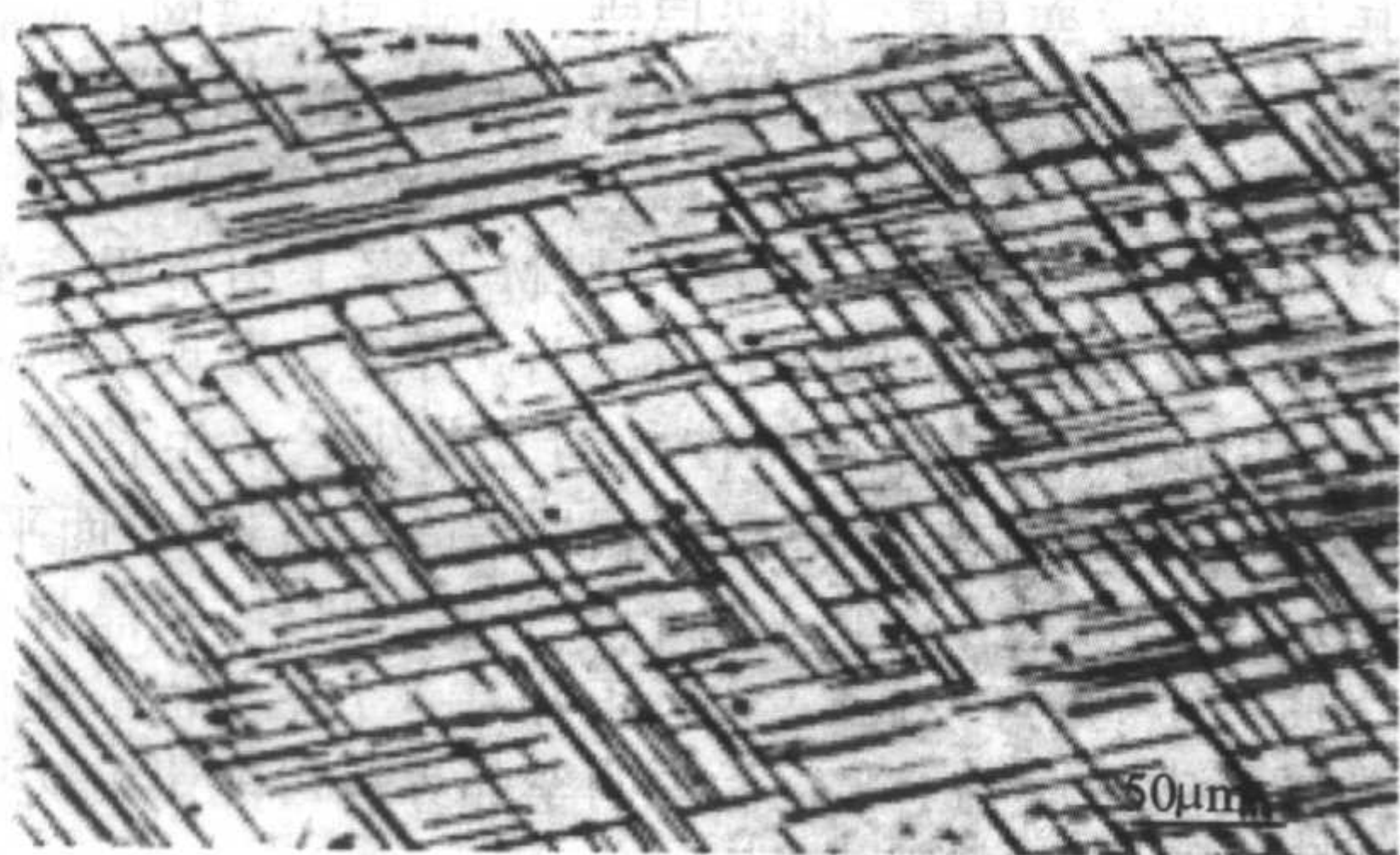


图 12.3-43 光学金相法观察到用丘克拉夫斯基法制备的  $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_{1.95}$   $\langle 112 \rangle$  轴向取向棒中 Laves 相内存在 WSP

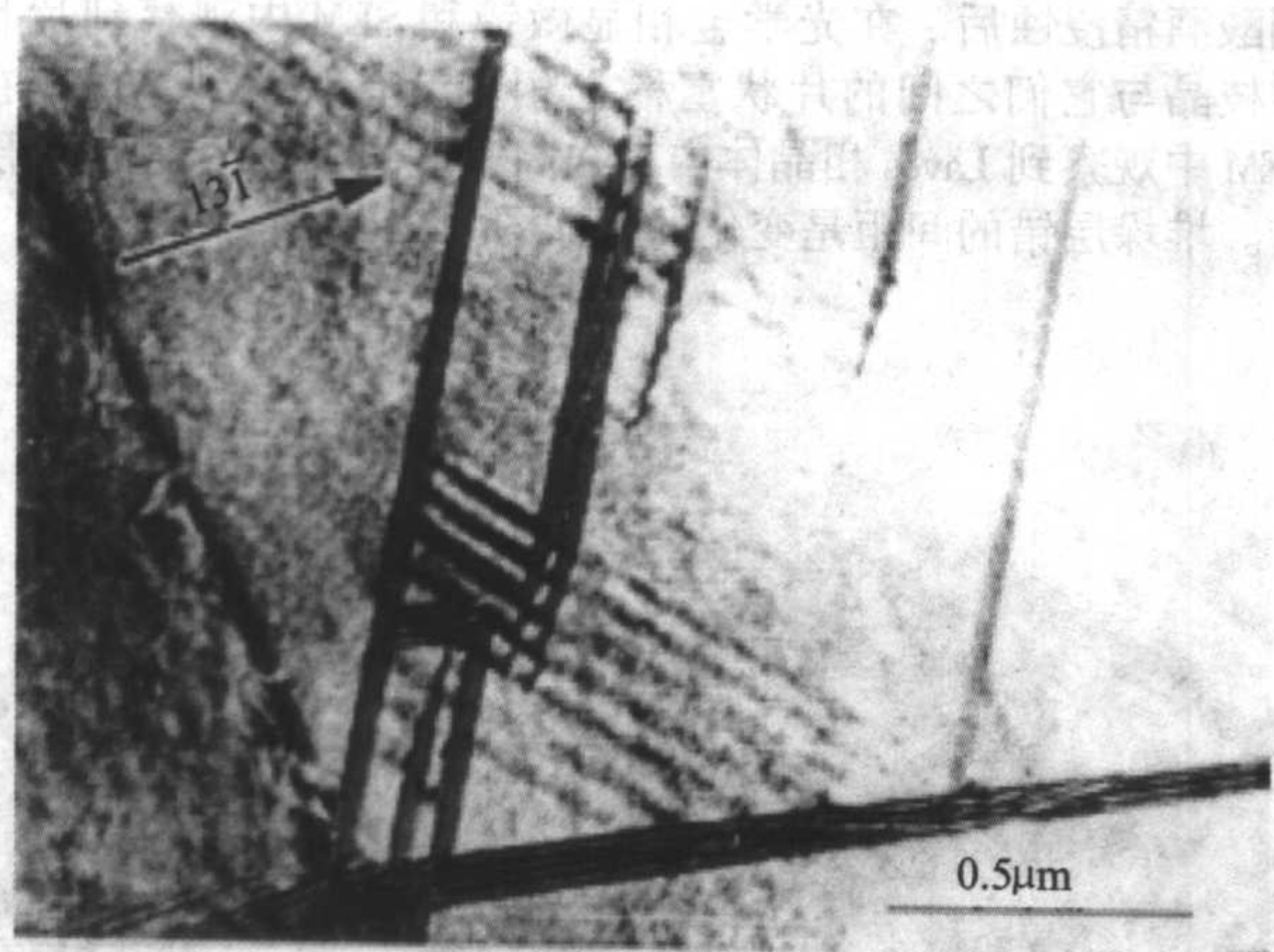


图 12.3-44 TEM 亮场像观察到用丘克拉夫斯基法制备的  $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_{1.95}$  晶体内存在  $\{111\}$  面堆垛层错

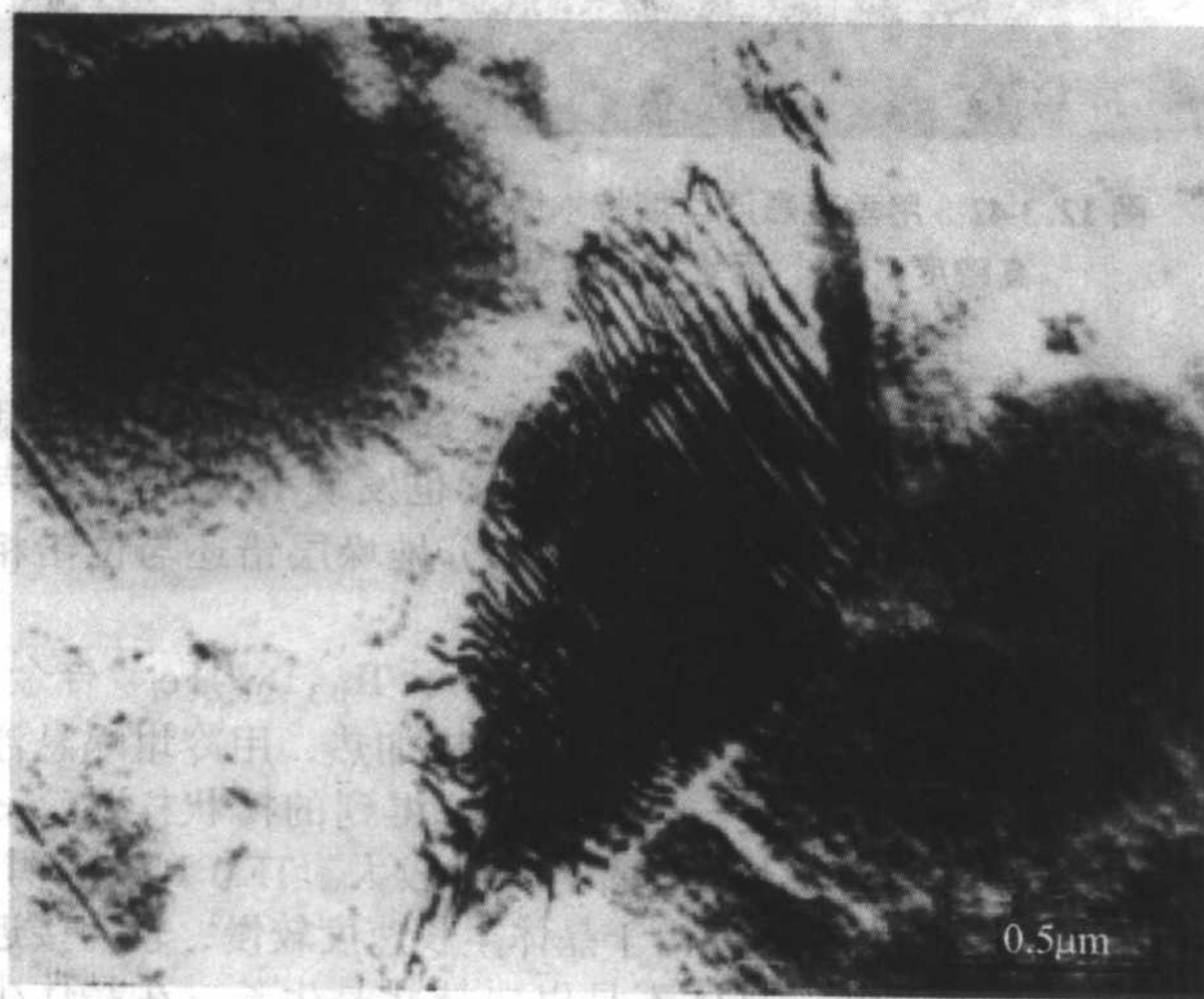


图 12.3-45 TEM 亮场像观察到用丘克拉夫斯基法制备的  $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_{1.95}$  晶体内存在平面位错组成的位错网络

## 10 稀土巨磁致伸缩材料 Tb-Dy-Fe 的热处理

Tb-Dy-Fe 巨磁致伸缩材料无论是  $\langle 112 \rangle$  轴向取向的 Terfenol-D 还是  $\langle 110 \rangle$  轴向取向的 TDT110，商品材料大部分是用垂直悬浮区熔定向凝固，或改进的布里奇曼法，或高温梯度区熔定向凝固来制备的棒状材料。采用上述方法制备的材料，由于其冷却速度远大于平衡的冷却速度，定向凝固态的显微组织结构不是平衡态的。例如成分不均匀，因为在定向凝固过程中有选择性凝固，包晶反应可能被抑制，富稀土相的数量与分布状态都是不平衡的。Laves 相内也有较多的

缺陷，如孪晶界、空位、位错、堆垛层错等。显微结构的不均匀性和缺陷会使材料的磁致伸缩性能降低，或使其磁机械耦合系数受到影响。为提高材料的  $\lambda$  值，改善磁弹性能，定向凝固的材料需要进一步热处理。热处理有两种，即一般热处理和磁场热处理。

### 10.1 一般热处理

由图 12.3-38、图 12.3-39 和表 12.3-13 可知，对  $(\text{Tb}, \text{Dy})\text{Fe}_{1.90 \sim 1.95}$  材料来说，在  $900 \sim 1050^\circ\text{C}$  温度范围内合金处于单 Laves 相区。为此，这种材料的热处理温度一般为在  $900 \sim 1050^\circ\text{C}$ ，时间一般为  $2 \sim 24 \text{ h}$ 。

图 12.3-46 是  $\langle 112 \rangle$  轴向取向的 Terfenol-D 合金， $\text{Tb}_{0.31}\text{Dy}_{0.69}\text{Fe}_{1.96}$  在  $923 \sim 1223 \text{ K}$  范围内在 Ar 保护或真空下热处理 24 h 后在 6.9 MPa 预压应力下的磁致伸缩应变曲线与热处理温度的关系。可见在 1223 K 和 1273 K 热处理后，其低场的磁致伸缩性能和高场的都是最好的。

表 12.3-14 是  $\langle 110 \rangle$  轴向取向的 TDT110 合金  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{FeM})_{1.95}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Al}, \text{Ti}, \text{B}$ ) 的磁致伸缩应变曲线与热处理时间的关系。可见测量场为 40 kA/m，预压应力为 6 MPa 时，定向凝固态的  $\lambda$  值仅有  $600 \times 10^{-6}$ ，当在 1293 K 热处理 2 h 后， $\lambda$  值几乎增加了 1 倍。热处理可显著地提高  $\lambda$ 、 $d_{33}$  和  $k_{33}$ 。

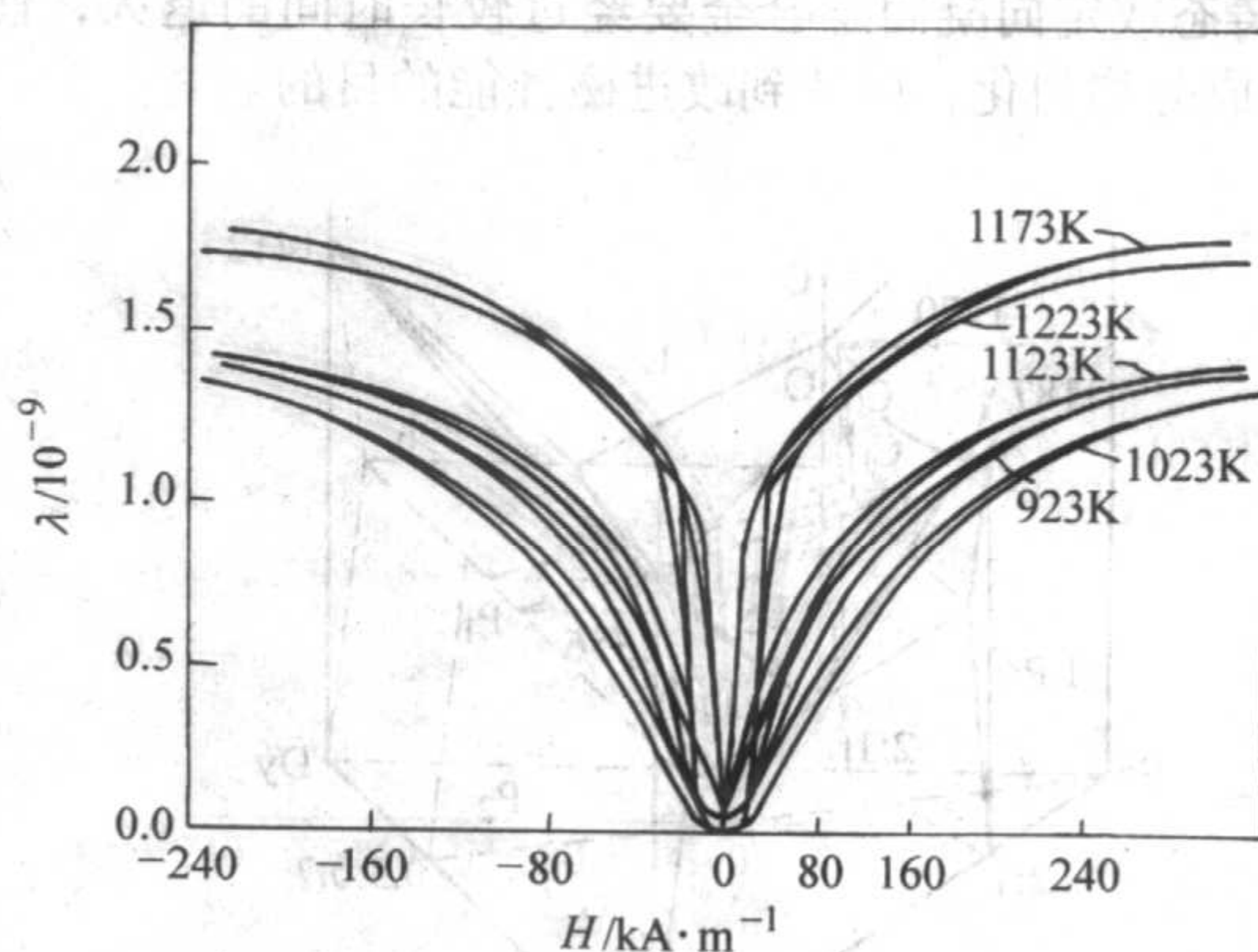


图 12.3-46 Terfenol-D ( $\text{Tb}_{0.31}\text{Dy}_{0.69}\text{Fe}_{1.96}$ ) 的热处理温度与磁致伸缩应变的关系 ( $\langle 112 \rangle$  轴向取向，6.9 MPa 预压应力)

表 12.3-14 TDT110 合金 ( $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{FeM})_{1.95}$ ) 于 1293 K 热处理 0 ~ 24 h 后的磁致伸缩应变值/ $10^{-6}$

| 测量条件    |       | 热处理时间 |       |       |       |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 磁场      | 预压应力  | 0 h   | 2 h   | 8 h   | 34 h  |
| 40 kA/m | 6 MPa | 600   | 1 050 | 1 100 | 1 150 |
| 80 kA/m | 6 MPa | 1 020 | 1 440 | 1 500 | 1 800 |

### 10.2 热处理前后材料的显微组织结构的变化

图 12.3-47 是  $\langle 110 \rangle$  轴向取向 TDT110 合金 [ $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{FeM})_{1.95}$ ] 定向凝固态 a 和 1293 K 热处理 6 h 后的光学金相显微组织。样品是用高温梯度区熔定向凝固法制造的。图 12.3-47a 是晶体生长方向的横截面的显微组织。表明区熔定向凝固时晶体以片状树枝晶的方式生长，在两个片状树枝晶之间存在富稀土相薄层。Laves 相片状晶的厚度约  $70 \sim 100 \mu\text{m}$ ，富稀土相薄层的厚度约  $0.3 \sim 0.7 \mu\text{m}$ 。经 1293 K 热处理 6 h 后，部分片状树枝晶之间的富稀土相薄层减少，并且部分富稀土相薄层已溶解，变得不连续。片状 Laves 相的厚度长大。X



射线衍射分析表明  $\text{Th}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{FeM})_x$  ( $x = 1.9, 1.95, 2.0, 2.05$ ) 合金铸锭和在 1 273 K 热处理 7 天后 Laves 相点阵常数的变化如图 12.3-48 所示。原因是铸态或定向凝固态时, Laves 相处于非平衡态, 有较多的 R 原子空位, 因此 Laves 相点阵常数偏低, 因而有更多富稀土相。经 1 273 K 退火处理后, 富稀土相通过扩散溶解到 1 273 K 的 R 原子空位上, 因此 Laves 相的点阵常数增加, 富稀土相减少和消失, 而使样品变成单一的 Laves 相。这一结果与表 12.3-13 的结果是一致的。也就是热处理减少 Laves 相中的 R 原子空位和缺陷, 也减少富稀土相, 因而热处理后其磁致伸缩应变有明显的提高。

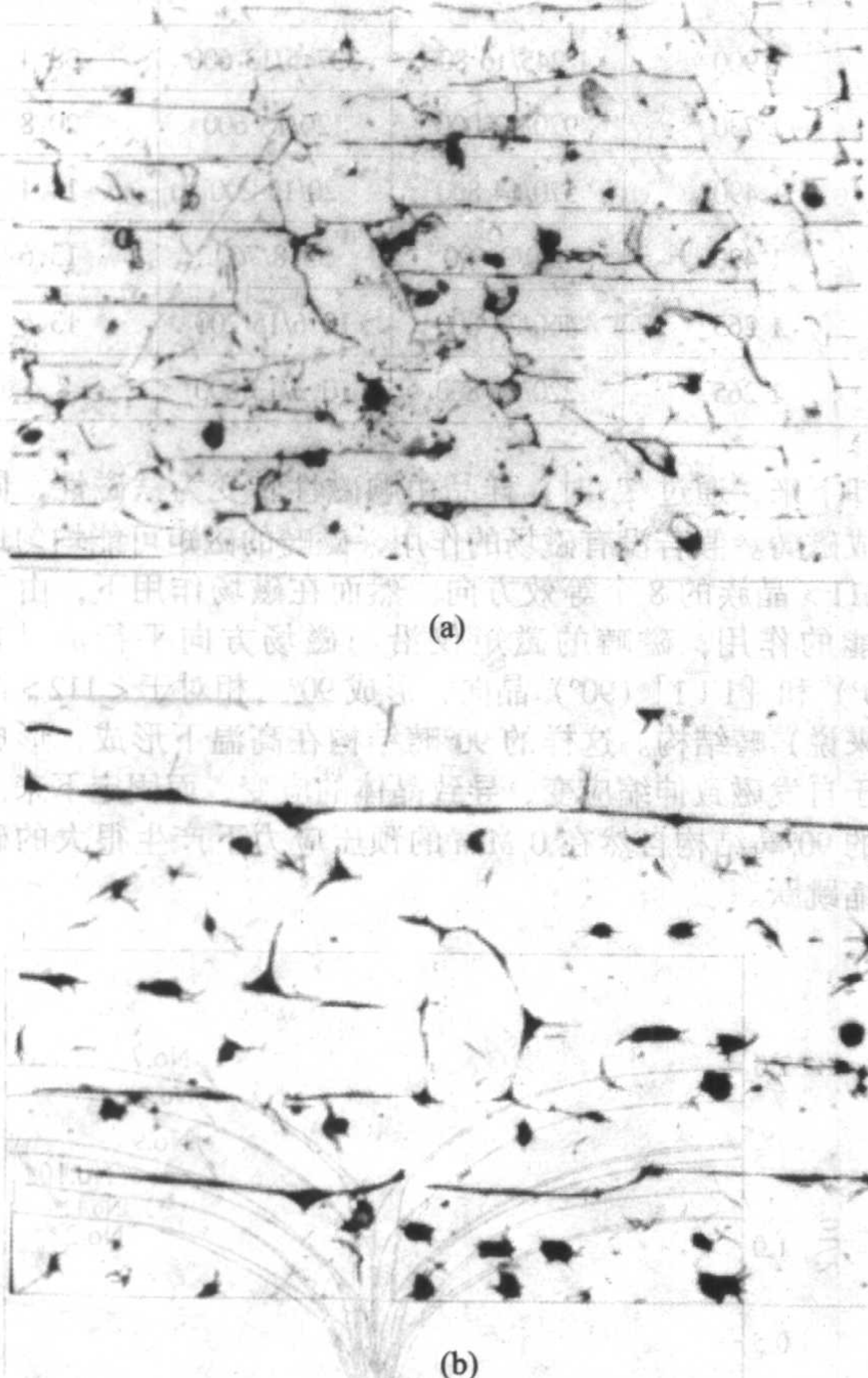


图 12.3-47 <110> 轴向取向 TDT110 合金  $\text{Th}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{FeM})_{1.95}$  热处理前后的金相照片

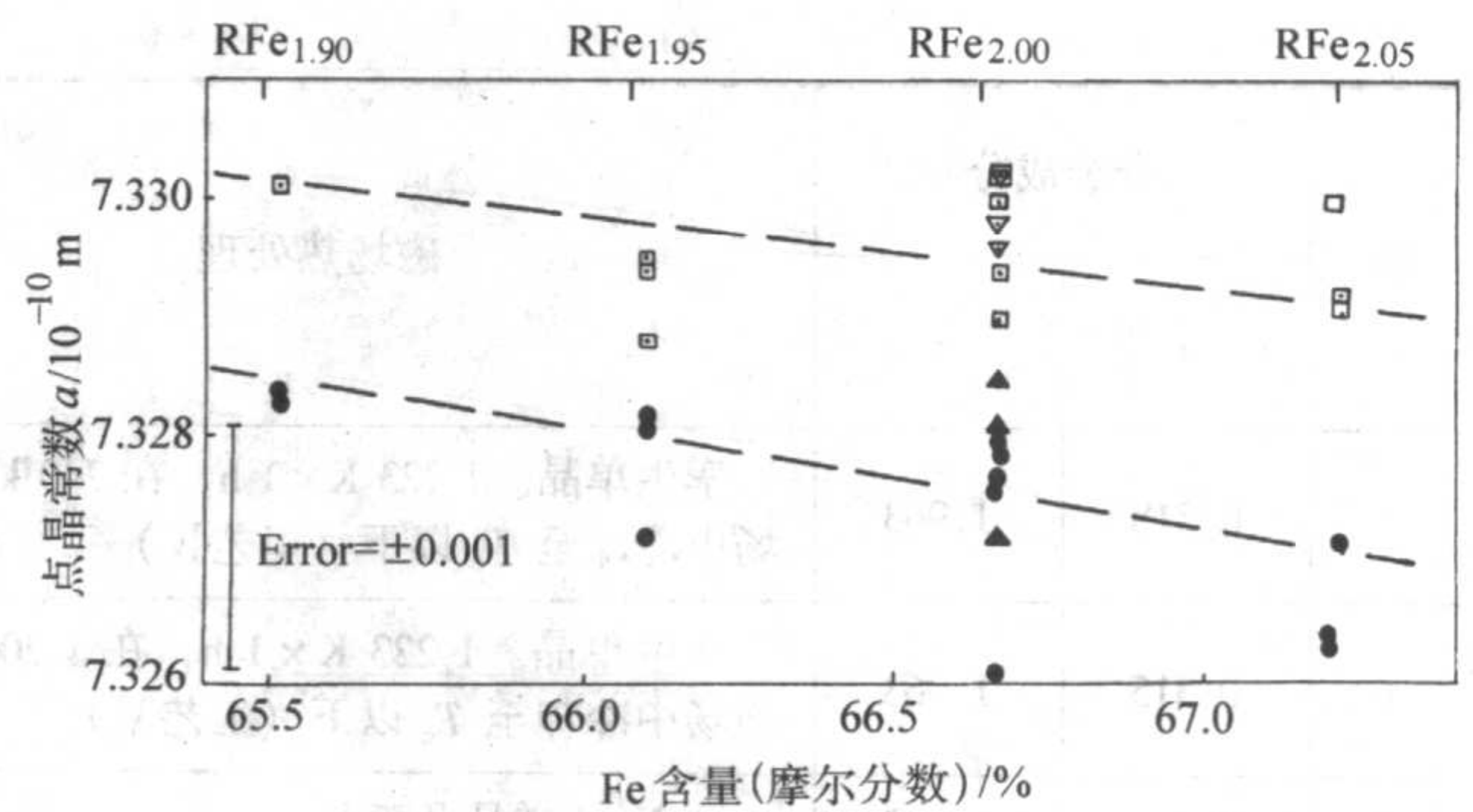


图 12.3-48 铸态与回火态样品点阵常数与 Fe 含量的关系 (●和□为感应炉冶炼的铸态与回火态; ▲和▽为电弧炉冶炼的铸态与回火态。虚线仅是为方便观看而绘出的线)

### 10.3 磁场热处理

磁场热处理是晶体轴向取向的 Tb-Dy-Fe 棒材在热处理时, 沿取向轴垂直的方向施加一定强度的磁场, 然后以一定的冷却速度由高温冷却至居里温度 (656 ~ 670 K) 以下的某一个温度 (例如 373 ~ 473 K)。这样的热处理称为磁场热处理。

#### 10.3.1 <112> 孪生单晶体的磁场热处理

用纯度为 99.97% 的稀土金属 Tb 和 Dy 及 99.98% 的 Fe 作原材料, 在真空电弧炉熔炼母合金, 用垂直悬浮区熔法制造 <112> 轴向取向的孪生单晶, 晶体生长速度约 100 ~ 140  $\mu\text{m}/\text{min}$ 。切取长度 50 mm 的样品进行磁场热处理。样品的成分与磁场热处理的工艺及磁致伸缩性能列于表 12.3-15。No.1 ~ No.6 样品有相同的成分。对比可见, 非取向样品的热处理效果不明显。No.5 ( $\text{Tb}_{0.318}\text{Dy}_{0.682}\text{Fe}_{1.963}$ ) 采用 IV 工艺进行磁场热处理, 在 1.72 MPa 和 200 kA/m 的磁场下测得的  $\lambda$  值为  $1\,990 \times 10^{-6}$ , 在 1.44 kA/m 的磁场 (低场) 下测得的  $\lambda$  值为  $1\,250 \times 10^{-6}$ ,  $d_{33}$  常数达到 200 nm/A。

对于  $\text{Tb}_{0.318}\text{Dy}_{0.682}\text{Fe}_{1.963}$  孪生单晶体来说, 其  $\lambda$  值 (200 kA/m 的磁场下) 随热处理磁场强度的增加而增加。当磁场处理强度分别为 80 kA/m、400 kA/m、740 kA/m、2 000 kA/m, 其  $\lambda$  值 (200 kA/m 的磁场下) 分别为  $970 \times 10^{-6}$ 、 $1\,870 \times 10^{-6}$ 、 $1\,990 \times 10^{-6}$ 、 $1\,800 \times 10^{-6}$ ;  $d_{33}$  常数分别达到 18.6 nm/A、107.5 nm/A、200 nm/A、150 nm/A。可见磁场处理时磁场强度为 740 kA/m 时可获得最佳的磁致伸缩性能。

表 12.3-15  $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_y$  <112> 轴向取向孪生单晶体磁场热处理工艺与磁致伸缩性能

| No. | 合金成分  |       | 磁场热处理   | 孪生单晶体的磁致伸缩性能<br>(测量时施加的预压应力为 1.72 MPa) |  |  |                                |
|-----|-------|-------|---|--|--|--|--------------------------------|
|     | $x$   | $y$   |   | $\lambda/10^{-6}$<br>(在 200 kA/m 时)    | $\lambda_m/H_m$<br>/( $10^{-6}/\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$ ) | $d_{33}/H_s$ /(nm·<br>$\text{A}^{-1}/\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$ ) | Hyst<br>/80 nA·m <sup>-1</sup> |
| 1   | 0.318 | 1.963 | 非取向样品。723 K × 1 h, 然后在磁场中空冷至室温 (工艺 I)                   | 975                                    | 157/5 040  | 37.5/3 200   | 110                            |
| 2   | 0.318 | 1.963 | 孪生单晶。1 223 K × 1 h, 空冷至室温, 然后加热至 723 K, 在零磁场中空冷 (工艺 0)  | 800                                    | 53/3 840   | 12.5/240   | 59                             |
| 3   | 0.318 | 1.963 | 孪生单晶。1 223 K × 1 h, 在 80 kA/m 磁场中冷却至 $T_c$ 以下 (工艺 II)   | 970                                    | 210/6 640  | 18.6/360   | 97                             |
| 4   | 0.318 | 1.963 | 孪生单晶。1 223 K × 1 h, 在 400 kA/m 磁场中冷却至 $T_c$ 以下 (工艺 III) | 1 870                                  | 1 085/14 400   | 107.5/12 800   | 290                            |



续表 12.3-15

| No. | 合金成分  |       | 磁场热处理   | 孪生单晶体的磁致伸缩性能<br>(测量时施加的预压应力为 1.72 MPa) |   |   |                                |
|-----|-------|-------|---|--|---|---|--------------------------------|
|     | x     | y     |   | $\lambda/10^{-6}$<br>(在 200 kA/m 时)    | $\lambda_m/H_m$<br>( $10^{-6}/\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$ ) | $d_{33}/H_s/(\text{nm}\cdot\text{A}^{-1}/\text{A}\cdot\text{m}^{-1})$ | Hyst<br>/80 nA·m <sup>-1</sup> |
| 5   | 0.318 | 1.963 | 孪生单晶。1 223 K×1 h, 在 740 kA/m 磁场中冷却至 $T_c$ 以下 (工艺 IV)  | 1 990                                  | 1 250/14 800  | 200/14 400  | 30.4                           |
| 6   | 0.315 | 1.963 | 孪生单晶。1 223 K×1 h, 在 1 200 kA/m 磁场中冷却至 $T_c$ 以下 (工艺 V) | 1 800                                  | 1 040/16 000  | 150/14 400  | 16.0                           |
| 7   | 0.316 | 1.982 | 同 No.5 样品及工艺  | 1 900                                  | 1 245/16 800  | 337.5/13 600  | 38.4                           |
| 8   | 0.318 | 1.922 | 同 No.5 样品及工艺  | 1 730                                  | 970/12 000  | 120/13 600  | 20.8                           |
| 9   | 0.314 | 1.918 | 同 No.5 样品及工艺  | 1 490                                  | 570/14 800  | 20/15 200   | 14.4                           |
| 10  | 0.310 | 1.897 | 同 No.5 样品及工艺  | 1 420                                  | 460/9 600   | 33.8/760  | 13.6                           |
| 11  | 0.283 | 1.980 | 同 No.5 样品及工艺  | 1 265                                  | 460/24 800  | 10.6/15 200   | 13.6                           |
| 12  | 0.285 | 1.940 | 同 No.5 样品及工艺  | 1 265                                  | 220/20 800  | 10.3/13 600   | 8.4                            |

图 12.3-49 是  $\text{Th}_{0.318}\text{Dy}_{0.682}\text{Fe}_{1.963}$  不同磁场处理工艺在 0 和 6.9 MPa 下的磁致伸缩应变曲线。在表 12.3-15 中,  $\text{Th}_{0.318}\text{Dy}_{0.682}\text{Fe}_{1.963}$  合金采用 0 号热处理工艺, 在 0 MPa 下的磁致伸缩性能很低; 然而相同的合金成分, 采用工艺 IV, 在 0 MPa 下测量时就出现了很大的磁致伸缩跳跃效应。在 14.8 kA/m 磁场下测量时, 其  $\lambda$  值就由原来的  $200 \times 10^{-6}$  突然跳跃到约  $1 500 \times 10^{-6}$ 。在 6.9 MPa 的预压应力下测量时, 也有相同的跳跃效应, 但磁致伸缩开始跳跃的磁场由 8 kA/m 增至 24 kA/m 左右。如图 12.3-50 所示, 为什么在 0 MPa 的预压应力下, 表 12.3-15 中的 No.5 合金会在很低的磁场下出现如此大的  $\lambda$  的跳跃效应呢? 这与磁场热处理的本质有关。

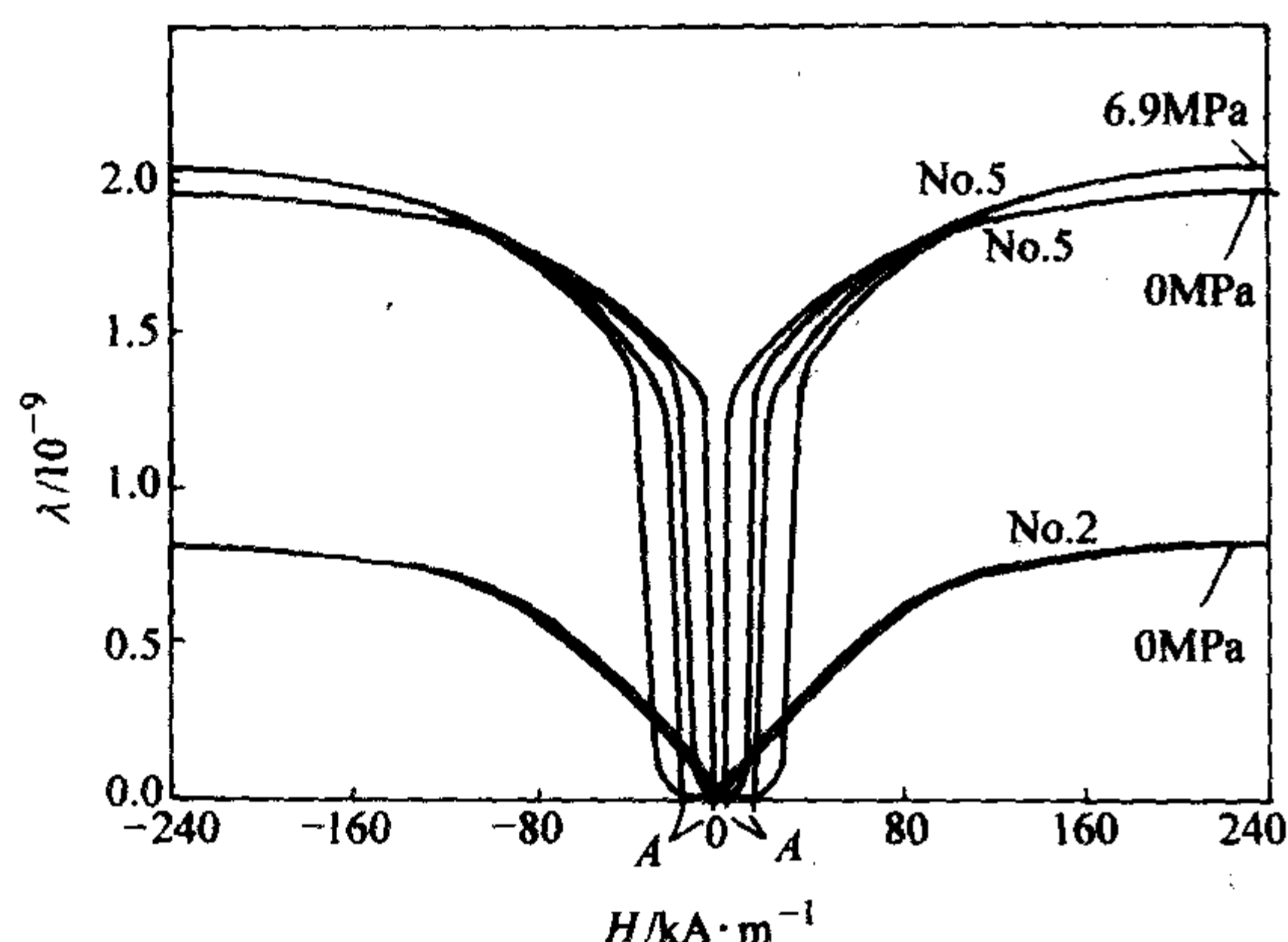


图 12.3-49  $\text{Th}_{0.318}\text{Dy}_{0.682}\text{Fe}_{1.963}$  <112> 轴向取向的孪生单晶经磁场热处理后, 在预压应力为 0 和 6.9 MPa 下测得的  $\lambda \sim H$  曲线。图中曲线的编号与表 12.3-15 中合金的编号相同

图 12.3-50 是表 12.3-15 中不同成分的孪生单晶样品经磁场热处理或非磁场热处理后在 1.72 MPa 预压应力下测得的  $\lambda \sim H$  曲线。可见  $\text{Th}_{0.318}\text{Dy}_{0.682}\text{Fe}_{1.963}$  <112> 轴向取向的孪生单晶体在零磁场中冷却处理, 磁致伸缩很低; 而该样品经工艺 IV 磁场热处理后的磁致伸缩性能显著地提高。然而, 如果合金中 Tb 含量降低或稀土总量提高 (Fe 含量减少) 时, 磁场热处理的效果降低。

孪生单晶 <112> 轴向取向样品是指样品内存在 1 个或几个孪晶界的单晶体。假定 <112> 轴向取向的孪生单晶存在一个孪晶面 {111}。在磁场热处理时, 孪生单晶的晶体位向关系示于图 12.3-51。当在磁场中样品由高温 (高于  $T_c$ )

冷却下来, 通过  $T_c$  时, 样品由顺磁性转变为铁磁性, 同时形成磁畴。假若没有磁场的作用, 磁畴的磁矩可能均匀地沿 <111> 晶族的 8 个等效方向。然而在磁场作用下, 由于静磁能的作用, 磁畴的磁矩仅沿与磁场方向平行的 [111] ( $90^\circ$ ) 和  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  ( $90^\circ$ ) 晶向, 形成  $90^\circ$  (相对于 <112> 晶体轴来说) 畴结构。这样的  $90^\circ$  畴结构在高温下形成, 形成时由于自发磁致伸缩应变, 导致晶体的应变, 而固定下来。这样的  $90^\circ$  畴结构自然在 0 MPa 的预压应力下产生很大的磁致伸缩跳跃。

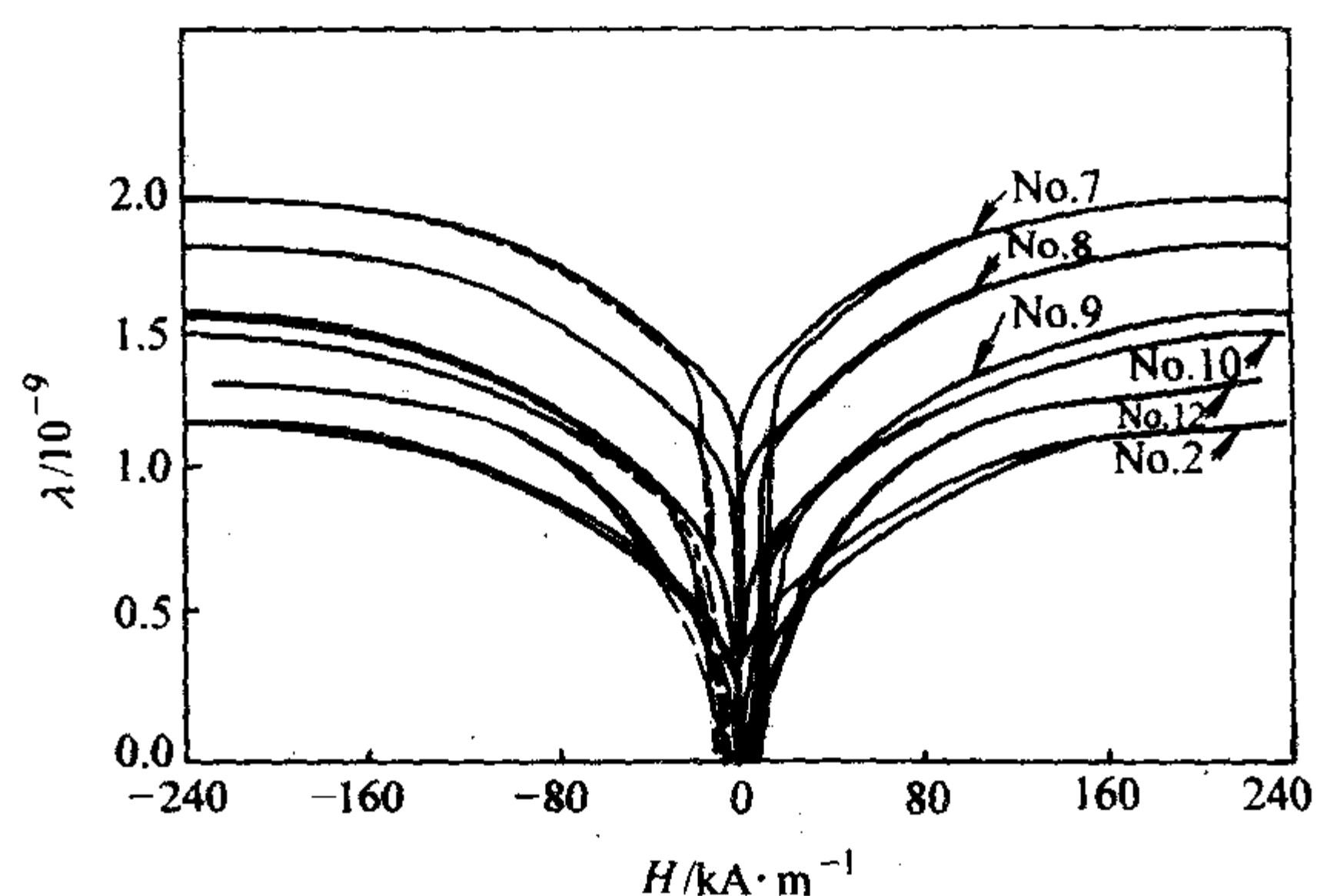


图 12.3-50 表 12.3-15 中不同合金的 <112> 轴向取向孪生单晶样品经磁场热处理或非磁场热处理后在 1.72 MPa 预压应力下测得的  $\lambda \sim H$  曲线。合金的编号与表 12.3-15 中的相同

### 10.3.2 <112> 轴向取向多晶样品的磁场热处理

用改进的布里奇曼法 (MB 法) 制造  $\text{Th}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.92}$  <112> 轴向取向的多晶样品, 经 950℃ 热处理后作为起始状态, 用两种磁场热处理工艺: ①在 Ar 气保护下, 加热至 950℃ 保温 7 h, 然后以 20 K/min 的速度在磁场强度为 1 000 kA/m 的环境中冷却至室温。②将样品加热至 450℃ 然后以 20 K/min 的速度在磁场强度为 1 000 kA/m 的环境中冷却至室温。磁场方向与样品轴向垂直。测量所得样品在不同磁场 (0~120 kA/m) 和不同预压应力 (0~20 MPa) 磁致伸缩性能, 所得结果示于图 12.3-52。可见和样品的起始状态相比, 950℃ 和 450℃ 的磁场热处理, 可提高材料低应力 ( $\sigma < 7\text{MPa}$ ) 下的  $\lambda$  值 (在 120 kA/m), 但最大的  $d_{33}$  常数有所降低。例如起始状态样品在 10 MPa 下,  $d_{33}$  可达 185 nm/A 左右; 而经 1 223 K 磁场热处理后, 最大的  $d_{33}$  仅有 80 nm/A 左右。950℃ 磁场热



处理后样品的  $k_{33}$  值保持不变。经磁场热处理后, 最大磁导率大幅度下降, 这与  $90^\circ$  畴结构的形成有关。

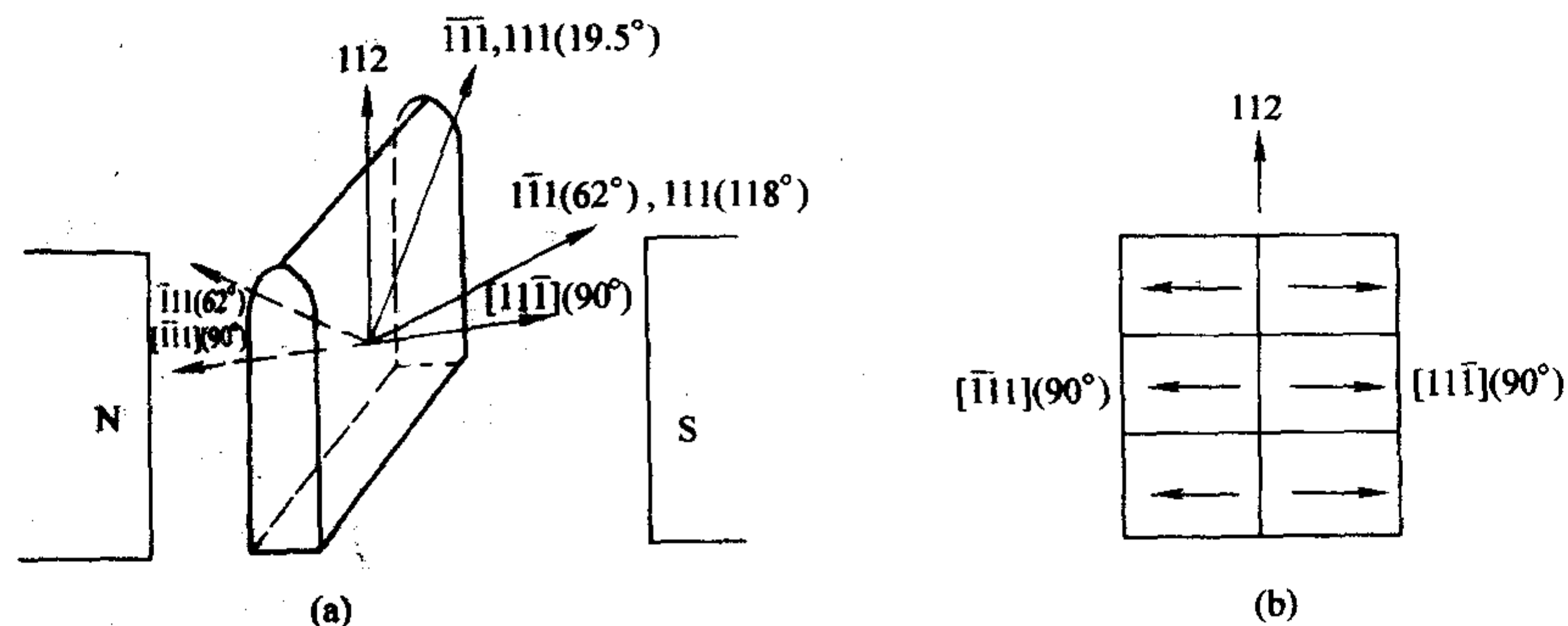


图 12.3-51  $\langle 112 \rangle$  轴向取向的孪生单晶样品在磁场热处理时施加磁场方向与晶体方位之间的关系 (a) 和  $90^\circ$  畴结构 (b)

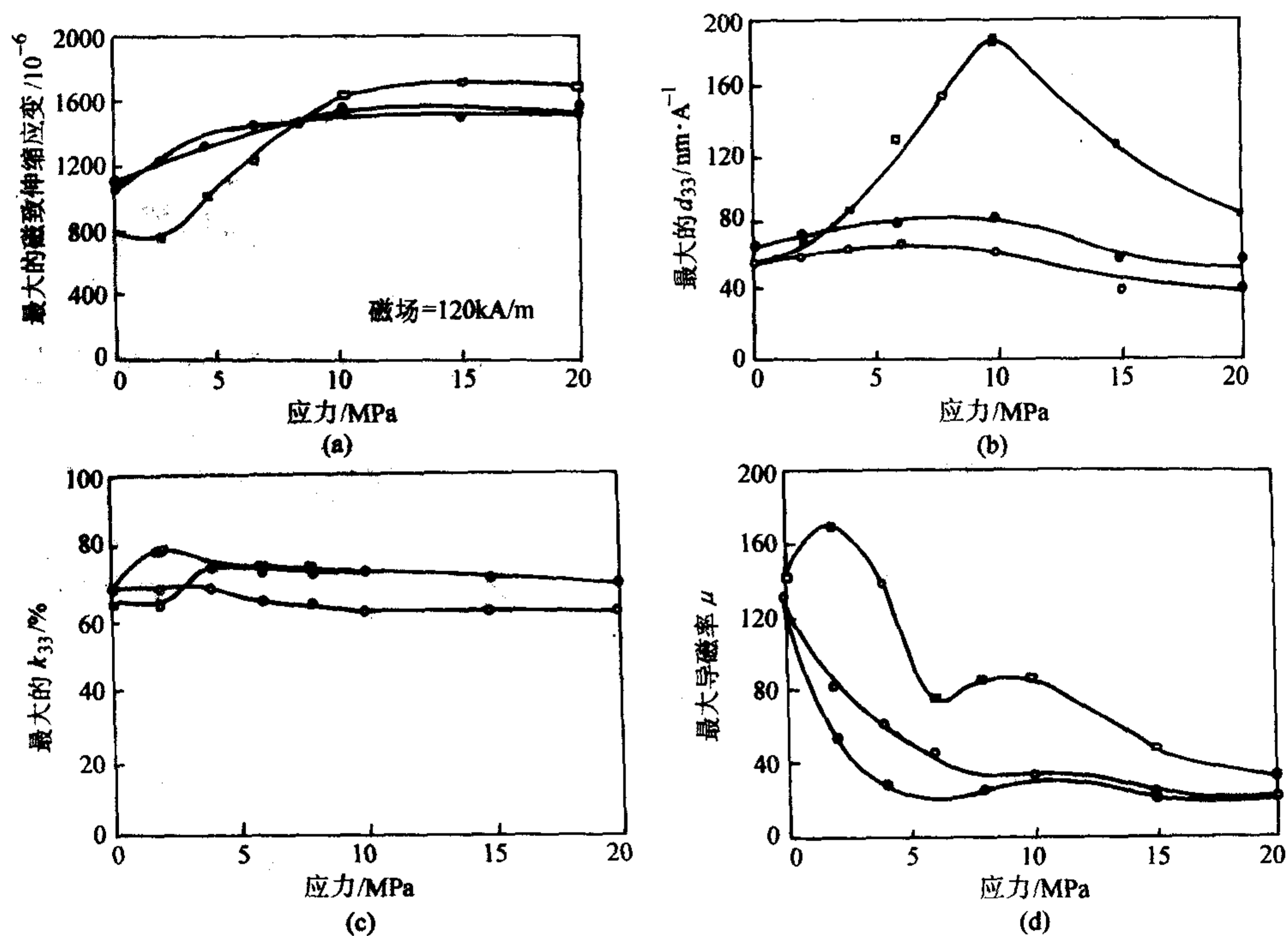


图 12.3-52  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.92}$   $\langle 112 \rangle$  轴向取向的多晶样品在 120 kA/m 下的  $\lambda$  值 (a); 最大的  $d_{33}$  常数 (b);  $k_{33}$  值 (c); 最大导磁率 (d)。(■起始态; ●950°C 磁场热处理; ○450°C 磁场热处理;)

图 12.3-53 是  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.92}$   $\langle 112 \rangle$  轴向取向的多晶样品在 1 223 K 磁场热处理前后在 10 MPa 预压应力测得的  $\lambda \sim H$  曲线。可见 1 223 K 磁场热处理对  $\langle 112 \rangle$  轴向取向的多晶样品来说处理效果远没有孪生单晶的处理效果好。原因是  $\langle 112 \rangle$  轴向取向的多晶体各不同晶粒的  $[111]$  ( $90^\circ$ ) 和

$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  ( $90^\circ$ ) (见图 12.3-50) 是任意取向的, 磁场热处理时, 磁场不一定与每一个晶粒的  $[111]$  和  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  都平行。因此不可能形成完整的  $90^\circ$  畴结构。因此磁场热处理效果不如孪生单晶的效果那么明显。

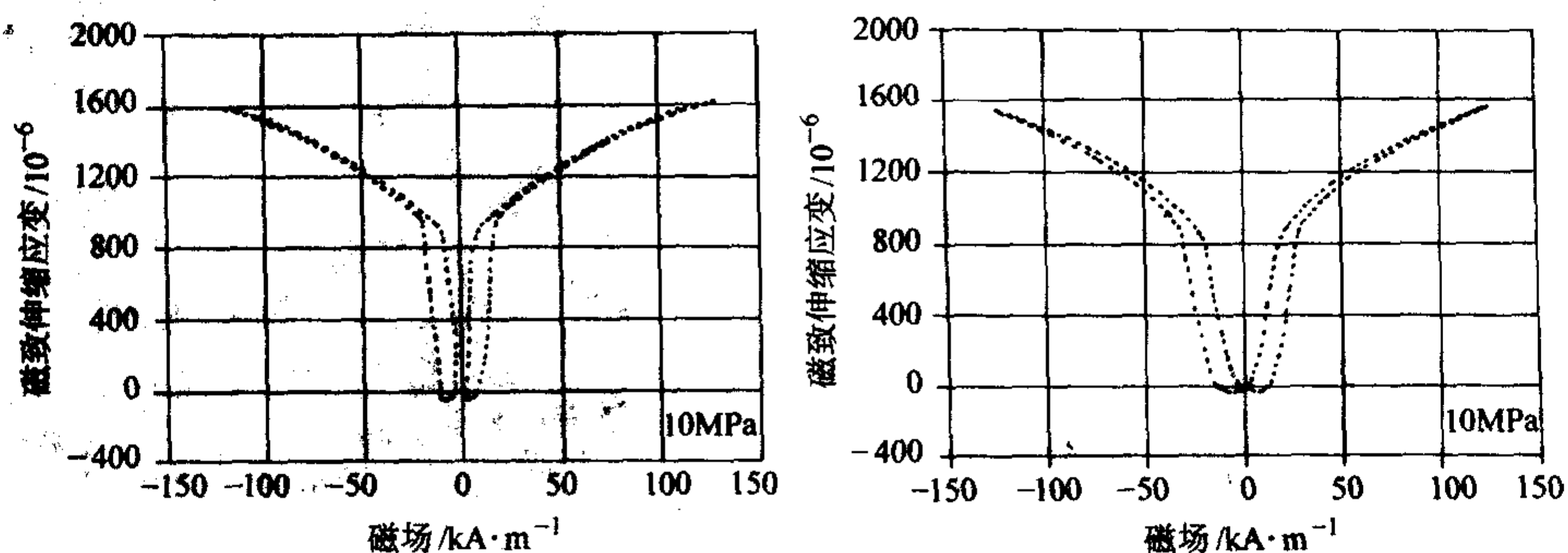


图 12.3-53  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.92}$   $\langle 112 \rangle$  轴向取向的多晶样品在 1 223 K 磁场热处理前 (a)、后 (b) 的  $\lambda \sim H$  曲线 (预压应力为 10 MPa)



## 11 Tb-Dy-Fe 的畴结构与磁化过程

稀土巨磁致伸缩材料是借助于磁能转化为磁弹性能来实现能量转换或做功的。磁能是外磁场对稀土巨磁致伸缩材料驱动棒磁化时所做的功，它可表达为  $E_m = -H\mu_0 M_s \cos\theta$  或  $E_m = -HB \cos\theta$ 。可见在一定的磁场作用下，磁能的大小与  $B$  的变化和  $\theta$  ( $\theta$  是  $H$  与  $M_s$  的方向的夹角) 的变化有关。磁弹性能  $E_{me} = \frac{1}{2} E \lambda^2$  依赖于  $E$  和  $\lambda$  的二次方之积。也就是对驱动棒磁化并做功，此功又以磁弹性能的形态储存在驱动棒内，并驱使驱动棒做功。

上面所讲的磁场对驱动棒所做的功与  $\Delta B$  和  $\Delta\theta$  有关，那么  $\Delta B$  和  $\Delta\theta$  对  $E_m$  的贡献哪一个更大呢？这与材料的畴结构有关。为此首先讨论材料的畴结构。

### 11.1 Tb-Dy-Fe 的畴结构

前面已指出 Tb-Dy-Fe 具有立方 Laves 相结构，它的  $\langle 111 \rangle$  轴是易磁化轴， $\langle 100 \rangle$  轴是难磁化轴，并且它的磁致伸缩各向异性特别大， $\langle 111 \rangle$  方向的磁致伸缩应变是  $\langle 100 \rangle$  方向的 16.4 倍。样品磁致伸缩应变主要由  $\langle 111 \rangle$  晶轴的磁致伸缩应变来贡献。对于  $\langle 112 \rangle$  轴向取向的多晶材料来说，在热退磁状态，磁矩沿 8 个方向分布。 $\langle 112 \rangle$  轴向取向的多晶材料的磁畴磁矩的可能方向如图 12.3-54 所示。但样品的实际情况可能较为复杂。原因是热退磁状态的样品的磁畴结构要受其退磁能以及畴壁与孪晶界、树枝晶边界、以及其他晶体缺陷相互作用的影响。对于长棒状样品来说，退磁场能的影响可能是最重要的。因此在多数情况下，在长棒状样品中可观察到与取向轴成  $19.5^\circ$ 、 $62^\circ$  的  $180^\circ$  的畴壁结构，或少量的封闭畴。如果没有外界（磁场及应力）的影响，很少出现  $90^\circ$  畴结构。例如图 12.3-55 是  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}$  合金  $\langle 112 \rangle$  轴向的孪生单晶体，在垂直晶体生长方向  $\langle 112 \rangle$  的截面上，用 Kerr 效应法观察到的  $180^\circ$  畴结构图。图 12.3-56 是在 28 kA/m 磁场下，用毕特法观察到的片状畴结构。而图 12.3-57 是用 SEM 观察到的多晶 Terfenol-D 的畴结构。不同晶粒内均存在彼此平行的片状畴结构，同时存在不同角度的畴结构，在样品表面还存在封闭畴等。

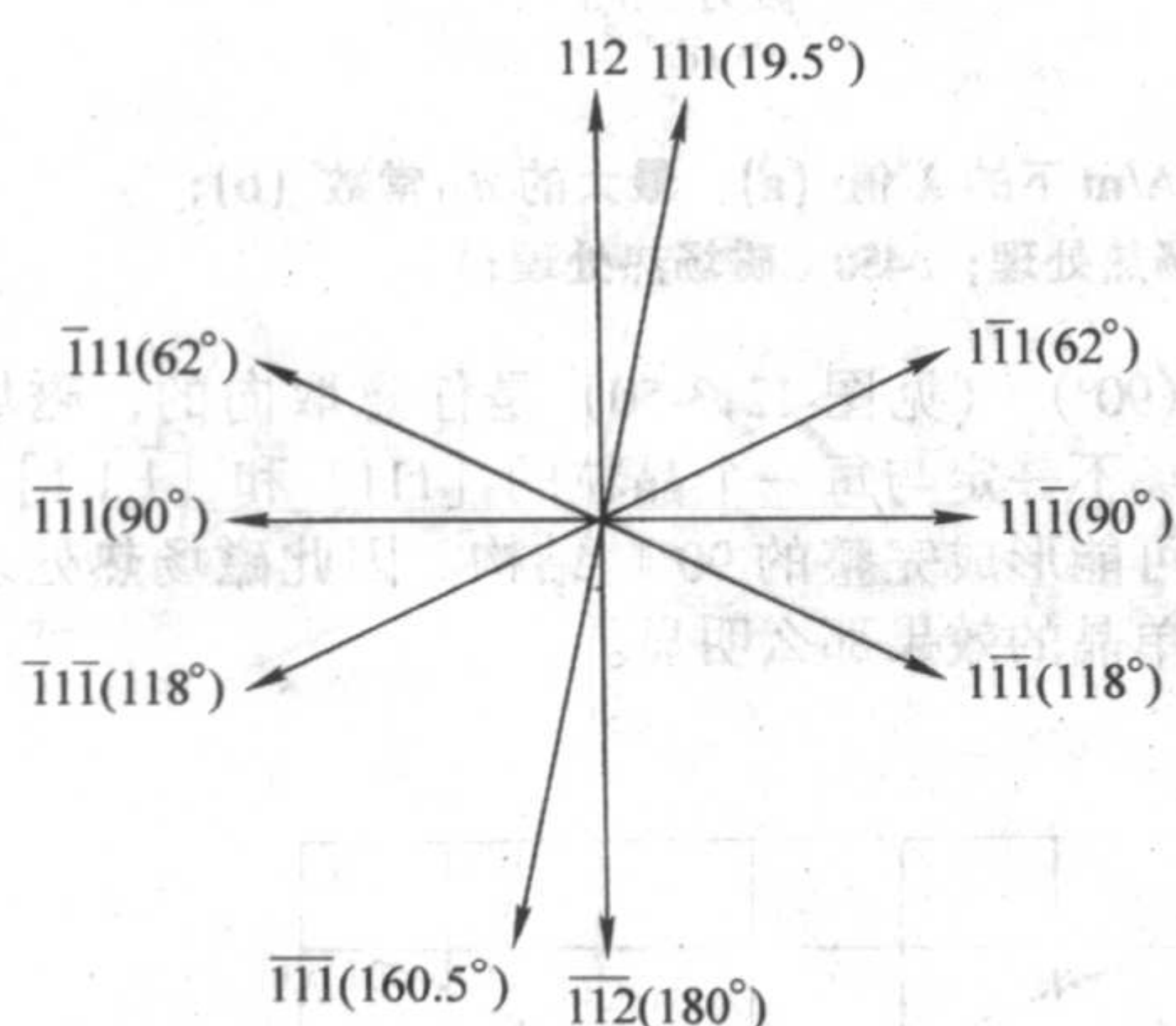


图 12.3-54  $\langle 112 \rangle$  轴向取向的多晶 Tb-Dy-Fe 材料的磁畴磁矩的可能方向

### 11.2 磁化过程与磁致伸缩应变

线性磁致伸缩应变是技术磁化过程的效应。一般来说在技术磁化过程中， $180^\circ$  畴壁位移对磁致伸缩应变的贡献很小，只有非  $180^\circ$  畴壁位移或  $90^\circ$  畴的磁矩转动才对磁致伸缩有贡献。基于这样的认识就不难理解在 11 节中提出的  $\Delta B$  和  $\Delta\theta$  中哪一个参量对线性磁致伸缩应变贡献大的问题。实

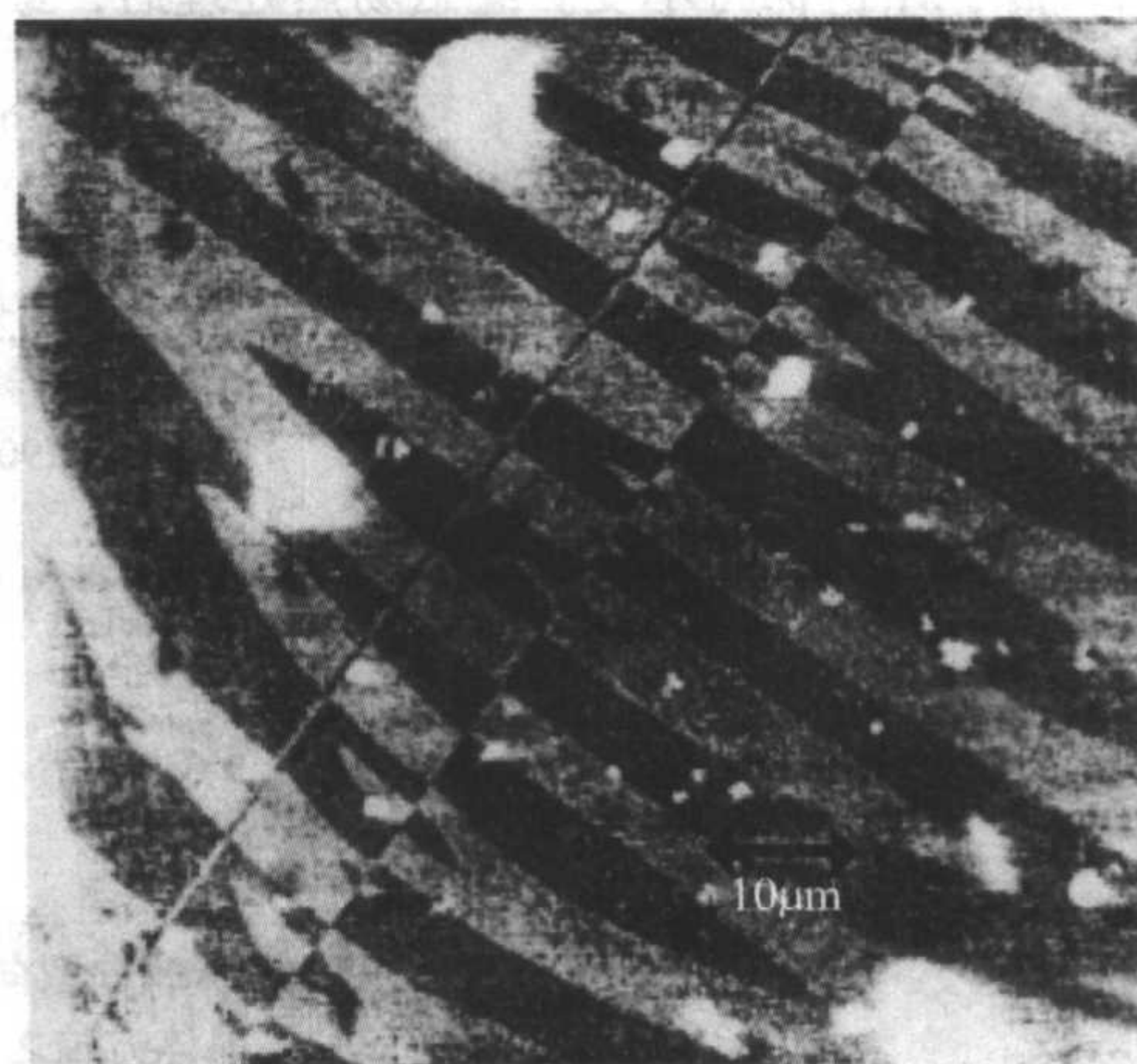


图 12.3-55  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}$  合金孪生单晶体在垂直晶体生长方向  $\langle 112 \rangle$  的截面上观察到的  $180^\circ$  畴。该  $180^\circ$  畴的磁矩在孪晶界处发生弯折

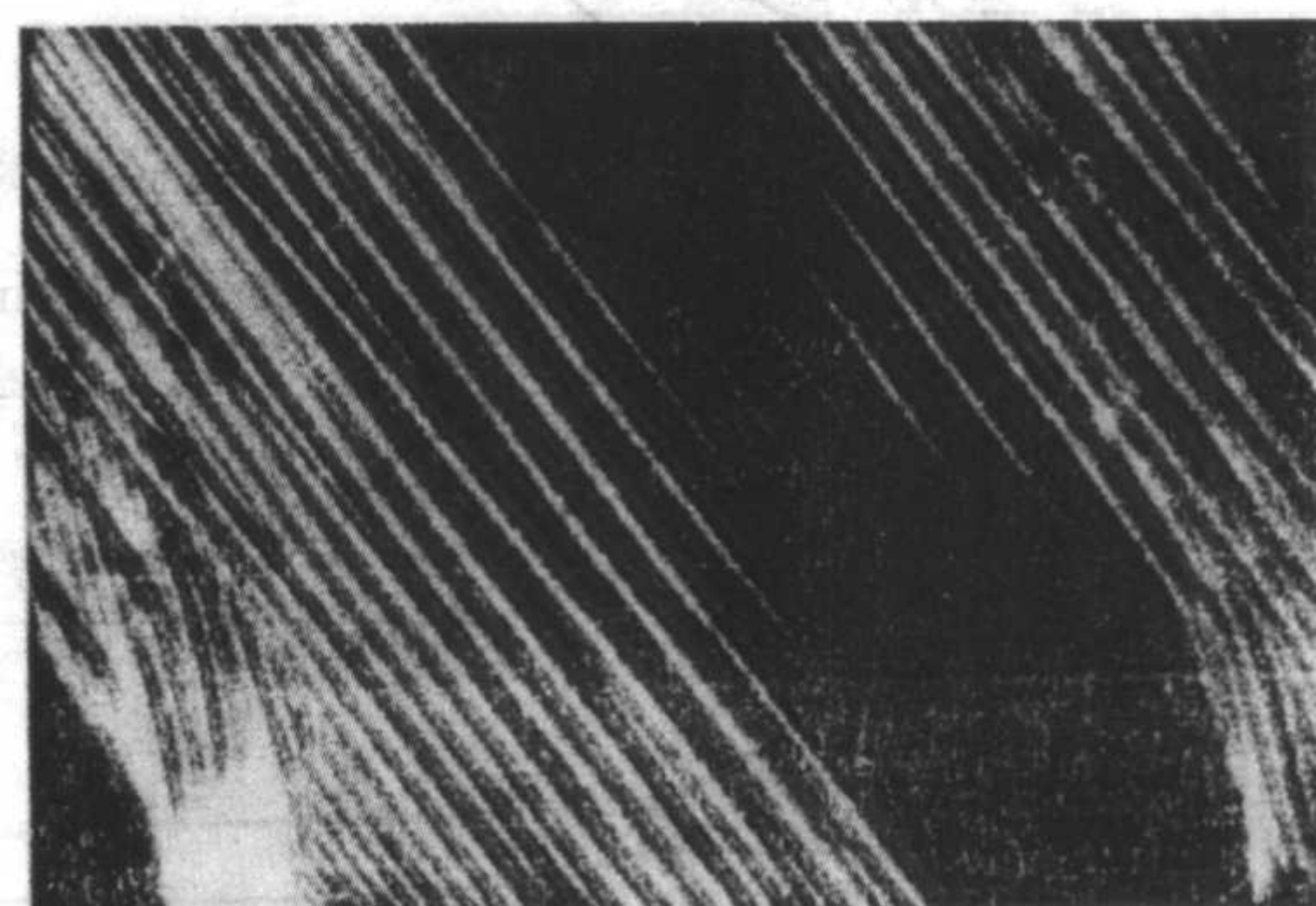


图 12.3-56  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}$  Terfenol-D 多晶合金在 28 kA/m 磁场下观察到的毕特畴结构

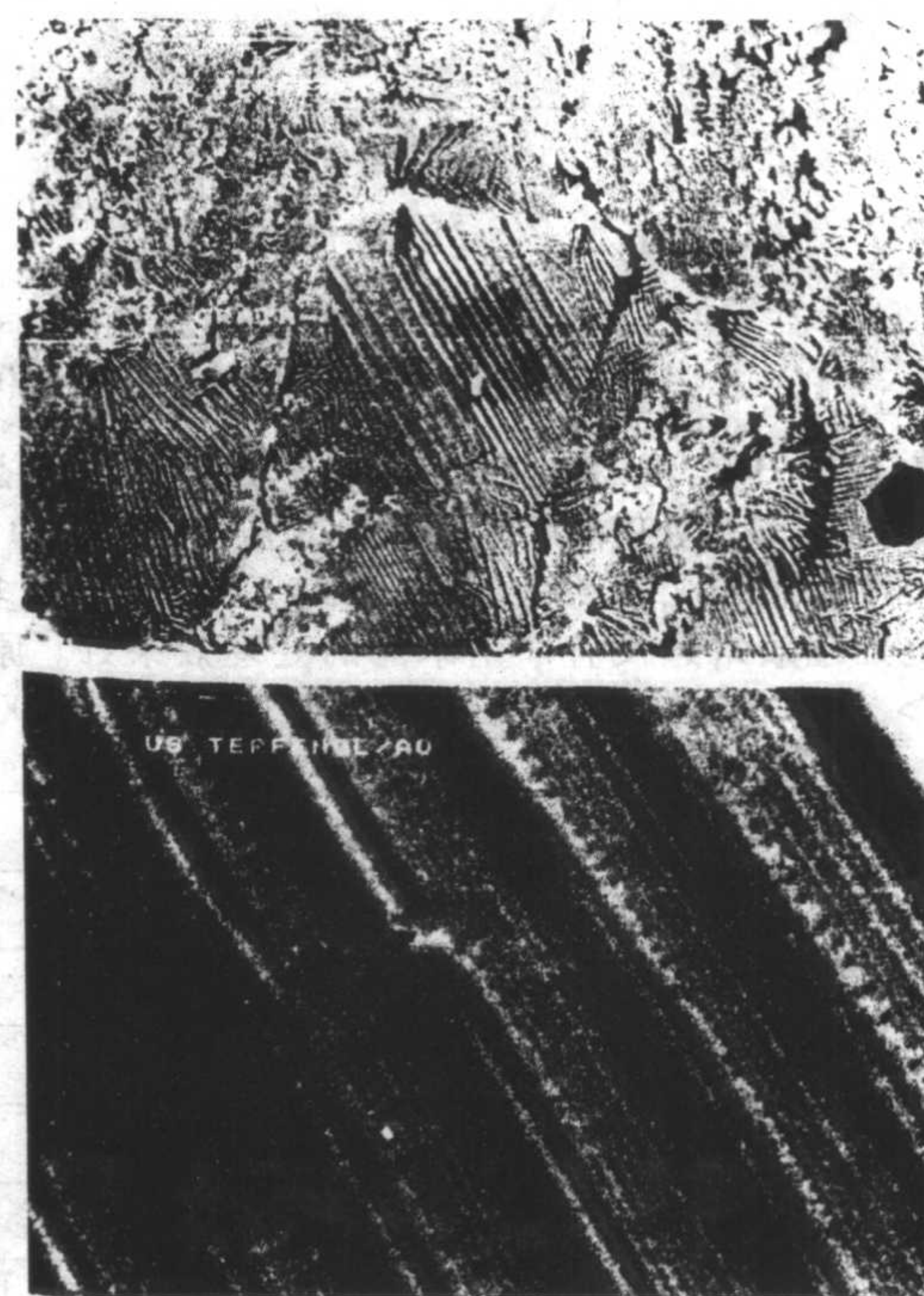


图 12.3-57 用 SEM 观察到的多晶 Terfenol-D 的畴结构

验证明， $\lambda$  与  $B$  存在如图 12.3-58 的关系。该图的横轴代表



$B$  值, 纵轴代表  $\lambda$ , 其大小分别用相应的标尺来度量。在零应力状态下, 外磁场的作用使  $B$  变化很大 (起始平坦阶段), 但引起的  $\lambda$  变化很小, 这可以认为是零应力的情况下, 磁化引起的主要是  $180^\circ$  畴壁的位移, 它对  $\lambda$  的贡献几乎为零。当预应力分别增至 5 MPa 和 10 MPa 时,  $b$  轴的平坦阶段缩小, 而  $B$  的变化引起了  $\lambda$  急剧地增加。原因是对于  $\langle 112 \rangle$  轴向取向多晶 Tb-Dy-Fe 材料来说, 随应力的增加, 磁弹性能  $E_{me} = -\frac{3}{2}\lambda_s \sigma \cos^2 \theta$  ( $\theta$  是磁场与预压应力的夹角) 降低, 磁矩将向预压应力的方向偏转。当  $\theta = 90^\circ$  时,  $\cos \theta = 0$ , 磁弹性能最低。很明显当预压应力足够大时, 对于  $\langle 112 \rangle$  轴向取向多晶来说其  $19.5^\circ$ 、 $62^\circ$  的  $180^\circ$  畴结构将消失, 或对于  $\langle 110 \rangle$  轴向取向多晶来说, 其  $35^\circ$  的  $180^\circ$  畴结构将消失, 从而形成  $[11\bar{1}]$  ( $90^\circ$ ) 和  $[\bar{1}\bar{1}1]$  ( $90^\circ$ ) 或  $[11\bar{1}]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 、 $[1\bar{1}\bar{1}]$ 、 $[\bar{1}11]$  ( $90^\circ$ ) 畴结构。当外场沿  $\langle 112 \rangle$  方向时, 外场作用使这种  $90^\circ$  畴转动, 导致  $\lambda$  的急剧增加, 即  $\lambda$  的跳跃效应, 这就可获得大的磁致伸缩应变。表 12.3-11 表明  $\langle 110 \rangle$  轴向取向的多晶 Tb-Dy-Fe 材料比  $\langle 112 \rangle$  轴向取向的多晶有更高的低场磁致伸缩应变值, 其原因就在于  $\langle 110 \rangle$  轴向取向的多晶材料, 有 4 个  $\langle 111 \rangle$  晶轴方向与  $\langle 110 \rangle$  轴向垂直, 同时在热退磁状态只有 1 个  $35^\circ$  的  $180^\circ$  畴存在。它在外加预压应力作用下更容易消失, 从而形成更加完整的  $90^\circ$  畴结构。因此  $\langle 110 \rangle$  轴向取向的多晶 Tb-Dy-Fe 材料有更高的低场磁性能。

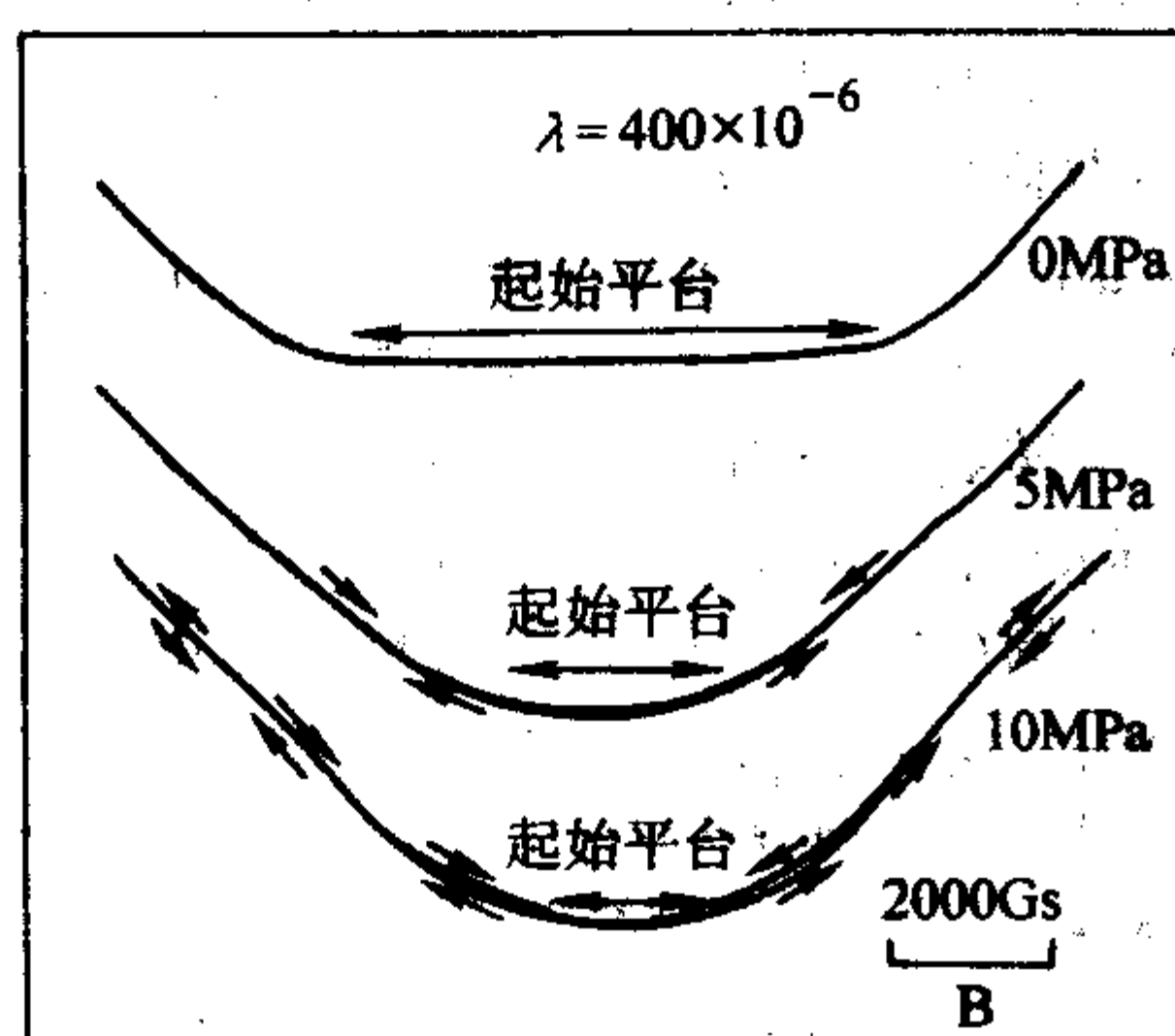
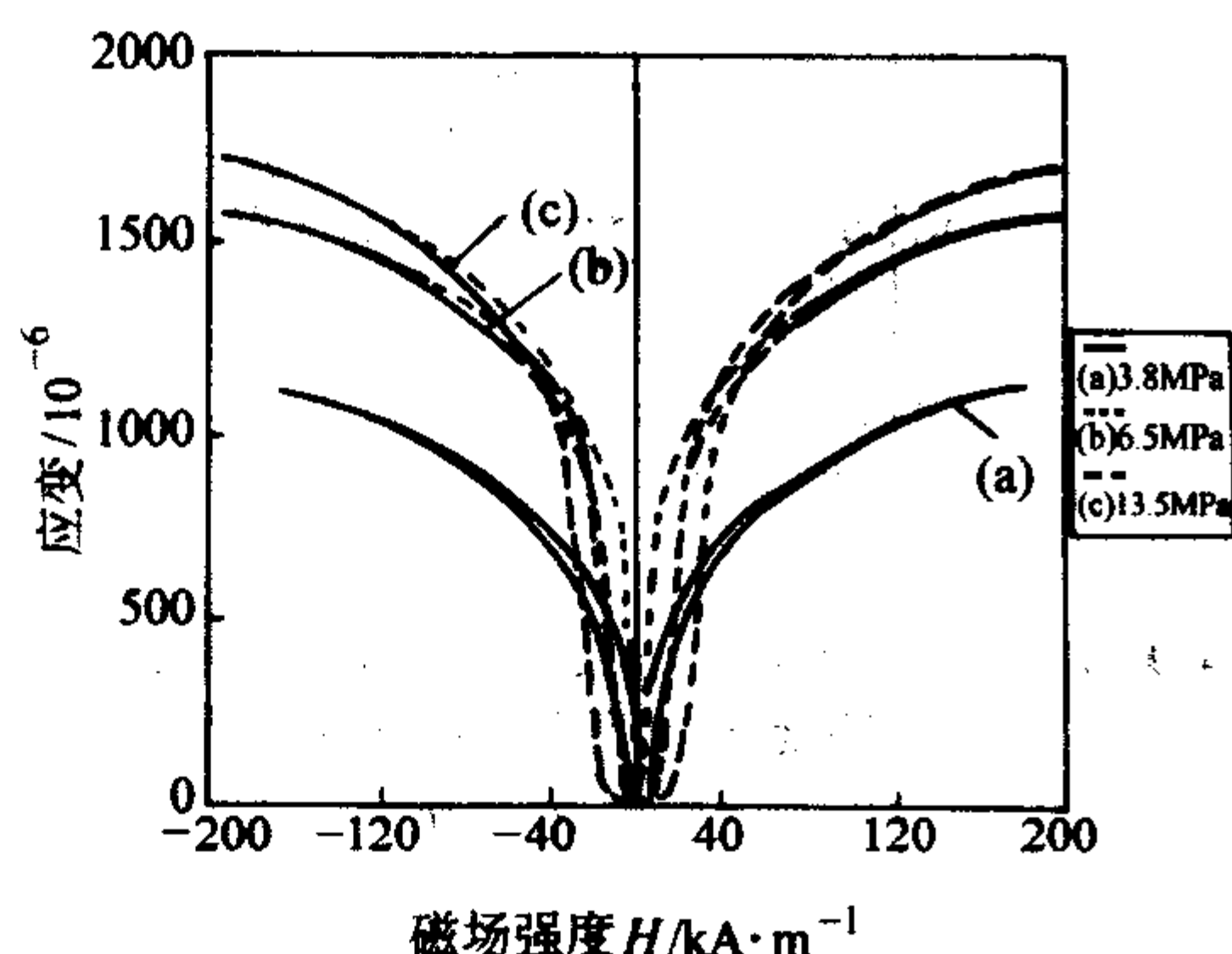


图 12.3-58 Tb-Dy-Fe 晶体中  $\lambda \sim B$  关系曲线及与预压应力的关系



## 12 预压应力与磁致伸缩材料的性能

Tb-Dy-Fe 材料, 不论是  $\langle 112 \rangle$  轴向取向的 Terfenol-D, 还是  $\langle 110 \rangle$  轴向取向的 TDT110 材料, 在热退磁状态其畴结构主要以  $180^\circ$  畴结构为主。  $\langle 112 \rangle$  轴向取向多晶棒状材料, 主要是与棒状样品成  $19.5^\circ$  和  $62^\circ$  的  $180^\circ$  畴结构;  $\langle 110 \rangle$  轴向取向多晶棒状材料, 主要是与棒状样品成  $35^\circ$  的  $180^\circ$  畴结构。当然还存在与棒状轴垂直的  $180^\circ$  封闭畴。当外磁场沿轴向使这种材料磁化时, 在零预压应力下其磁致伸缩应变值颇低, 见图 12.3-49 和图 12.3-60 中的 No.2 样品。为获得高的磁致伸缩应变, 必须使材料的原始状态存在与棒状样品轴垂直的  $90^\circ$  畴结构。获得这种畴结构的途径有两条: 一是横向磁场热处理, 使其形成  $90^\circ$  畴结构, 这样在零压应力下也有很大的磁致伸缩的跳跃效应和很高的低场磁致伸缩应变 (见图 12.3-49 中的 No.5 样品); 二是施加预压应力, 在预作用下使在垂直压应力方向的弹性能降低, 从而使样品以  $180^\circ$  畴为主转化为以  $90^\circ$  畴为主。  $90^\circ$  畴结构越完全, 低场磁致伸缩性能越好, Tb-Dy-Fe 合金驱动棒材施加预应力的主要作用是将  $180^\circ$  畴为主转化为以  $90^\circ$  畴为主。

### 12.1 预压应力的大小对 $\lambda \sim H$ 曲线的影响

#### 12.1.1 预压应力对 $\langle 112 \rangle$ 轴向取向样品的 $\lambda \sim H$ 曲线的影响

图 12.3-59 是预压应力对垂直悬浮区熔法 (FSZM 法) 制备的  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}$   $\langle 112 \rangle$  轴向取向的大晶粒样品的影响。可见若压力小于 3.8 MPa, 则样品的磁致伸缩应变较小, 不管是低场下还是高场下都是如此。当预压力增至 6.5 MPa, 可明显提高低场的磁致伸缩应变和低场下  $\lambda$  的跳跃效应。当预压力增至 13.5 MPa, 低场的磁致伸缩应变及  $\lambda$  的跳跃效应仍较明显。然而继续增加预压力, 如  $\sigma = 27.4$  MPa, 虽然高场的  $\lambda$  有所增加, 但出现  $\lambda$  的跳跃效应对应的磁场也明显增大,  $d_{33}$  对应的磁场也增大。当预压力增至 55.3 MPa 时,  $\lambda$  的跳跃效应对应的磁场已增加到 80 kA/m 左右, 并且高磁场 (200 kA/m) 下的  $\lambda$  值也有所降低。从应用的角度来说, 最佳应力应是 6.5 MPa 左右。

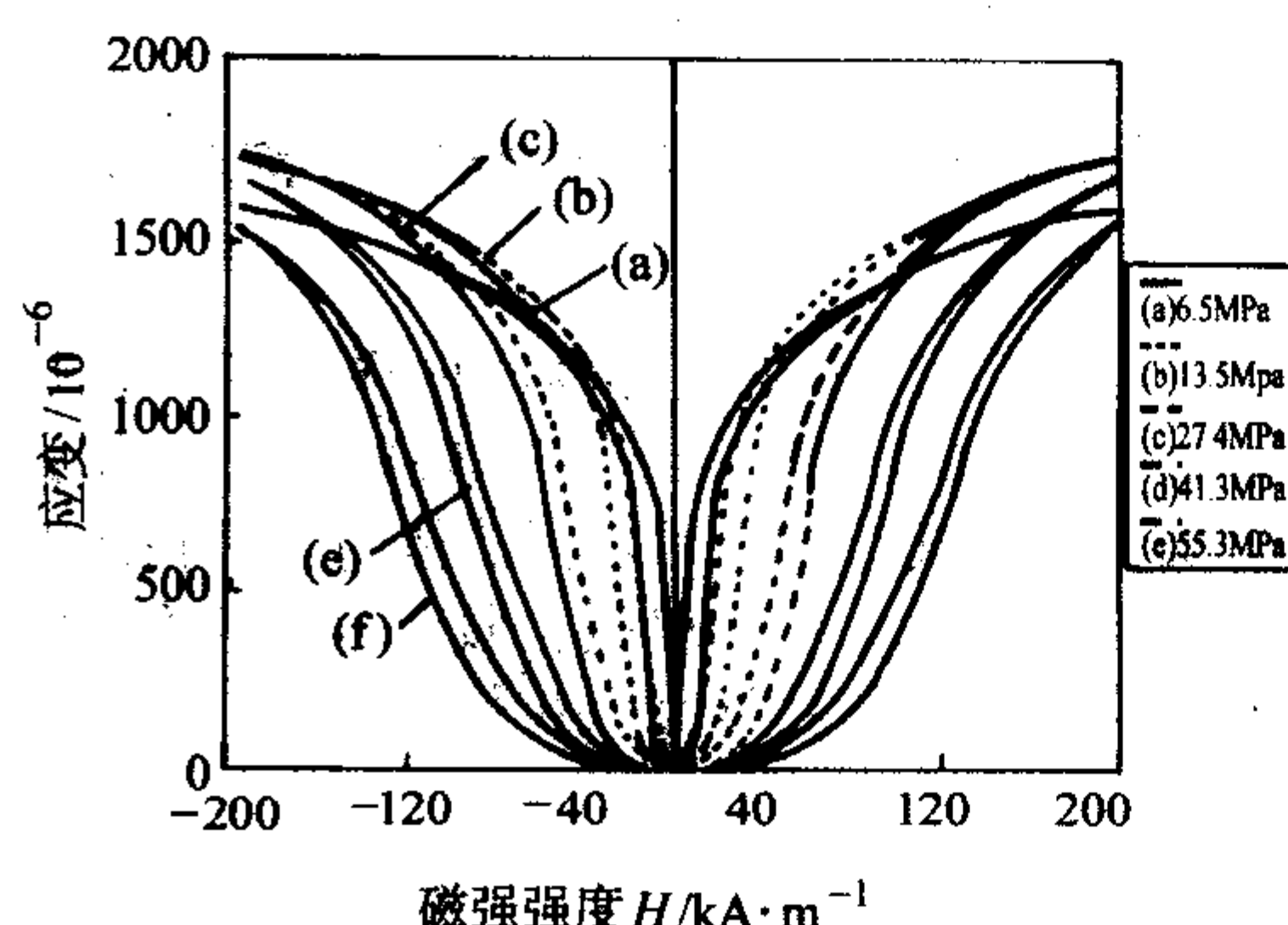


图 12.3-59 预压应力  $\langle 112 \rangle$  轴向取向的  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}$  大晶粒样品  $\lambda \sim H$  曲线的影响

#### 12.1.2 预压应力对 $\langle 110 \rangle$ 轴向取向样品的 $\lambda \sim H$ 曲线的影响

图 12.3-60 是预压应力对高温梯度定向凝固法制造的  $\langle 110 \rangle$  轴向取向的  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{FeM})_{1.95}$  多晶样品  $\lambda \sim H$  曲线的影响。可以看出, 不加压力时, 其磁致伸缩系数较低; 加压力后, 材料表现出  $\lambda$  的跳跃效应。随着压力的提高, 磁

致伸缩值向高场处转移。在静态下,  $\langle 110 \rangle$  轴向取向材料在 5~8 MPa 下具有最优的低场性能。

因此, 在以位移输出为主要目的的功能器件的设计当中, 对  $\langle 110 \rangle$  轴向取向的多晶材料来说, 其预压应力应选择在 5~8 MPa。



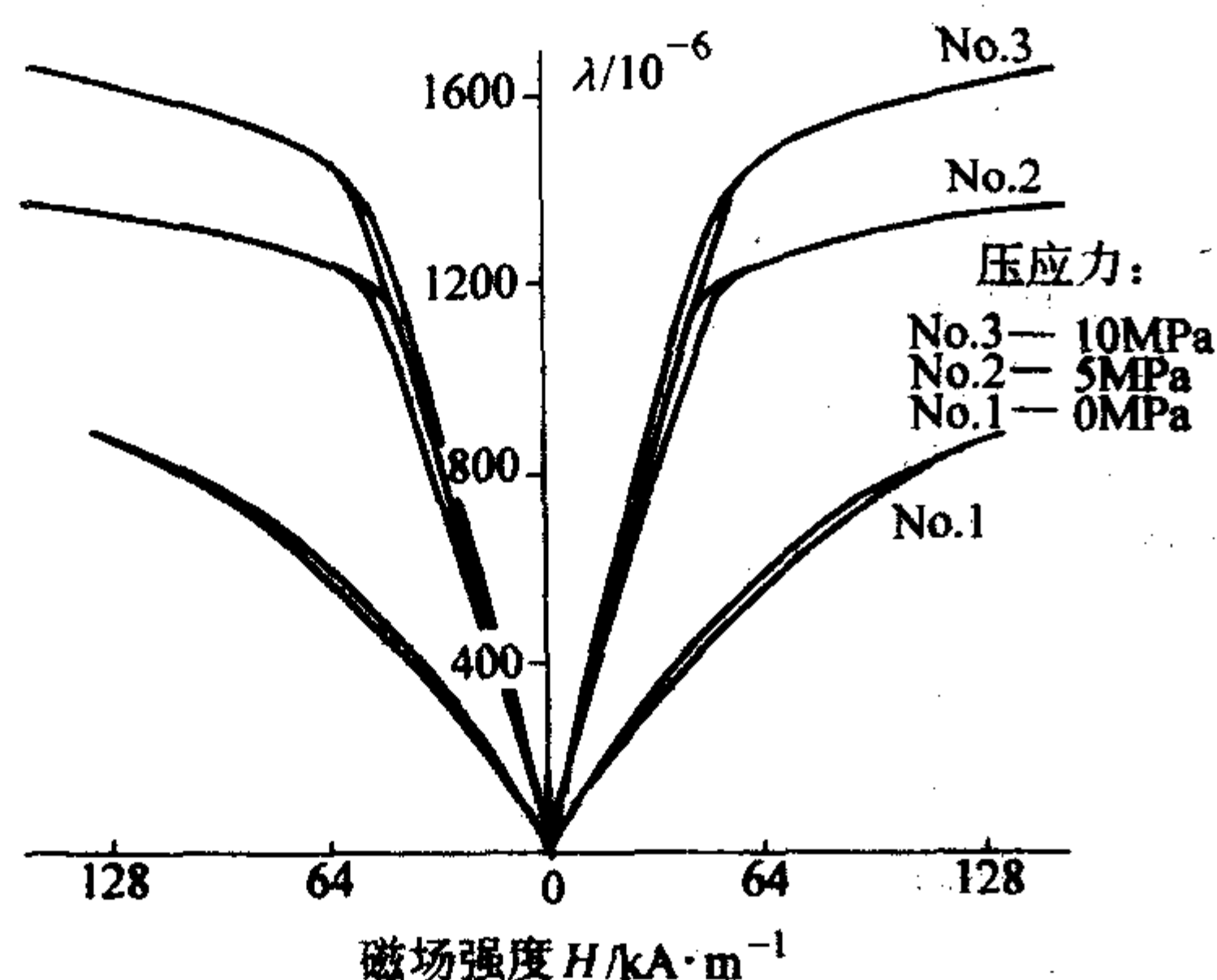


图 12.3-60 预压应力对  $\langle 110 \rangle$  轴向取向的  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{FeM})_{1.95}$  多晶样品  $\lambda \sim H$  曲线的影响

## 12.2 预压应力的大小对 $k_{33}$ 曲线的影响

由预压应力与材料磁致伸缩应变曲线 ( $\lambda \sim H$ ) 的关系可知, 预压应力显著影响  $d_{33}$ , 由式 (12.3-15) 知道,  $d_{33}$  直接影响  $k_{33}$ 。实验结果表明  $\langle 110 \rangle$  轴向取向  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{FeM})_{1.95}$  合金棒的  $k_{33}$  与预压应力的关系如图 12.3-61 所示。可见零预压应力下,  $k_{33}$  仅有 0.64 左右, 随预压应力的提高,  $k_{33}$  提高, 在预压应力为 5 MPa 左右时,  $k_{33}$  可达 0.70。此后预压应力的提高会导致  $k_{33}$  的降低。当预压应力为 20 MPa 时,  $k_{33}$  降低到 0.61 左右。

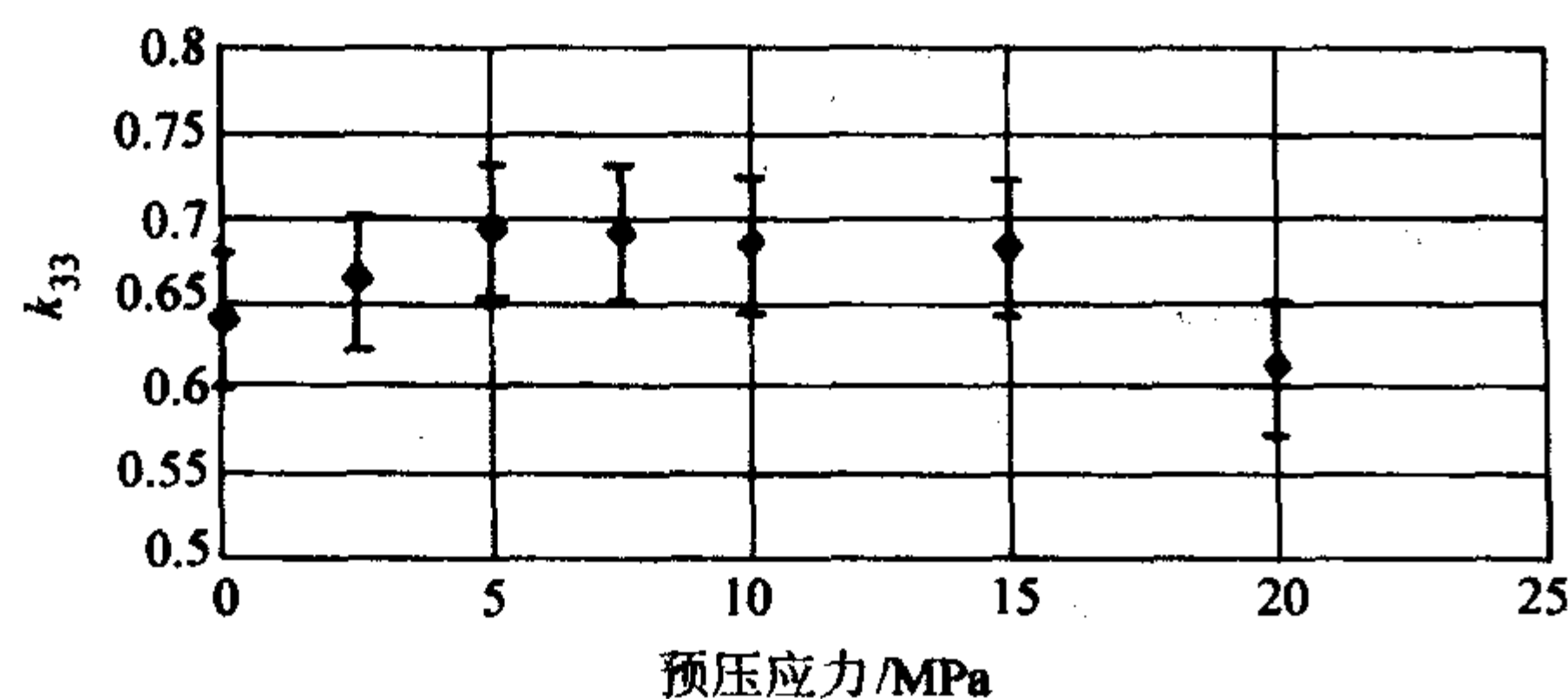


图 12.3-61  $\langle 110 \rangle$  轴向取向的  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{FeM})_{1.95}$  合金的  $k_{33}$  与预压应力的关系

## 12.3 三种轴向取向样品形成 90° 畴结构所需的预压应力

$\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 112 \rangle$  和  $\langle 110 \rangle$  三种轴向取向样品, 在热退磁状态, 其 180° 畴结构沿 4 个  $\langle 111 \rangle$  晶轴的 8 个晶体方向均匀形成 180° 畴为主的畴结构。假定多晶体的三种轴向取向十分完整, 整个样品就像一个伪单晶。假定考虑其不存在孪晶, 那么三种轴向取向的棒状样品, 在预压应力、外磁场

作用下, 整个样品的能量应包括磁晶各向异性能  $E_K$ 、磁弹性性能  $E_e$ 、静磁能  $E_H$ , 它们分别是

$$E_K = k_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + k_2(\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) \quad (12.3-27)$$

$$E_{mc} = -\frac{3}{2} \lambda_{100} \sigma (\alpha_1^2 \gamma_1^2 + \alpha_2^2 \gamma_2^2 + \alpha_3^2 \gamma_3^2) - 3 \lambda_{111} \sigma (\alpha_1 \alpha_2 \gamma_1 \gamma_2 + \alpha_2 \alpha_3 \gamma_2 \gamma_3 + \alpha_3 \alpha_1 \gamma_3 \gamma_1) + \frac{1}{2} \lambda_{100} \sigma \quad (12.3-28)$$

$$E_H = \mu_0 M_s H \cos \theta \quad (12.3-29)$$

式中,  $\alpha_i$  ( $i=1, 2, 3$ ) 分别代表  $M_s$  与三个晶轴  $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 010 \rangle$ 、 $\langle 001 \rangle$  的方向夹角的余弦;  $\gamma_i$  ( $i=1, 2, 3$ ) 分别代表磁场方向与三个晶轴夹角的余弦;  $K_1$  和  $K_2$  是 Tb-Dy-Fe 材料的各向异性常数;  $\lambda_{100}$  和  $\lambda_{111}$  是 Tb-Dy-Fe 单晶体沿  $\langle 100 \rangle$  和  $\langle 111 \rangle$  材料晶轴的磁致伸缩应变;  $M_s$  是 Tb-Dy-Fe 材料的饱和磁化强度。对于  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$  合金,  $K_1 = 0.06 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ ,  $K_2 = -0.2 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ ,  $\lambda_{100} = 50 \times 10^{-6}$ ,  $\lambda_{111} = 1640 \times 10^{-6}$ ,  $M_s = 0.8 \text{ MA/m}$ 。

根据能量最小原理, 可计算出三种轴向取向样品在预压应力作用下形成完全的 90° 畴所需的预压应力的大小, 其结果如图 12.3-62 所示。在热退磁状态下  $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 112 \rangle$  和  $\langle 110 \rangle$  三种轴向取向样品的磁矩沿  $\langle 111 \rangle$  晶轴的分布示于图 12.3-63。可见对于  $\langle 111 \rangle$  轴向取向的样品来说, 当预压应力  $\sigma$  平行  $\langle 111 \rangle$  轴向取向时, 要使 0° 畴和 71° 畴的磁矩转到与样品轴向成 90°, 形成 90° 畴, 大约需要 80 MPa。对于  $\langle 112 \rangle$  轴向取向的样品来说, 要使 19.5° 畴和 62° 畴的磁矩转到与样品轴向成 90°, 形成 90° 畴, 分别需要 20 MPa 和 40 MPa 的预压应力。对于  $\langle 110 \rangle$  轴向取向的样品来说, 要使 35° 畴的磁矩转到与样品轴向成 90°, 形成 90° 畴, 约需要 30 MPa 的预压应力。计算表明  $\langle 110 \rangle$  轴向取向的样品形成完全的 90° 畴结构所需的预压应力值是最低的。

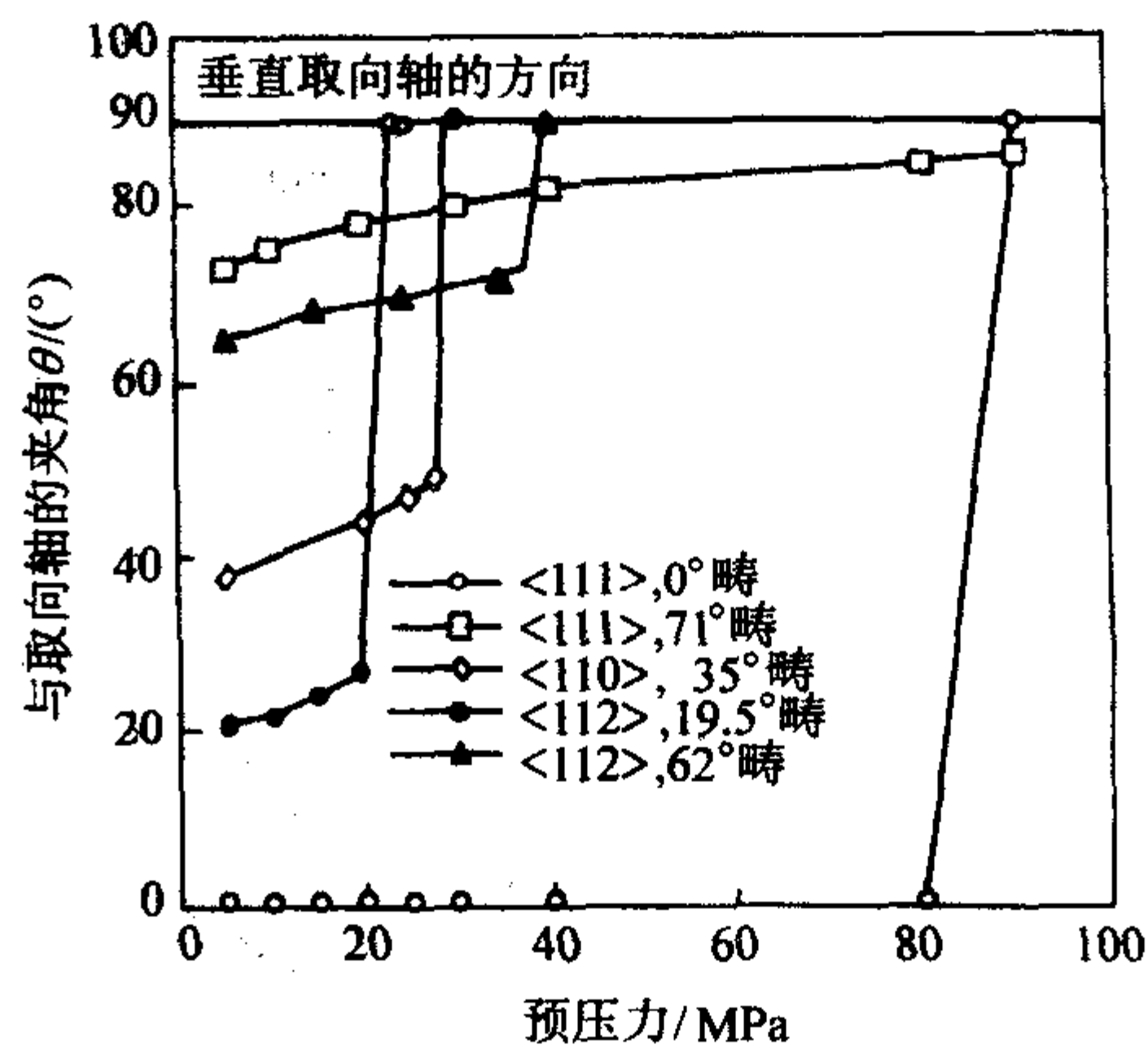


图 12.3-62  $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 112 \rangle$  和  $\langle 110 \rangle$  三种轴向取向样品形成完全 90° 畴所需的预压应力的大小

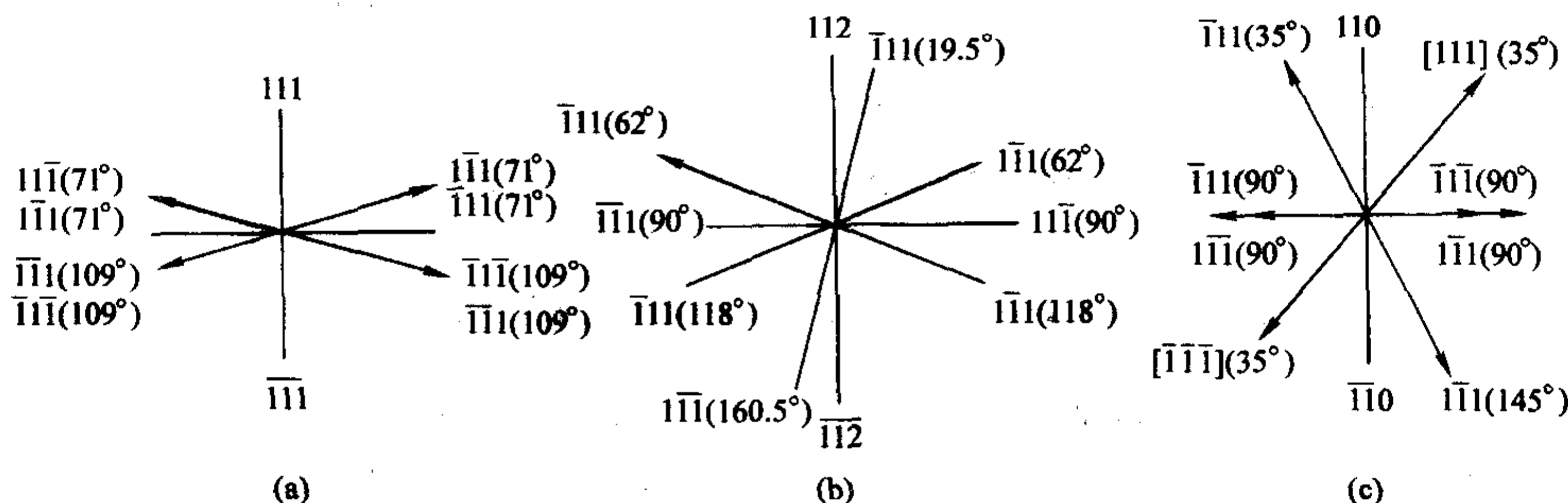


图 12.3-63 三种轴向取向样品在热退磁状态磁矩沿  $\langle 111 \rangle$  晶轴的分布图  
a  $\langle 111 \rangle$ ; b  $\langle 112 \rangle$ ; c  $\langle 110 \rangle$



### 13 其他巨磁致伸缩材料

从磁晶各向异性的补偿来说,能够形成高 $\lambda$ 和低( $K_1 + K_2$ )的磁致伸缩材料有 Tb-Dy-Fe、Tb-Ho-Fe、Tb-Pr-Fe、Sm-Tm-Fe、Sm-Yb-Fe。它们均可能成为有实用意义的磁致伸缩材料。在室温下,SmFe<sub>2</sub> 是磁致伸缩仅次于 TbFe<sub>2</sub> 的材料。它具有负的磁致伸缩应变。在很多情况下,需要负的磁致伸缩或与正的磁致伸缩配合使用,并且 Sm 的价格远低于 Tb。因此 Sm-Fe 及 Sm-R-Fe 是 Tb-Dy-Fe 合金之外,人们研究最多的巨磁致伸缩材料。

Samata 等的研究认为,SmFe<sub>2</sub> 具有 MgCu<sub>2</sub> 立方结构,其自旋重取向温度为 175 K。在此温度之下,<110> 是易磁化方向;在此温度之上,<111> 是易磁化方向。在室温下,单晶沿<111> 方向的磁致伸缩达到  $\lambda_{111} = -2.010 \times 10^{-6}$ ;而  $\lambda_{100} = -130 \times 10^{-6}$ 。其磁晶各向异性常数  $K_1 = -5.3 \times 10^{-1} \text{ J/cm}^3$ ,  $K_2 = 1.9 \times 10^{-1} \text{ J/cm}^3$ 。SmFe<sub>2</sub> 多晶合金的  $\lambda_s = -1.560 \times 10^{-6}$ ;在 40 kA/m 的磁场下,其磁致伸缩应变约  $300 \times 10^{-6}$ 。

由于 SmFe<sub>2</sub> 的磁晶各向异性常数较低,因而可以通过较少量的其他稀土元素进行补偿,以获得室温下高  $\lambda/K$  的材料。

图 12.3-64 是 Sm<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub> 合金的  $\lambda \sim H$  曲线。当  $x = 0.05$  时,其磁致伸缩应变比 SmFe<sub>2</sub> 提高了约 15%。

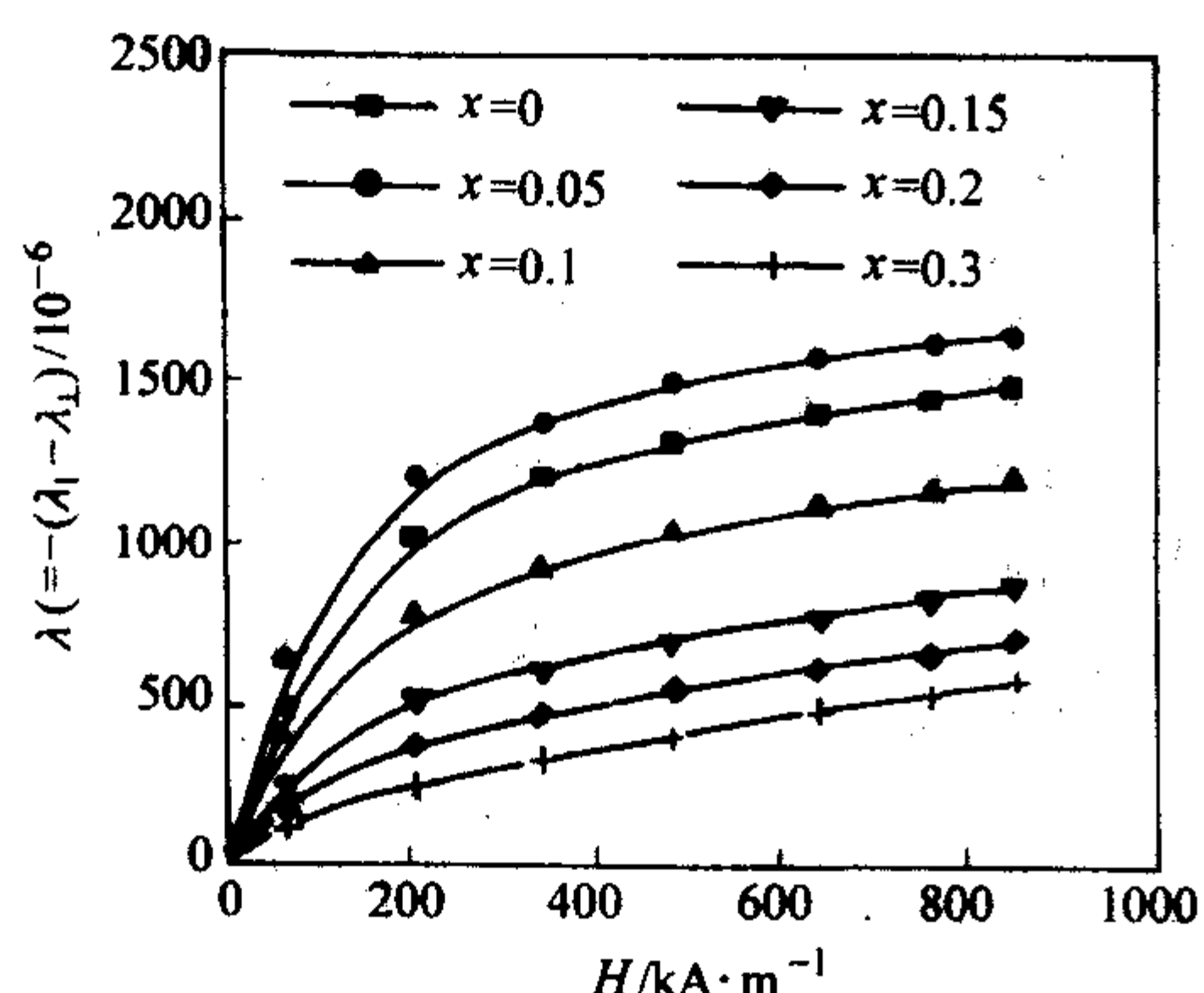


图 12.3-64 Sm<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub> 合金的  $\lambda \sim H$  曲线

图 12.3-65 是 Sm<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub> 合金的  $\lambda \sim H$  曲线。由图可见,随 Dy 的含量的增加,其高场下的磁致伸缩性能单调降低,但低场下的性能升高,在 Sm<sub>0.85</sub>Dy<sub>0.15</sub>Fe<sub>2</sub> 左右具有最好的低场性能。需要注意的是,虽然 SmFe<sub>2</sub> 和 DyFe<sub>2</sub> 的 ( $K_1 + K_2$ ) 的符号相反的,但它们的磁致伸缩的符号也是相反的,因此这种赝二元化合物仅实现磁晶各向异性的成分补偿,而

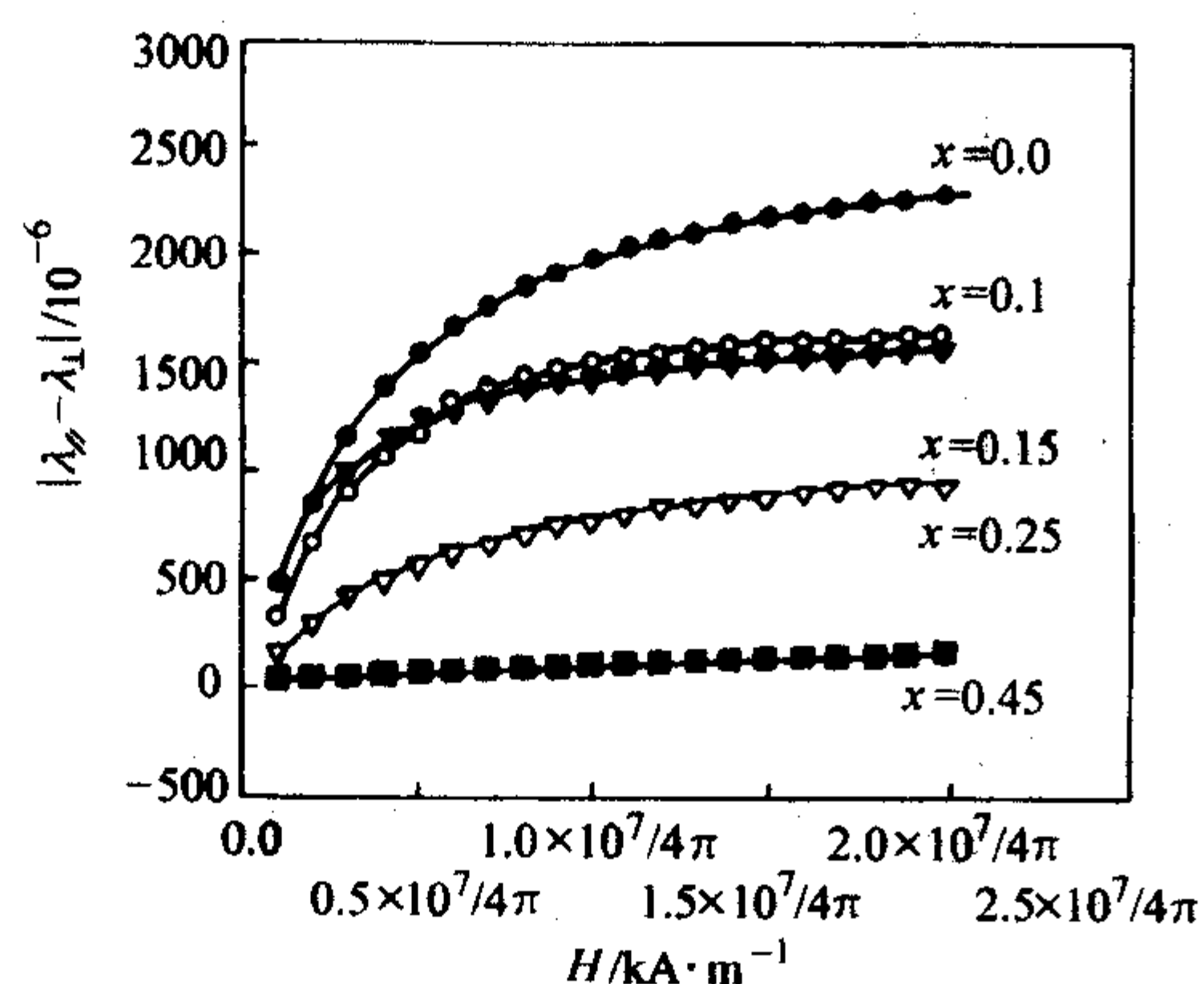


图 12.3-65 Sm<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub> 合金的  $\lambda \sim H$  曲线

未能实现磁致伸缩的叠加。当 Dy 含量较高如 Sm<sub>0.2</sub>Dy<sub>0.8</sub>Fe<sub>2</sub> 时,随磁场的增加,磁致伸缩会出现由负值变为正值的现象。

Sm-R-Fe 系合金在相组成及制备工艺方面均与 Tb-Dy-Fe 合金相似,但由于 Sm 的蒸气压高,化合物液体的表面张力小,与坩埚、模具的浸润性强,坩埚反应强烈,不易形成定向凝固的晶体,因而在成分控制及制备上比 Tb-Dy-Fe 合金要困难得多。由于 Sm-R-Fe 系合金产生负的磁致伸缩,在加压应力时性能降低,不产生  $\lambda$  的跳跃效应。

### 14 Tb-Dy-Fe 材料的稳定性

Tb-Dy-Fe 材料的稳定性包括化学稳定性和环境稳定性两个方面。

#### 14.1 化学稳定性

稀土元素具有非常活泼的化学性质,虽然 Tb-Dy-Fe 材料的主相是化合物,但由于富稀土相的存在,使它具有严重的氧化倾向。在氧化时,首先是基体相之间的稀土薄层与氧的反应,然后是基体相内部的富稀土相与氧的反应,最终导致材料的粉化解体。因此,在原材料的选择、材料的制备过程、材料的包装运输及最终使用过程中,都要考虑避免氧化。主要措施为:

- 1) 应使用高纯度的原材料。
- 2) 在材料的制备过程中,应采用尽可能高的真空度,使用高纯度的惰性气体。
- 3) 在材料的包装运输过程中,应采用真空包装或充以惰性气体。
- 4) 如果材料使用是暴露在空气当中或在具有腐蚀性的液体(如石油中),应对材料进行电镀或涂覆处理。

#### 14.2 环境稳定性

环境稳定性包括材料的温度特性和在服役条件下的时间稳定性。

##### 14.2.1 Tb-Dy-Fe 材料的温度特性

Tb-Dy-Fe 材料的温度使用范围为自旋重取向温度至居里温度。在此温度范围内,总体上来说磁致伸缩及磁机械耦合系数随温度的升高呈现降低的趋势。

对 Tb<sub>0.27</sub>Dy<sub>0.73</sub>Fe<sub>2</sub> 来说,最低的磁晶各向异性所对应的温度为 20℃。Clark 等人对<111> 轴向取向的 Tb<sub>0.27</sub>Dy<sub>0.73</sub>Fe<sub>2</sub> 样品(通过定向凝固法制备<112> 轴向取向样品,然后按晶体学方向进行切割制取)在室温至 400℃ 的饱和磁致伸缩应变进行了测量,所得结果如图 12.3-66 所示。从图中可以看出,饱和磁致伸缩应变值随温度升高呈线性降低的关系。在 200℃ 时,其  $\lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp}$  的饱和值约为在室温下的 50% 左右。

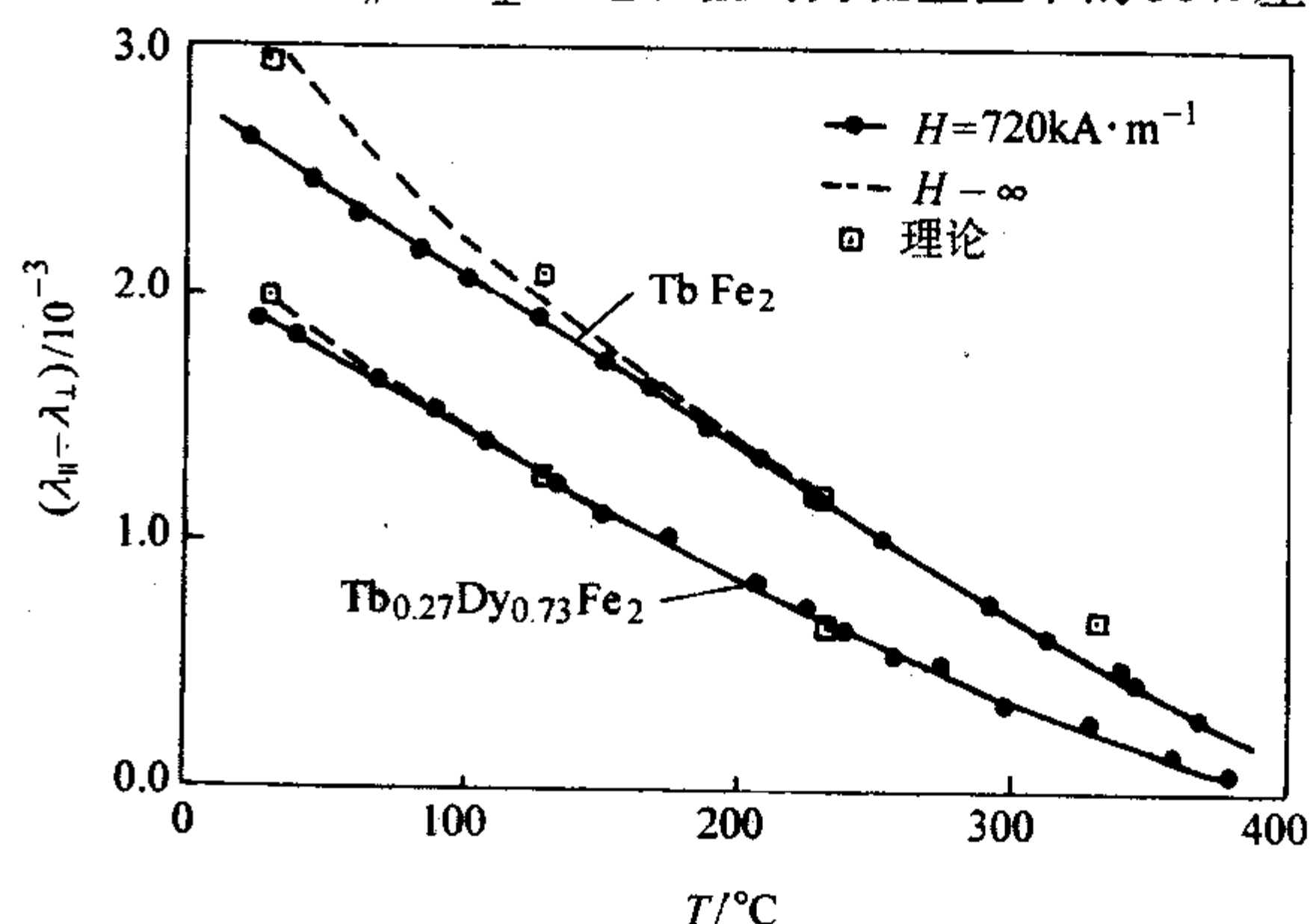


图 12.3-66 温度对 Tb<sub>0.27</sub>Dy<sub>0.73</sub>Fe<sub>2</sub> 饱和磁致伸缩应变的影响



材料的成分与预压应力的不同,使得这种线性降低的趋势出现阶段性的起伏。Prajapati 等人通过对  $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_2$  和  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}$  的对比研究指出,通过合适的预压应力,  $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_2$  合金在约  $60^\circ\text{C}$  时具有最大的磁致伸缩应变;对  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}$  来说,最低的磁晶各向异性所对应的温度为  $20^\circ\text{C}$ 。通过合适的预压应力 ( $2\sim 10\text{ MPa}$ ),材料在约  $25^\circ\text{C}$  时具有最大的磁致伸缩应变。图 12.3-67 是  $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_2$  和  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}$  合金最佳的  $d_{33}$  与  $k_{33}$  所对应的磁场随温度变化的曲线。该曲线表明:①  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}$  合金的  $d_{33}$  与  $k_{33}$  随温度的升高单调降低;而  $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_2$  合金的  $d_{33}$  与  $k_{33}$  在随温度的升高而降低的过程中出现拐点。②随温度的升高,两种合金出现最佳的  $d_{33}$  与  $k_{33}$  所需要的磁场降低,这就意味着,在较高温度下使用 Tb-Dy-Fe 材料时,所需要的偏场减小。③  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}$  合金的  $d_{33}$  要大于  $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_2$  合金的  $d_{33}$ ;  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}$  合金的  $k_{33}$  要大于  $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_2$  合金的  $k_{33}$ 。

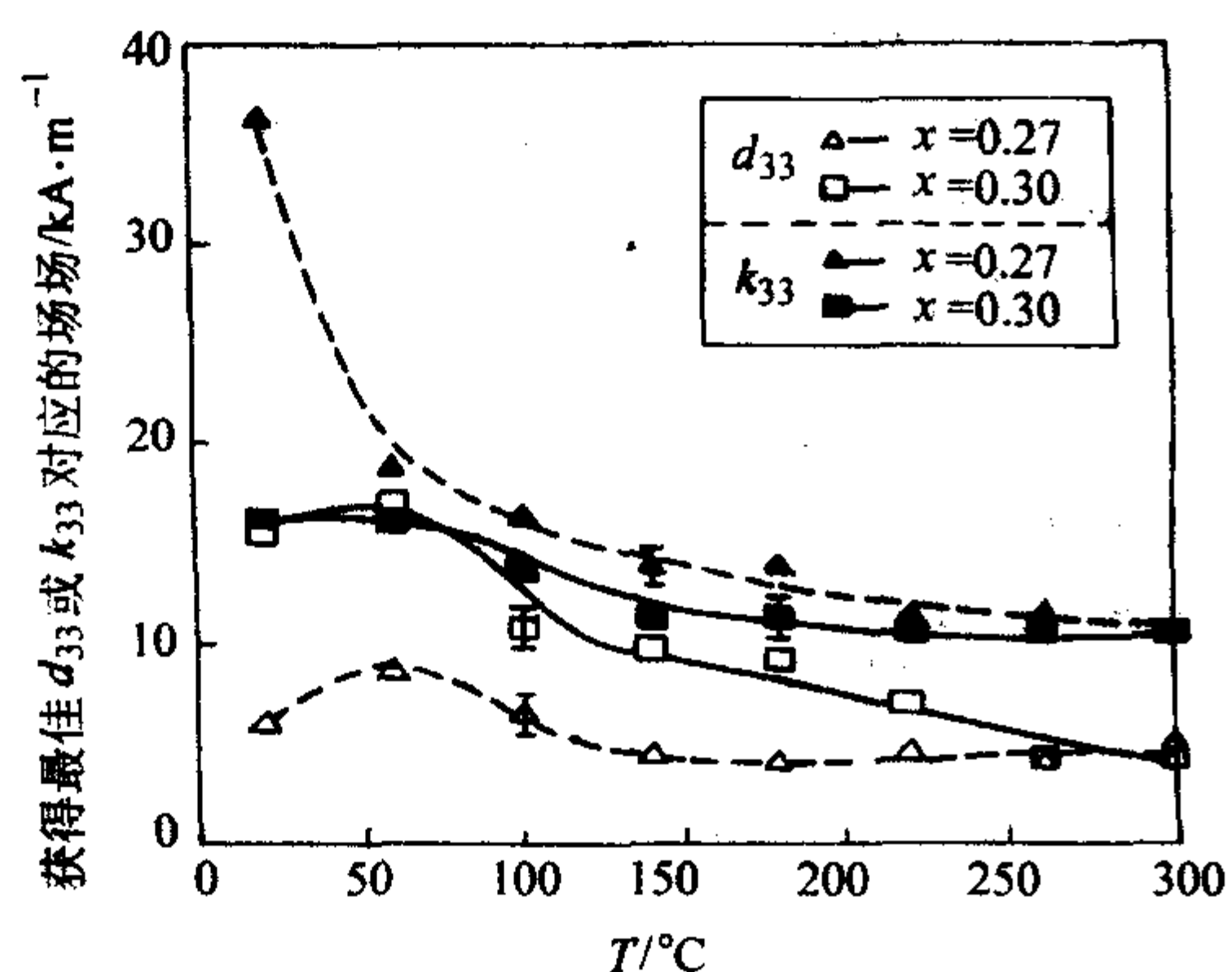


图 12.3-67  $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_2$  和  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}$  合金最佳的  $d_{33}$  与  $k_{33}$  所对应的磁场随温度变化的曲线

图 12.3-67 还说明,在较高温度下使用时,应选择 Tb:Dy 比值较高的材料。这是可以理解的,因为随温度的升高,材料的磁晶各向异性常数降低;要使材料具有高的  $d_{33}$  与  $k_{33}$ ,则需要材料表现出较大的磁致伸缩跳跃效应(大的跳跃效应对应着高的  $d_{33}$ ,而  $k_{33}$  是  $d_{33}$  的函数);而一定的磁晶各向异性是使材料表现出较大的磁致伸缩跳跃效应的必要条件。

#### 14.2.2 Tb-Dy-Fe 材料在服役条件下的时间稳定性

Tb-Dy-Fe 材料具有很高的可靠性,有两个方面的原因:

1) Tb-Dy-Fe 材料在过热后,重新回到居里温度以下时,仍能保持其磁致伸缩性能。在这一点上,它和永磁材料过热后重新回到使用温度会使磁性能降低有所不同。

2) 和 PZT 材料(去极化失效及疲劳引起裂纹扩展而导致失效)相比, Tb-Dy-Fe 材料有长得多的使用寿命。

并且,近期 Greenough 等的研究发现,轴向取向的  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}$  合金在大的预压应力(约  $120\text{ MPa}$ )下,经过约  $10^6$  次大的循环应力( $\pm 100\text{ MPa}$ )作用,材料的磁致伸缩应变有大幅度的上升,如图 12.3-68 所示。这种现象对以获取材料的位移输出为目的的应用来说,并无实质性的影响(并不需要在  $10^6$  个周期后调整预压应力参数,因为在这类应用时,并不需要施加如此大的预压应力);而对以获取材料的能量输出为目的的应用来说,则是一个可喜的进展(这类应用通常需要施加较大的预压应力)。这是一种非常有趣的现象,可能与畴转的机制有关。

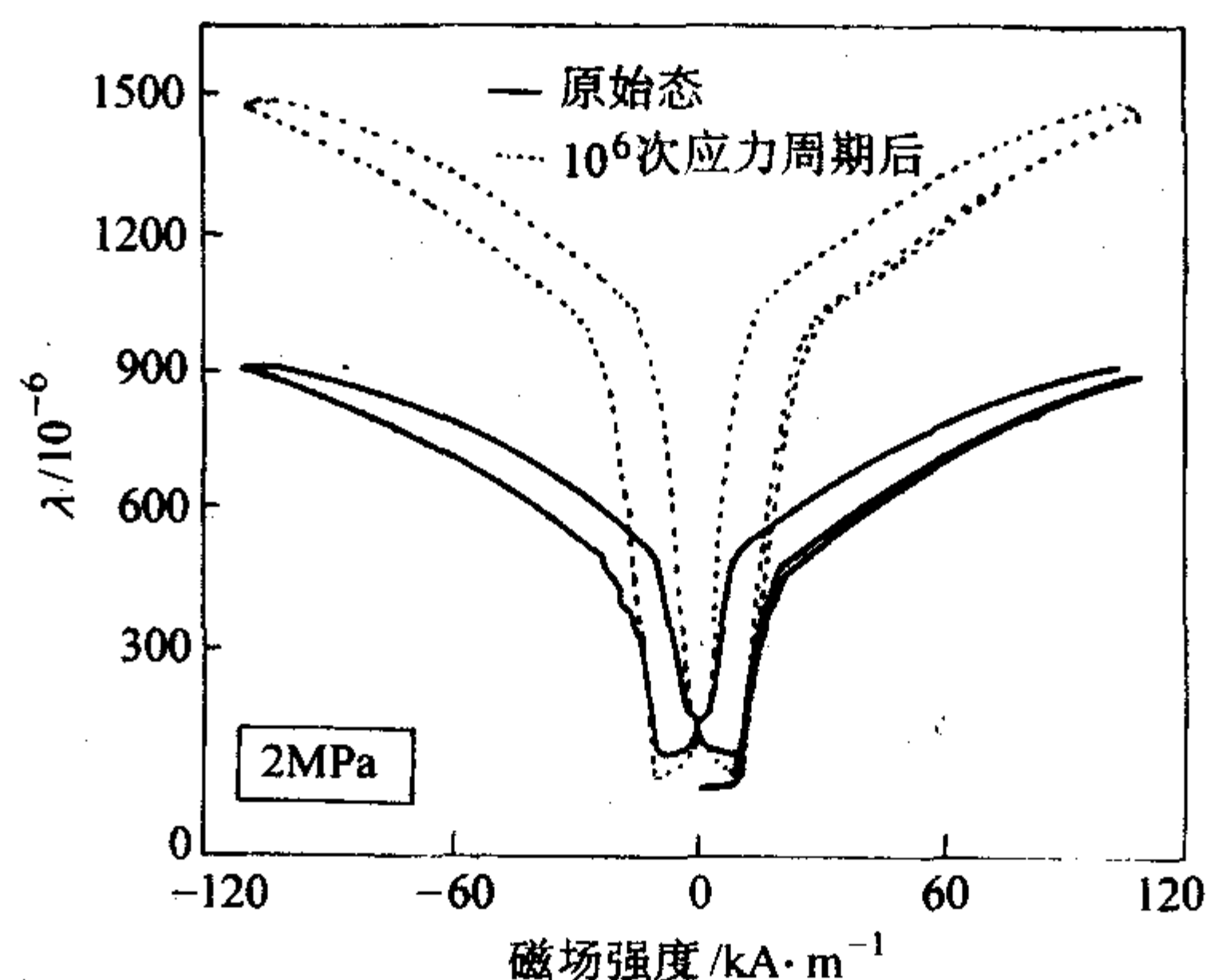


图 12.3-68 大的循环应力对  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}$  合金的  $\lambda \sim H$  曲线的影响

## 15 Tb-Dy-Fe 材料的性能测量

Tb-Dy-Fe 材料的性能参数包括  $\lambda$ 、 $k_{33}$ , 下面分别介绍这些参数的测量方法。

### 15.1 $\lambda$ 的测量

$\lambda$  的测量分为静态测量与动态测量两类。静态测量是指材料在恒定的预压应力下对直流磁场与应变关系的测量;动态测量是指在恒定或变化的应力下对交变磁场与应变关系的测量。这里主要介绍静态测量。

$\lambda$  的方法有电阻应变计法、光学法、电涡流传感器法、三端电容法、x 射线衍射法等多种方法。在这些方法中,施加磁场(电磁铁或螺线管来提供直流磁场)与施加应力(通过弹簧或螺杆来提供单轴轴向压应力)的机构是相似的,不同的是获取材料应变信息的手段。

1) 光学法 光学法的原理是,材料样品在产生磁致伸缩应变后产生位移,使得光波的波程发生变化,通过波程变化前后光波的干涉来计算出材料的磁致伸缩。如果样品原来的长度是  $l$ ,单色光的波长  $\Delta$ ,干涉条纹数目为  $n$ ,则

$$\lambda = \frac{\Delta l}{l} = \frac{n\Delta}{2l} \quad (12.3-30)$$

图 12.3-69 是这种方法的示意图。

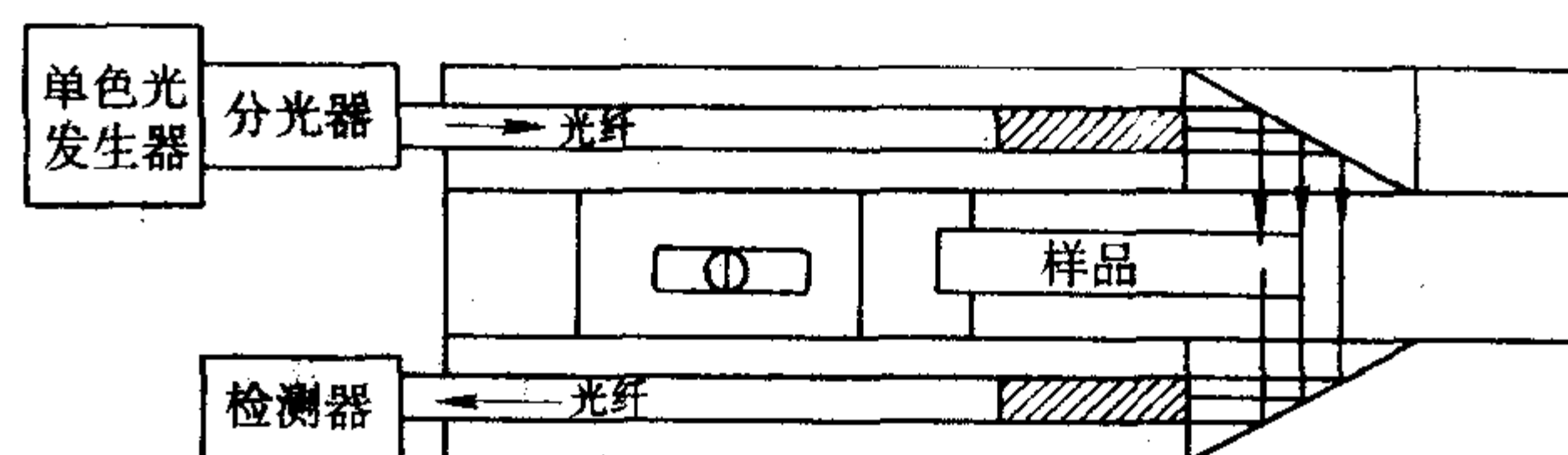


图 12.3-69 光学法测量  $\lambda$  的示意图

这种方法是对样品的整体测量,具有分辨率高、对样品的形状与尺寸要求低的优点。

2) 电阻应变计法 电阻应变计法是目前最普遍采用的方法。电阻应变计法的原理是,将电阻应变计粘贴在待测的样品上,当样品产生磁致伸缩后,附着在样品上应变计的电阻阻值发生变化,通过一定的比例系数,可以计算出

$$\lambda = \frac{\Delta R}{kR} \quad (12.3-31)$$

式中,  $R$  为应变计原电阻值;  $\Delta R$  为电阻的变化值;  $k$  为磁致伸缩应变的变化与电阻值变化的比例系数,称为灵敏度系数,每一个应变计都有一个特定的  $k$ 。

由于材料的磁致伸缩应变值很小,因此应变计阻值的变化需要用电桥来测定。把工作应变计与比较应变计串联在一



个惠斯特电桥中,当材料产生磁致伸缩时,工作应变计的阻值发生变化,从而引起电桥电流的变化,通过测量电桥电流,根据一定的比例关系,即可得到材料的应变值。电桥原理图如图 12.3-70 所示。

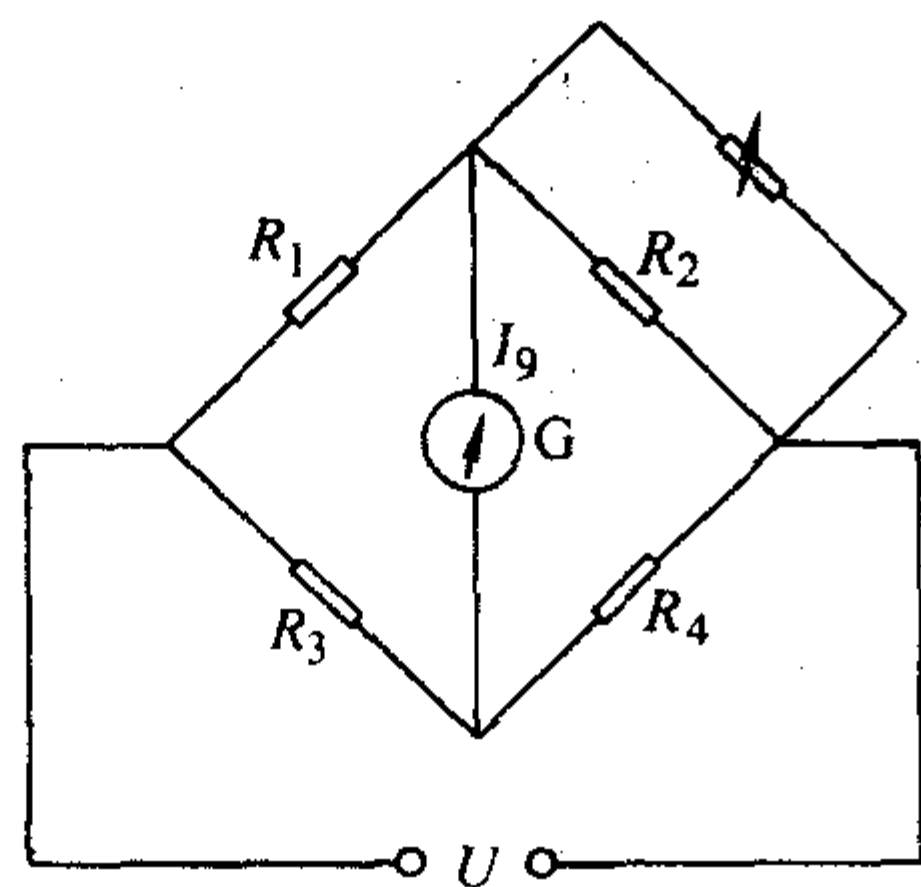


图 12.3-70 电阻应变计电桥

图中  $R_1$  为附着在样品上的工作应变计,  $R_2$  为比较应变计。为考虑温度补偿,比较应变计也粘贴在与样品相同的材料上。 $R_3$  与  $R_4$  为调整桥路平衡所用的应变计,其阻值应与  $R_1$ 、 $R_2$  基本相同。

图 12.3-71 是电阻应变计法测量  $\lambda$  的示意图。这种方法的优点是灵敏度高,测量范围广。其不足有二点:一是用局部的性能来代表样品整体的性能,当样品的组织及性能不均匀时(特别是对大晶粒样品),会形成较大的偏差;二是应变计的粘贴的人为差别会影响所测量的结果。

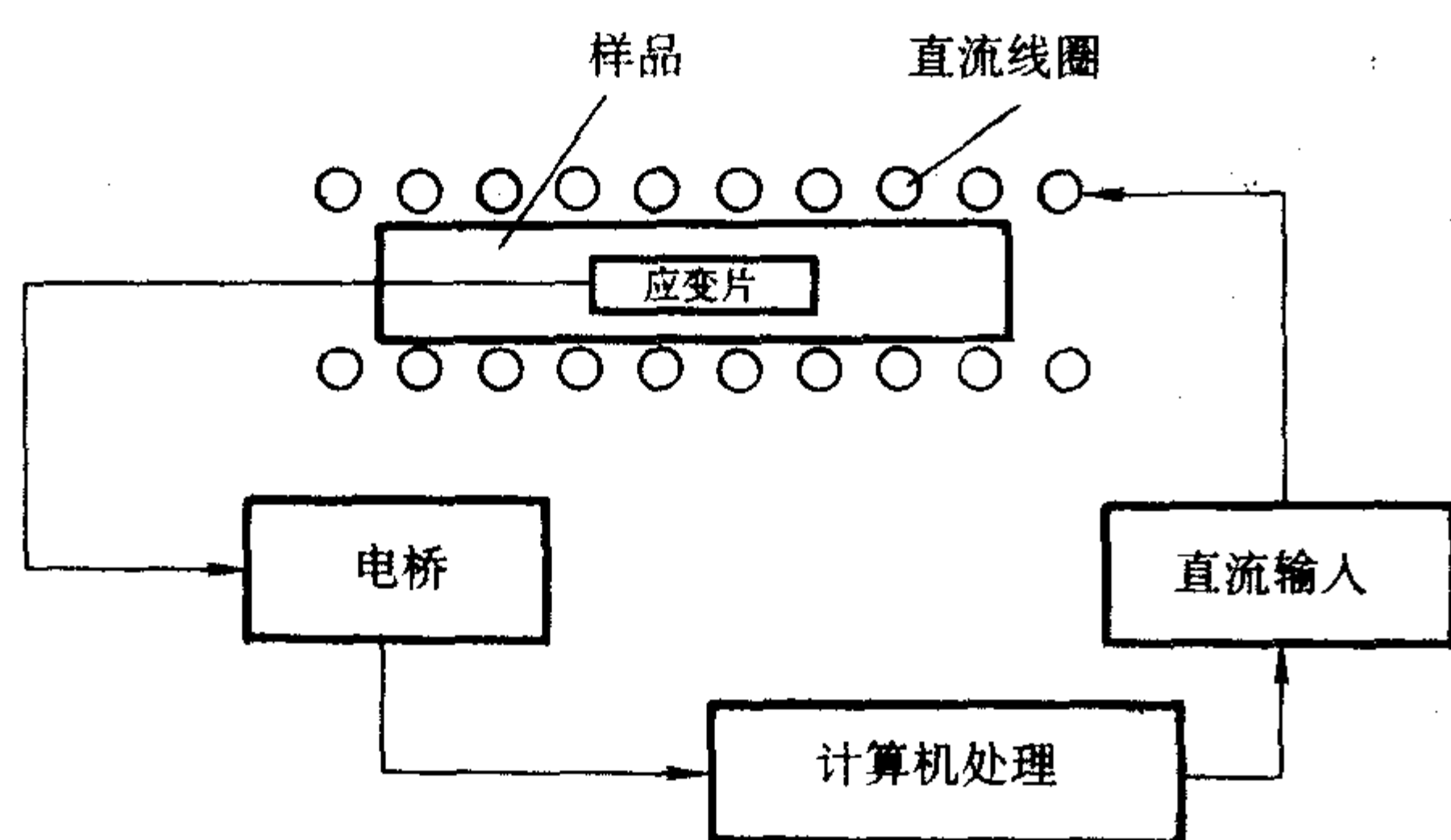


图 12.3-71 电阻应变计法测量  $\lambda$  的示意图

3) 电涡流传感器法 电涡流传感器的原理是,当高频线圈靠近金属材料时,会在线圈中感生电流。当线圈-金属的间距较小时,此电流强度与线圈-金属的间距呈线性关系。这样,就可以通过测量样品在磁致伸缩时所产生的位移量,进而计算出磁致伸缩应变。图 12.3-72 是电涡流传感器法测量  $\lambda$  的示意图。

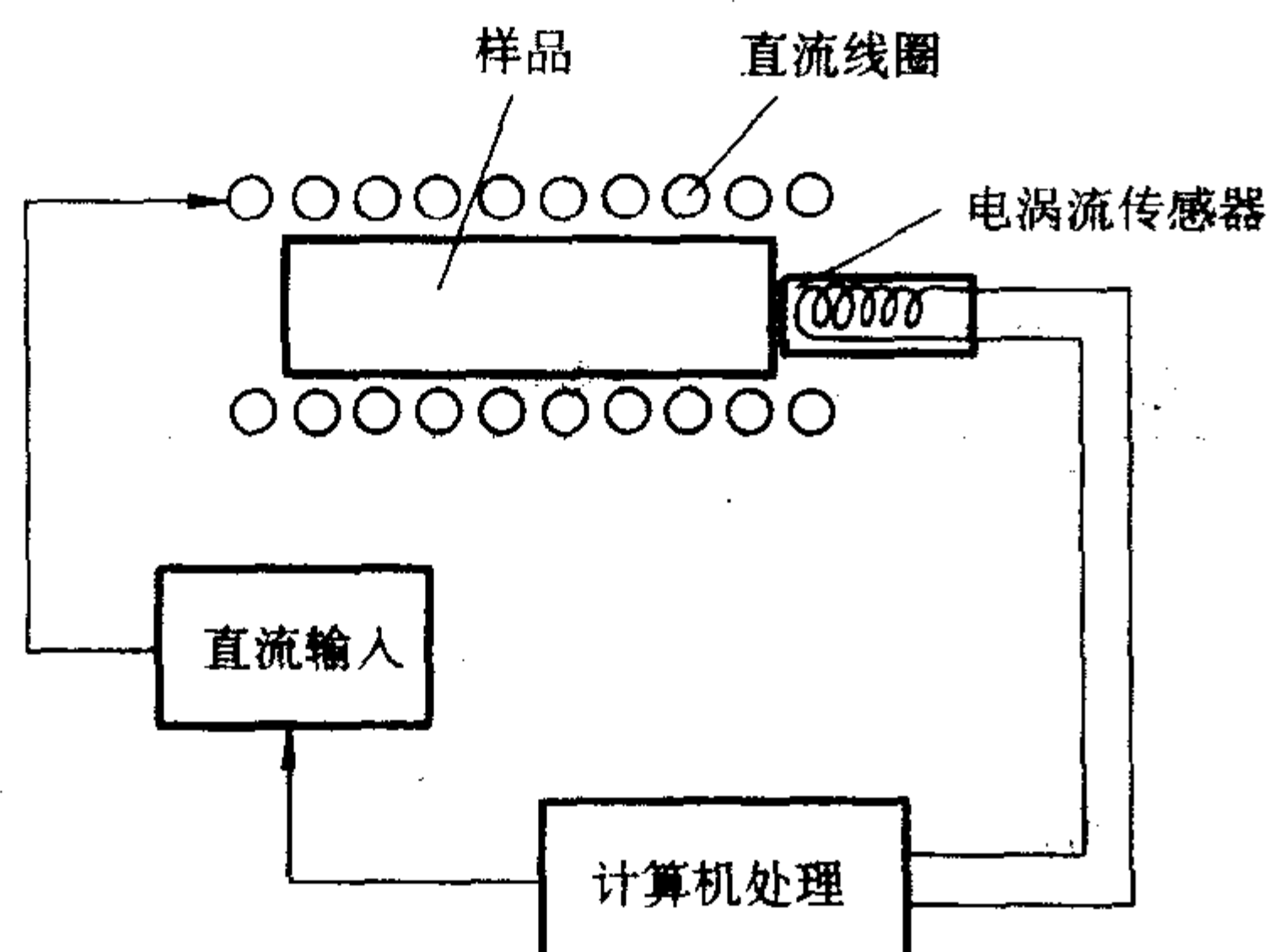


图 12.3-72 电涡流传感器法测量  $\lambda$  的示意图

这种方法的优点是整体测量,操作简单,可靠性高。其不足之处是分辨率低,不能用于测量动态性能(交变磁场会影响电流强度与线圈-金属的间距之间的线性关系)。

在获得  $\lambda \sim H$  曲线后,就可获得  $(d\lambda/dH) \sim H$  曲线,并确定  $d_{33}$ 。

## 15.2 $k_{33}$ 的测量

磁机械耦合参数是衡量材料性能的一个非常重要的指标,它有两种测量方法,分别称为三参数法、共振与反共振法。

1) 三参数法 由式 (12.3-15) 可知

$$k_{33}^2 = \frac{d_{33}^2}{\mu_0 C_H} \quad (12.3-32)$$

这样,就可以通过求出  $d_{33}$ 、 $\mu_0$ 、 $C_H$  来求出  $k_{33}$ 。

2) 共振与反共振法 此方法的原理是在 3.2 节已述及的,磁致伸缩材料在直流偏场与交变励磁场的共同作用下会发生谐振的原理,通过测定共振与反共振频率来求出机电耦合系数。当系统共振时,螺线管阻抗最大,对应频率为  $f_H$ ;当系统反共振时,螺线管阻抗最小,对应频率为  $f_B$ 。对细长棒状样品,有

$$k_{33}^2 = \frac{\pi^2}{8} \left[ 1 - \left( \frac{f_H}{f_B} \right)^2 \right] \quad (12.3-33)$$

## 15.3 弹性模量 $E$ 与声速 $v$ 的测量

对细长棒状样品且样品中仅有纵波传播时,  $E$  与  $v$  存在如下关系

$$v = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (12.3-34)$$

式中,  $\rho$  为材料的密度。这样,  $E$  和  $v$  中只要测出一个,就可计算出另一个。

巨磁致伸缩材料的  $E$  与  $v$  的值受到磁场、应力的影响。在不同的设计中需要应用恒磁场下的杨氏模量  $E_H$ 、恒磁通下的杨氏模量  $E_B$ 、零压下的杨氏模量  $E_0$ , 根据式 (12.3-20), 可以通过测量共振频率求出

$$E_H = \frac{v_H^2}{2l} = 4l^2 f_H^2 \rho \quad (12.3-35)$$

进而可以求出

$$E_B = E_H (1 - k_{33}^2) \quad (12.3-36)$$

$E_0$  可以通过测定材料的声速  $v_0$  来算出。测量设备采用超声脉冲发射-接收法。当不放样品时,两换能器相接触,发射脉冲与接收脉冲同步;而当换能器之间放置样品时,发射脉冲与接收脉冲之间存在时间间隔  $\Delta T$ ,即声波在样品中的传播时间,可得

$$v = \frac{l}{\Delta T} \quad (12.3-37)$$

## 15.4 磁导率 $\mu$ 的测量

通常  $\mu$  是通过测量材料的  $B \sim H$  曲线来算出的。将样品(截面积为  $A$ )置于磁场中,用磁通计获取测量线圈(匝数为  $n$ )中的磁通  $\Phi$ ,用高斯计经霍尔探头测量磁场强度  $H$ ,则

$$B = \frac{\Phi}{nA} \quad (12.3-38)$$

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (12.3-39)$$

在测量装置中通过施加预压应力机构可以测量恒应力下的磁导率  $\mu_\sigma$ 。

## 16 巨磁致伸缩材料的应用

与传统磁致伸缩材料及压电材料相比,稀土巨磁致伸缩材



料具有应变量大、应变产生的推力大、能量密度高、能量转换效率高、无去极化失效和过热失效问题、寿命长、可靠性高等优点。巨磁致伸缩材料已在许多领域得到应用，其应用领域还在不断地扩大，其功能与应用还在不断地开发与发展。

16.1 巨磁致伸缩材料的应用范围

虽然稀土巨磁致伸缩材料的应用有很多种，但就其物理本质来说，主要有驱动器、换能器两个方面的应用，分别获得材料的位移及力的输出、能量（声能或声波、或电磁能）的输出。表 12.3-16 是各种类型的驱动器和换能器的用途及

其主要优点。

16.2 巨磁致伸缩材料的应用设计

16.2.1 应用设计流程

巨磁致伸缩材料的应用设计较为复杂，它需要以下的设计流程：确定技术要求，明确巨磁致伸缩材料的工作状态类型，确定巨磁致伸缩材料的类型、尺寸及性能要求，进行了结构及磁路设计（结构设计、偏场设计、预压应力设计、励磁场设计、电控设计、输出设计），同时考虑冷却问题，样机制造，性能检测，参数调整。

表 12.3-16 各种类型的驱动器和换能器的用途及主要优点

|     | 元器件名称          | 用途                      | 主要优点  |
|-----|----------------|-------------------------|---|
| 驱动器 | 微位移器           | 各种微位移执行元件               | 没有变幅的位移量可达 0~200 μm；能够产生大的推力；高速；精度可达 10 <sup>-9</sup> m；可精密控制 |
|     |                | 精密机加工                   |   |
|     |                | 光纤滤波器                   |   |
|     | 主动减振降噪装置       | 对汽车、舰船、飞机所产生的振动进行主动减振降噪 | 减振幅度大，可控程度高   |
|     |                | 各种精密仪器设备的减振平台           |   |
|     | 线性电机/扭矩电机      |                         | 精密可控，输出力/扭矩大  |
|     | 阀门、泵、燃油喷嘴      | 液体传输与喷射系统               | 将使内燃机燃油喷射时间常数大大减小，节省燃油  |
| 换能器 | 水声换能器          | 声呐系统                    | 频宽，功率大，尺寸小，探测距离远，能够突破现有的隐身技术；体积小，功率大，频宽                       |
|     |                | 水声对抗中的声干扰与声屏蔽           |   |
|     |                | 水下通讯、海底地形地貌观察、海洋勘探和海洋捕捞 |   |
|     |                | 低频声源                    |   |
|     | 声波换能器与高能震源发生装置 | 扬声器                     | 功率大，高保真   |
|     |                | 耳机                      |   |
|     |                | 地质勘探                    | 功率大，分辨率高，可控性好，可靠性高  |
|     |                | 液位测量                    |   |
|     |                | 石油降黏                    |   |
|     |                | 波动采油                    |   |
|     |                | 振动时效装置                  |   |
|     |                | 声波除尘                    |   |
|     | 超声换能器          | 超声加工                    | 输出功率大   |
|     |                | 超声焊接                    |   |
|     |                | 废旧轮胎脱硫                  |   |
|     |                | 超声清洗                    |   |
|     |                | 超声冶金                    |   |
|     |                | 超声农业                    |   |
|     | 传感器            | 冲击、振动、压力、加速度传感器         | 负荷大，分辨率高  |

注：1. 水声换能器还应用了巨磁致伸缩材料的 ΔE 效应（即材料被磁化后，杨氏模量及声速发生变化）。  
2. 传感器是将其他信号转化为电信号，故归类于换能器。

16.2.2 压磁方程式

压磁方程式是材料在发生磁致伸缩行为时，表达应力、应变及磁场强度、磁感应强度的关系式。以不同的量作为自变量时，它有不同的形式。当以磁场强度 *H* 和应力 *T* 为自变量时，有

$$\begin{aligned}\lambda_i &= C_H \sigma_j + d_{ni} H_n \\ B_m &= d_{mj} \sigma_j + \mu_{mn}^0 H_n\end{aligned}\quad (i, j = 1, \cdots, 6; m, n = 1, \cdots, 3)$$

(12.3-40)

式中，λ 是应变；B 是磁感应强度；C<sub>H</sub> 是恒磁场下的柔顺系数；d 是压磁常数；μ<sup>0</sup> 是恒应力下的磁导率；σ<sub>j</sub> 是应力。



当材料受偏场  $H_0$  作用时,  $H$  为叠加后的值。

在很多情况下, 可以仅考虑轴向的磁场及应力, 在横截面上的  $H_1 = H_2 = 0$ ,  $\sigma_1 = \sigma_2 = 0$ , 不考虑剪切力,  $\sigma_4 = \sigma_5 = \sigma_6 = 0$ , 则式 (12.3-40) 可以简化为

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= \lambda_2 = C_{H,13} \sigma_3 + d_{33} H_3 \\ \lambda_3 &= C_{H,33} \sigma_3 + d_{33} H_3 \\ B_3 &= d_{33} \sigma_3 + \mu_{33}^T H_3\end{aligned}\quad (12.3-41)$$

自变量前的系数都是可以通过实验测量的。这样, 通过不同的方程式及测定相应的系数, 可以计算并确定材料的工作参数。压磁方程也是进行材料模拟计算的基本公式。

### 16.2.3 巨磁致伸缩材料的应用设计所遵循的原则

1) 确定工作状态 在设计的开始, 确定技术要求, 即确定元器件的输出形式 (位移、力、功、能量、声波或者是电流或电压信号); 确定是在非共振状态还是共振状态下工作 (通常要求位移输出时是在非共振状态下工作。在共振状态下, 器件具有最高的能量转换效率); 确定是静态输

出还是动态输出, 以明确电源形式 (直流电源、脉冲电源还是正弦波电源)。

2) 巨磁致伸缩材料的选择 在要求位移或力的输出时, 应选择 Tb:Dy 比值较高的材料以获取大的  $d_{33}$ ; 在较高温度下使用时, 也应选择 Tb:Dy 比值较高的材料。

在获取位移输出时, 依据材料的磁致伸缩应变数据来确定其长度。在获取应力输出时, 依据材料的磁致伸缩应变数据来确定截面积。在换能器设计中, 根据材料的能量密度、预先测定的磁机械耦合系数、预想的输出功率并不能确定材料的几何尺寸, 这是因为材料的能量转换还受到预应力大小、偏场大小、励磁线圈感抗、工作频率、材料的几何尺寸、整个元器件的质量因数等因素的影响。

3) 偏场施加技术 偏场可由直流磁场或永磁体 (通常是 Nd-Fe-B 永磁) 来提供。为减小线圈发热, 最好用永磁体来提供。永磁体可置于巨磁致伸缩材料的两端或径向周围, 可由如图 12.3-73 所示的几种方式。

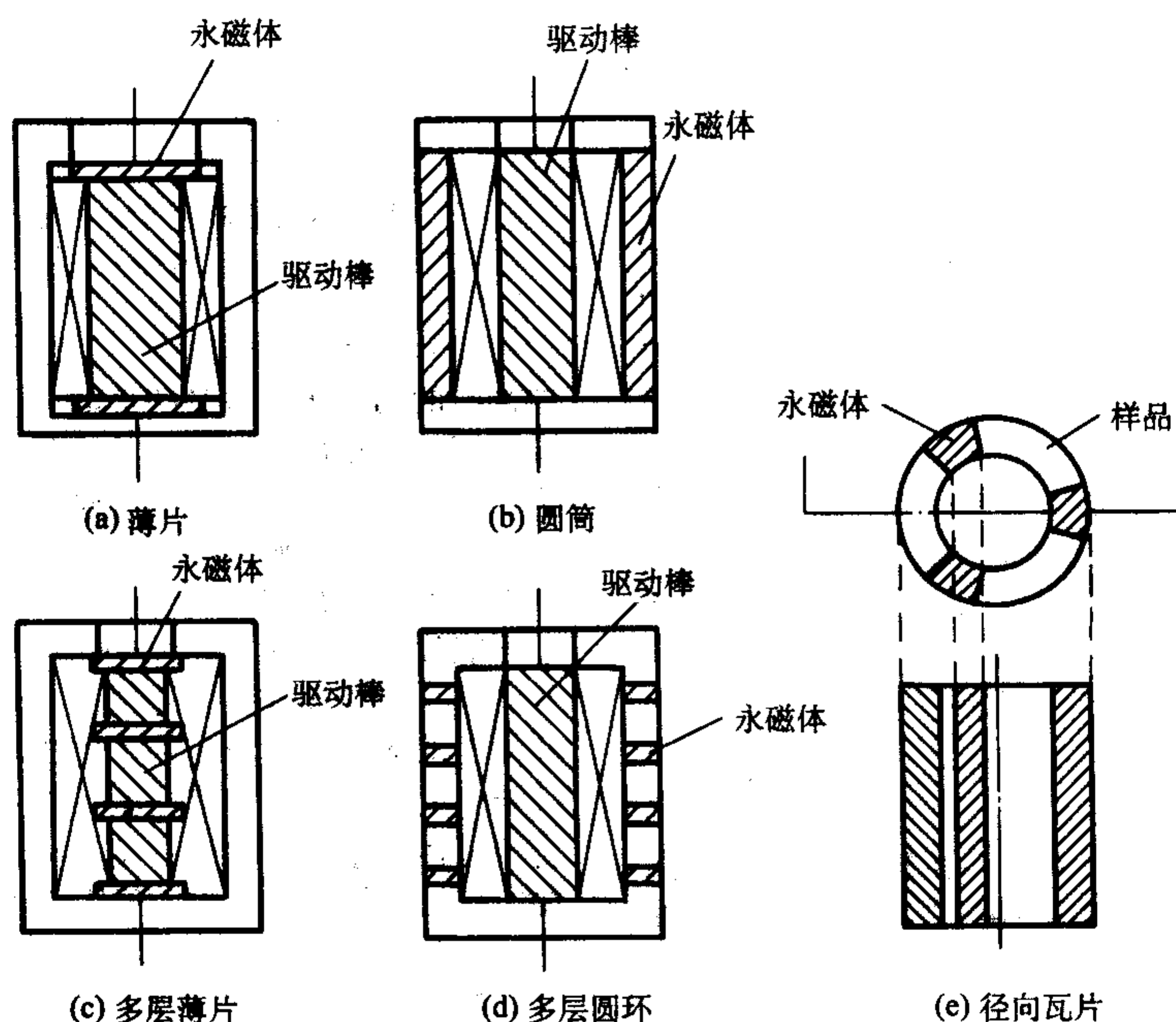


图 12.3-73 永磁偏场施加方式示意图

对偏场的要求主要是磁场的均匀性要好, 可根据巨磁致伸缩材料棒的长度、工作频率及成本控制来选择合适的施加方式。

在很多情况下, 在试机阶段可用直流场来提供偏场, 以方便调整偏大小。在试机阶段完成后改用永磁偏场。

在某些场合中, 如果不需要考虑倍频效应的影响, 也可以不加偏场。

4) 预压应力施加技术 前已提到, 施加预压应力的目的有两个: 一是为了保护材料不受张应力; 二是在材料内部形成 90°畴结构从而产生磁致伸缩跳跃效应以获得高的  $d_{33}$ 。

合适的偏场和合适的预应力合称工作点。工作点的选取对位移和能量输出的大小及工作效率起着决定性的影响。

预压应力的施加方式通常有两种: 一是通过在巨磁致伸缩材料驱动棒两端放置弹簧 (在预压应力较大时使用螺栓); 二是使用带有通孔的巨磁致伸缩材料棒, 通过螺杆来施加应力, 如图 12.3-74 所示。

图 12.3-74b 所示的方式有两个优点: ①结构紧凑, 有更高的形位精度。②高频交变的励磁场会使得在巨磁致伸缩材料中出现涡流, 此涡流所产生的磁场称为涡流场。涡流场与励磁场的方向相反, 在棒的中心轴线上最大, 所以巨磁致伸

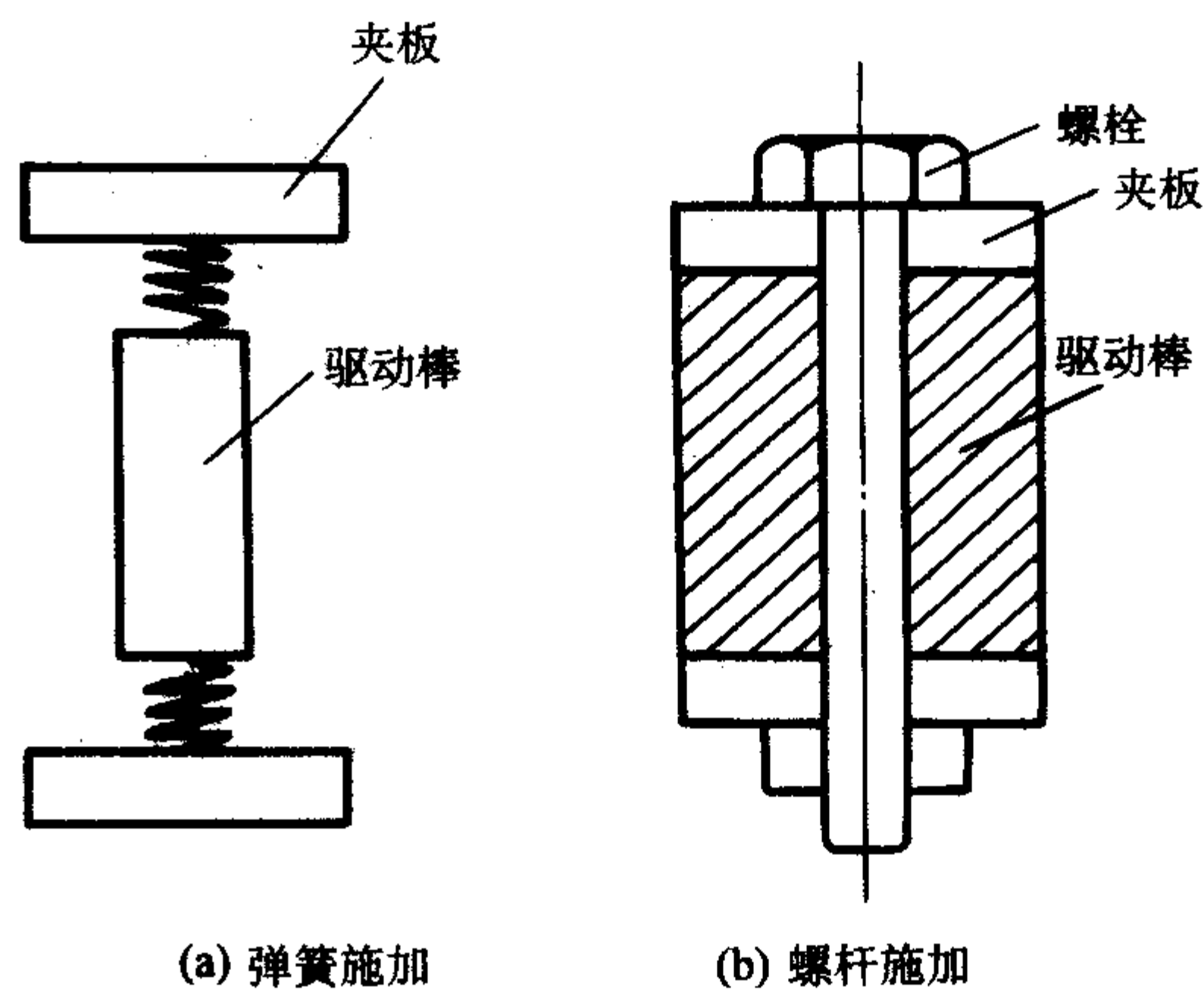


图 12.3-74 预应力施加方式示意图

缩材料棒带有中央通孔, 相当于增加了励磁线圈的有效电流强度。

无论是 Terfenol-D 还是 TDT110 材料, 在预压应力为 2~10 MPa 时, 可以获得最大的  $d_{33}$  和  $k_{33}$ , 但分别测量时,  $d_{33}$  和  $k_{33}$  所对应的磁场大小稍有不同。在偏场和预压应力同时



存在时,偏场的存在使得获得最佳  $d_{33}$  和  $k_{33}$  所需的预应力值提高,反过来也一样,即预应力存在使得获得最佳  $d_{33}$  和  $k_{33}$  所需的偏场的值提高。一般在位移输出的情况下,所施加的预压应力较小(2~10 MPa);而在能量输出时,所施加的预压应力较大(10~30 MPa)。比较特殊的是处于共振状态工作的驱动器,需要大的偏场(约 90 kA/m)和大的预压应力(30~40 MPa)。此时,最大的位移输出可以达到约  $3\ 500 \times 10^{-6}$ 。

5) 励磁场磁路及设计 通常励磁场由线圈来提供。线圈直接缠绕在巨磁致伸缩材料棒上或套在巨磁致伸缩材料棒上的很薄的线轴上。为了使得励磁场均匀,可以在靠近棒材料两端的部分采用多层补偿线圈。在设计励磁线圈时,应考虑电流密度、线圈的感抗、交流电源的电磁耦合等问题。

因为巨磁致伸缩材料的磁导率较低,在施加偏场和预压应力之后,其磁导率进一步降低(相对磁导率小于 5),所以在磁路设计中,应闭路设计,尽可能降低磁隙以减少漏磁,用高磁导率的轭铁进行磁路的连接等。

以正弦电流输入位移输出中,如果波形失真,可以通过调整电控的技术来消除此失真。

6) 涡流因素 巨磁致伸缩材料有很高的电导率。当工作频率较高时,在巨磁致伸缩材料棒中产生涡流。涡流的不利影响有两个:①涡流产生反向场会导致巨磁致伸缩材料中的有效磁场降低。②涡流导致能量损失并使材料发热,又会降低材料的磁性能。对于直径为  $D$ 、磁导率为  $\mu$ 、电阻率为  $\rho$  的材料来说,其工作的截止频率为

$$f_c = \frac{2\rho}{\pi\mu D^2} \quad (12.3-42)$$

为了减小涡流,可以将巨磁致伸缩材料进行切片,然后用环氧树脂进行黏结;或在棒材的径向切槽,然后在槽间灌入环氧树脂,切槽的深度应大于趋肤深度。对于工作频率为  $f$  的巨磁致伸缩材料来说,其趋肤深度为

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho}{f\pi\mu}} \quad (12.3-43)$$

7) 温度控制 不论巨磁致伸缩材料在静态还是在动态下工作,器件都会发热,热量来自线圈的焦耳热和巨磁致伸缩材料及导磁材料的磁滞损耗、涡流损耗。发热一方面降低材料的磁性能,改变材料的工作点;另一方面会使材料产生热膨胀,使位移机构的零点漂移。因此,除元器件在液体中工作外,均应考虑对巨磁致伸缩材料进行温度补偿或进行冷却措施。

8) 其他 还有一些因素在设计时需加以考虑。例如在深水或油井中工作的换能器必须考虑静水压力对工作点的影响,溢流式换能器需对巨磁致伸缩材料进行表面处理,整个元器件的磁屏蔽(以防止对工作环境周围其他构件的磁化),换能器外壳材料的选择等。

#### 16.2.4 用有限元法进行应用设计

从以上分析可以知道,巨磁致伸缩材料的应用设计是较为复杂的,试机实验量也比较大。利用有限元软件进行模拟分析计算是减少实验量的有效途径。目前应用较好的软件是 ANSYS。

ANSYS 是目前比较流行的有限元分析软件之一,它能分析解决工程中结构力学、热学、电磁学、流体力学以及耦合场等问题。与巨磁致伸缩材料相关的应用是电磁场分析和磁-结构耦合分析,其中电磁场分析涉及静电场分析、稳恒磁场分析、瞬态电磁场分析以及机-磁耦合静力学及动力学问题。在 ANSYS 分析中,低频和高频的分析方法是不同的,

从频率的角度来划分称几百 MHz 到几百 GHz 为高频。低频电磁分析又分为稳态和瞬态分析,其中稳态(永磁体、直流通电线圈)可以分析的结果量为场量  $B$ 、 $H$ 、磁饱和区域的相对磁导率、自感、互感、电磁和洛伦兹力。瞬态分析的是有电压、电流或外加磁场的随时间无规律变化所引起的磁场变化。瞬态分析的典型物理量是涡流以及有涡流引起的磁力和能量损耗。

ANSYS 分析的一般可分以下四步如图 12.3-75 所示。

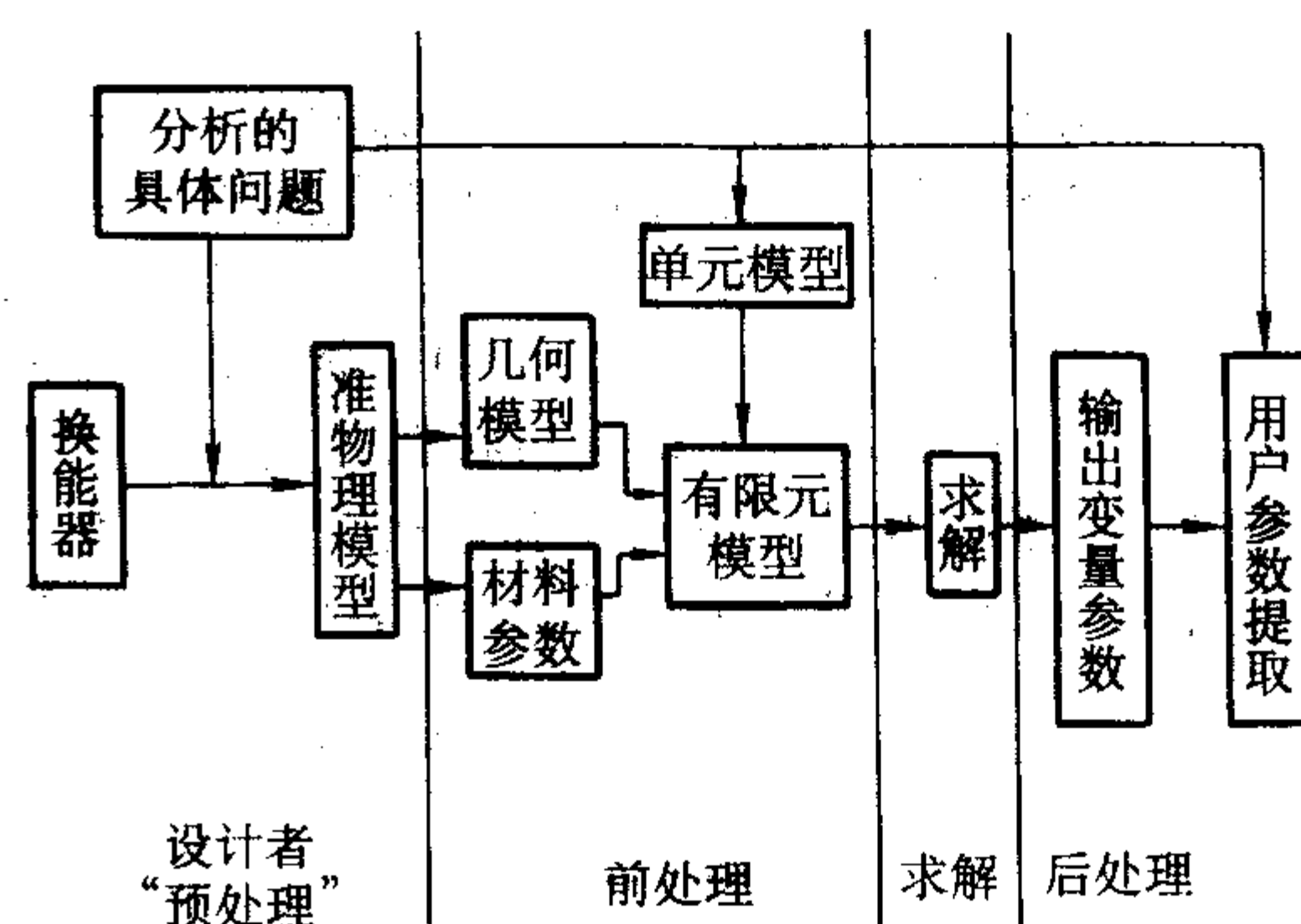


图 12.3-75 利用 ANSYS 软件进行磁致伸缩应用设计分析的示意图

1) 设计者“预处理” 设计者“预处理”是分析换能器性能的第一步,也是关键的一步,其宗旨就是从换能器的实际工程模型出发,结合具体分析的问题,通过采取适当的简化,抽象出对应的准物理模型,准物理模型既要求能够模拟出换能器待求解问题的本质,又要符合 ANSYS 前处理的要求和保证最终求解的精度,准物理模型中应当忽略(实际上可能没有必要保留)那些与待分析问题无关的结构细节,有时甚至要作某种拆分处理,使分析的问题更为直接、明朗和便于求解。选择恰当的准物理模型,既能保证求解精度,又能大大提高计算速度。如一般分析中都要忽略粘接胶层而直接描述成连续结构体;又如分析纵向换能器谐波响应时,要忽略结构体中的预应力作用;再如进行弯张换能器振动辐射特性分析时,可以把实际结构拆分成两部分,分别处理。

2) 前处理 设计者将准物理模型“翻译”成有限元模型,即生成有限元网格。有限元模型中包括准物理模型的几何信息、材料信息和待求解问题的信息,这些信息由设计者通过几何建模、材料参数输入和单元类型选择等步骤完成。所生成的有限元模型中,已经具备了广义质量阵、广义刚度阵和广义阻尼阵的全部内容。在前处理中,设计者要合理地调整有限元网格的密度,兼顾求解精度与求解速度,有时要通过试算才能最终确定。

3) 求解 求解过程中有限元程序处理的是纯数学问题,设计者要设定分析类型和加上已知的载荷及边界条件,去求解对应的控制方程,得到广义位移向量及其他一些间接结果。

4) 后处理 ANSYS 的直接计算结果是一系列节点广义位移的数值,而设计者更应该真正知道这些数据中哪些有用,怎样用才能得到所求解问题的答案。这一步骤实际上是设计者利用 ANSYS 提供的功能强的后处理器(包括计算工具、图形工具等)将有限元方程的解再反馈回具体问题中,通过这一“转译”过程,设计者容易发现所设计结构中的弱点或不足,经过分析、改进后,再作计算。这样经过几次反复,便可以得到具有特定指标参数的换能器优化结构设计方案。

编写:周寿增(北京科技大学)  
高学绪(北京科技大学)



# 第 4 章 磁光存储材料

## 1 磁光存储技术的发展进程

光存储技术已有近百年的发展历史，照相术是最早的光学存储技术，即感光技术。感光技术的发展对社会的艺术和科学技术产生了难以估量的作用：人们艺术生活中的摄像、电影、医学中的各种成像检查（X光、CT、MR等）、图书和档案管理中的显微摄像、科学研究中的快速成像、全息光存储等。

感光存储是光学模拟存储，随着计算机已渗透到科学技术和社会生活的各个领域和普及到了家庭，因此过去模拟光存储技术势必要由数字存储技术所替代。数字记录，尤其是彩色图像存储的信息量远大于模拟存储，这就要求大容量和高密度的外部存储器。磁记录技术（磁带、磁盘）能满足要求，它容量大，与计算机联用，且磁带和软磁盘可以自由插换，携带方便。在过去 30 年内，磁记录在外存储技术中占据了统治地位，但随着数字记录信息的剧增，磁盘的存储容量和磁带检索的速度已跟不上今后的发展需求。在要求磁记录技术自身发展的同时，激励科技工作者开发新型的高密度存储技术，光盘存储就是在此基础上应运而生的。

最初的视频光盘、音频光盘和以后发展起来的计算机用光盘技术，其原理基本相同：具有很高相干性和单色性的激光束，经物镜聚焦成  $1\text{ }\mu\text{m}$  或  $1\text{ }\mu\text{m}$  以下的微光斑作用于存储介质上，记录时由  $5\sim 10\text{ mW}$  的激光开和闭，使介质产生两种不同的状态，相当于计算机二进制的“0”和“1”状态；读出时由  $1\sim 2\text{ mW}$  持续的低功率激光的反射光去区别记录后的二进制信息。有的记录介质经激光作用后呈不可逆状态，如热致烧孔，可用于大量复制的只读型光盘（用电铸母盘复制）和用户可一次性记录的光盘。有的记录介质在同一激光作用下两种状态能可逆变化，就适用于可擦重写光盘。因此，凡通过适当激光功率（ $5\sim 20\text{ mW}$ ）作用后的物质出现可逆或不可逆两种状态，并有可观的反射光信号的强弱差别，原则上都可以作为光盘的存储材料。

光盘存储的优点无可非议。光盘比磁盘有较高的存储密度是由光盘高的道密度所决定的。光盘可通过光对存储介质的反射实施精密的道跟踪，其道间距在  $1\text{ }\mu\text{m}$  以下，远小于硬磁盘的道间距。利用短波长激光（蓝光）记录、计入槽和平台同时记录，利用光聚焦的不同深度实现分层记录，突破光衍射限的近场光学等技术的实施，其记录光斑的长度可小于  $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 。光盘的记录密度还可提高  $1\sim 2$  个数量级。此外，光盘尚有以下特有的长处。

1) 光盘的记录读出光头和盘面不接触。光盘的关键部件为物镜，其功能是把半导体激光器光束聚焦到存储介质上，而磁记录中的磁头依赖磁头内线圈流通电流的强弱所感生磁场大小进行记录，读出时由磁场感生电流（感应磁头）或磁电阻（磁阻磁头）产生信号，因此记录密度越高，硬盘中的磁头与盘面间的间隙就越小，磁带和软磁盘的磁头和记录介质面紧贴。光盘和磁盘的头与盘面间距相差约 1 千倍，即使将来在磁光盘中采用近场飞行光头，其光头和盘片表面的间距也可能在数微米到数百微米之间，和高密度磁盘相比也有数百倍的差距。磁盘在恶劣环境中运行，必然会降低盘片的使用寿命和增大出错的机率。

2) 光盘抗盘片表面沾污能力强。激光束通过物镜聚焦在记录面上的光斑直径为  $(\lambda/2) NA$ ， $\lambda$  为激光波长， $NA$  是数值孔径。如果  $\lambda$  为  $680\text{ nm}$ ， $NA$  取值  $0.45$ （家用 CD 唱

片和 VCD 影碟），把光斑直径  $1\text{ }\mu\text{m}$  视为一个几何点，则距焦点  $1.2\text{ mm}$  处（光盘衬底的厚度为  $1.2\text{ mm}$ ）的光斑尺寸约  $1.38\text{ mm}$ （光束是通过衬底到达存储介质面），几乎是聚焦光斑的  $2\times 10^6$  倍，因此在光盘表面上有大于  $20\text{ }\mu\text{m}$  的尘埃或局部沾污时，对读出信号的影响可以忽略，大大降低了高密度盘片对使用环境的要求。对短波长超高密度光盘（DVD），其抗沾污能力也要比同等密度的磁盘强得多。

3) 光盘可以自由插换，这是光学头和盘面留有足够空间的结果。一个光盘驱动器原则上可以配无数片光盘来满足海量存储（自动换片机-Juke-Box）。光盘可以异地使用（大容量磁带也可以，但体积大，按顺序查阅，携带不方便），内部资料可由专人传递，既安全，又可使信息万无一失。

光盘中磁光盘为光存储技术中的佼佼者，因为它有光存储的大容量及可自由插换特点，又有磁存储的可擦重写和硬磁盘相接近的平均存取速度的优点。虽然相变光盘也能可擦重写，但和磁光盘比较，相变光盘的擦写功率大，重复擦写次数暂时还不能满足  $10^6$  次的要求，目前可以能和硬磁盘竞争的也只有磁光光盘。

虽然，磁光盘商业产品是在 LD 和 CD 数字光盘之后推向市场，但数字光盘存储的尝试是在磁光存储基础上进行的。磁光存储原理由威廉姆斯（H.J.Williams）在 1957 年就提出，并在次年用居里点原理在磁化矢量垂直于膜面的 Mn-Bi 薄膜上实现了磁光记录和擦除功能，但由于当时激光技术和光存储系统尚不成熟。另外，也没有合适的磁光存储介质，研究工作进展缓慢。直至 1980 年，日本国际电报电话公司（KDD）的今村武修首次在论文中发表了磁光存储驱动器实验装置，选择的存储介质为非晶态 GdCo 薄膜，虽载噪比（C/N）与数据传输速率分别只有  $35\text{ dB}$  和  $1\text{ Mbit/s}$ ，但已表明了有实用化的可能。经过 10 余年的努力，目前磁光盘的 C/N 比已超过  $67\text{ dB}$ ，数据速率大于  $30\text{ Mbit/s}$ ， $3.5\text{ in}$  盘片单面存储容量也从  $128\text{ MB}$  增加到  $2.3\text{ GB}$ 。表 12.4-1 列出  $3.5\text{ in}$  磁光盘单片容量随年份的增加。重复擦写次数  $10^7$  次以上，经纠错后出错率在  $10^{-12}$  以下，使用寿命大于 30 年。磁光盘的综合性能已能和在外存储中占统治地位的磁记录技术相媲美。

表 12.4-1 3.5 in 磁光盘单片容量随年份的变化

| 1991   | 1994   | 1996   | 1999   | 2001   | 未来       |
|--------|--------|--------|--------|--------|----------|
| 128 MB | 230 MB | 640 MB | 1.3 GB | 2.3 GB | 10~20 GB |

数字光存储的诞生是存储技术的一大突破，20 世纪 80 年代初期，第一张激光视频光盘出现后，光盘迅速在娱乐、商业、电子出版物和计算机外部存储等领域中获得了广泛应用。磁光盘目前主要应用在文件存档、医疗档案、银行账目保存等专业领域，在商业娱乐中有可录迷你唱片（Mini Disk, MD）和数字相机存盘（iD-PHOTO）。iD-PHOTO 磁光盘的直径为  $50\text{ mm}$ ，存储容量达  $750\text{ MB}$ ，存储密度为  $4.6\text{ Gbit/in}^2$ 。磁光盘的初期产品的记录密度就很高，这归结于它的道密度高，因为在磁光盘的衬底上刻有道跟踪预刻槽，依靠反射光跟踪信号的作用，道的间距远比磁盘的小。目前磁盘和磁光盘的存储密度已能平分秋色。今后和磁存的竞争会十分激烈。性能价格比将是互相竞争的关键。

磁光盘未来的目标是实现存储密度大于  $100\text{ Gbit/in}^2$ 。目前研究工作已取得了突破性的进展，下面略作介绍：



光存储技术中,记录点的尺寸决定于聚焦光的衍射极限。在光的衍射极限下,光线聚焦的直径( $d$ )由下式给出

$$d = \lambda / 2NA \quad (12.4-1)$$

式中, $\lambda$ 为光波长; $NA$ 系物镜的数值孔径。显然,记录点的大小与光波长成正比与物镜的数值孔径反比。表12.4-2列出记录波长与最小记录位的长度(随记录波长的缩短, $NA$ 也有所增大)。

表 12.4-2 记录波长与最小记录位长度的关系

| 记录波长/nm                | 780  | 630/650   | 430~500 | 200~300  |
|------------------------|------|-----------|---------|----------|
| 最小记录位长度/ $\mu\text{m}$ | 0.83 | 0.44~0.28 | <0.2    | 0.05~0.1 |

磁光存储和磁记录一样,信号读出是关键,它直接关系到动态载噪比的性能。高密度磁记录中记录磁头和读出磁头是分开的。读出磁头在磁记录发展进程中经历了四个重要的飞跃阶段,即体型磁头、薄膜磁头、磁阻磁头(MR)、巨磁阻磁头(GMR)。自使用MR和GMR磁头后,磁记录密度每年都有大幅度提高。

磁光存储中记录和读出为一个光头,记录时激光脉冲功率大,产生的热效应呈高斯分布,中间温度高,故记录位的尺寸比聚焦光斑小。读出时激光为恒激光,光斑作用的尺寸比记录时同一光头产生的光斑大(读出信号为光反射的克尔效应),这样由大光斑去读小尺寸的记录位时,会受到两旁记录位的干扰而降低载噪比。图12.4-1给出直观的解释。激光经物镜聚焦后的光斑直径 $d = 2.44\lambda / 2NA$ , $\lambda$ 为激光波长, $NA$ 系物镜的数值孔径。两个记录位的间隔由 $P$ 表示,当 $P > \lambda / 2NA$ 时,信号读出不受干扰;但当 $P < \lambda / 2NA$ 时,读出光斑内会有两个以上的记录位,无法读出。磁致超分辨(Magnetically Induced Super Resolution, MSR)读出是解决这一难题的最佳方案。

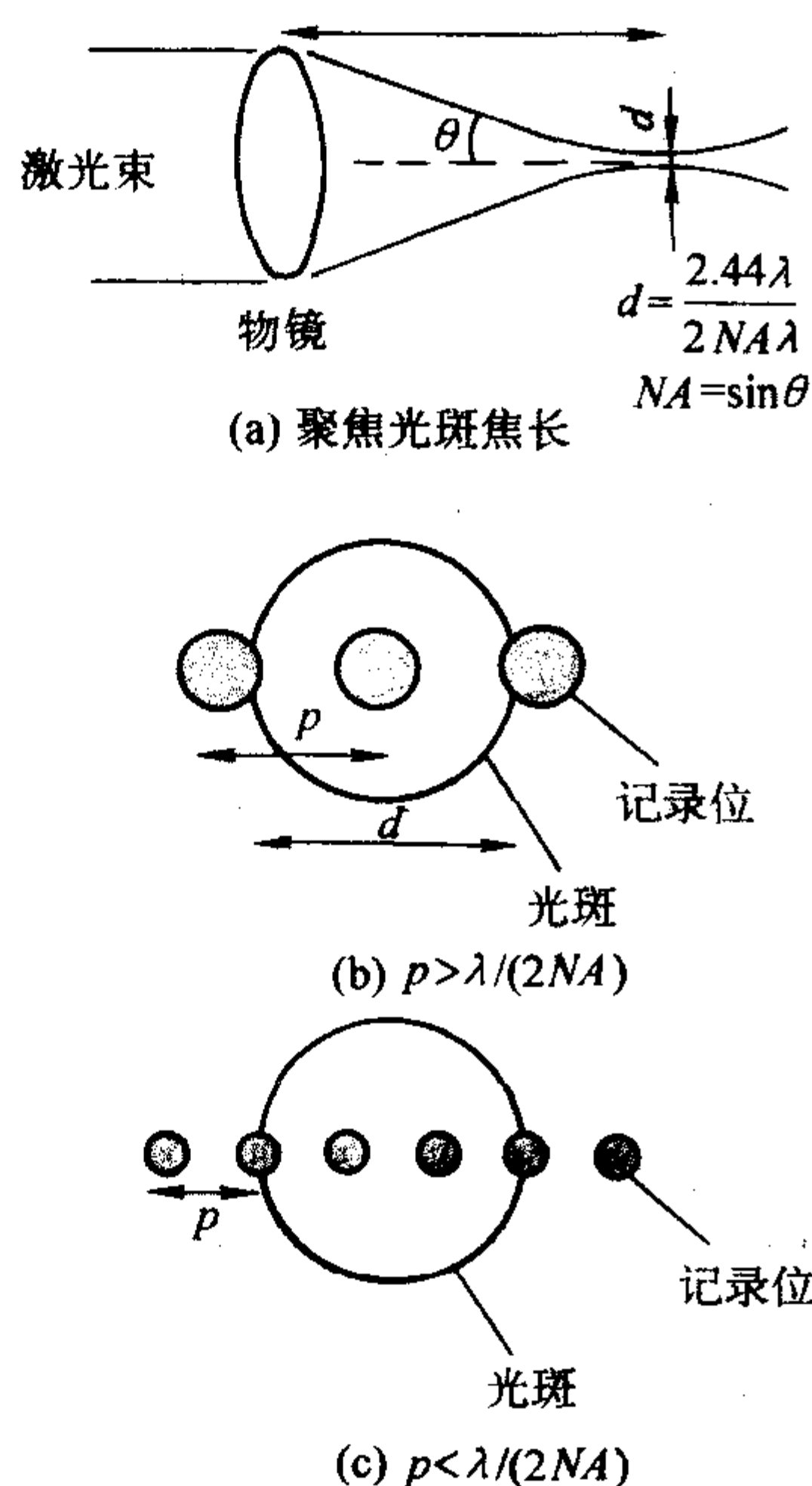


图 12.4-1 常规读出信号的极限

- (a) 光束经物镜聚焦后的光斑; (b) 记录空间频率  $P > \lambda / 2NA$ ; (c) 记录空间频率  $P < \lambda / 2NA$

磁致超分辨读出最初方案是 SONY 公司的金子等提出的,基本原理如下:记录位存储在光学性能不受读出激光影响的记录层上(高矫顽力),而读取信息的功能由光学性能受读出激光控制的读出层来完成(低矫顽力)。读出层记录

位的磁畴磁化方向事先按初始化磁场方向排列,而读出光斑在读出层上产生的温度分布是不均匀的,其高温区偏向盘运动方向的前方,这样由于记录层和读出层在高温区内因为交换耦合力很弱,在读出层的记录位磁畴方向都按偏置磁场方向排列,而低温区的磁畴方向通过耦合作用仍按记录层的磁畴方向排列,高温区由于热虹食效应(Iris Thermal Eclipse Reading, IRISTER)起到了一个掩膜的作用。因为掩膜在光斑的前方,所以这种热蚀读出方法称之为后方开孔检出(Rear Aperture Detection, RAD)。在记录层和读出层之间添加一层磁中间层,也可以在前方开孔(Front Aperture Detection, FAD)。经过改良后的 RAD 已应用于 2.3 GB 的 3.5 in 磁光盘片。

继 RAD、FAD 出技术之后,又开发了几类超分辨技术。

1) 中间开孔超分辨读出技术(Central Aperture Detection, CAD) 读出层的磁化矢量平行于膜面,记录层是磁化矢量垂直于膜面的高矫顽力磁光薄膜,在读出激光作用的区域内,通过磁交换耦合作用,平面磁化会转向垂直磁化,其两旁的磁畴乃保持平面状态,从而提高了载噪比。CAD 技术已用于 2 in 的 ID-PHOTO 盘片,其存储密度达 4.6 Gbit/in<sup>2</sup>。

2) 磁畴扩大读出技术(magnetic domain expansion readout) 其原理如下:由两层膜构成实验样品,一层为信息记录层,另一层是磁畴扩大层。当读出聚焦光束照射时,中心温度高于某一温度后,记录层的记录磁畴位向读出层复制(这时外加磁场为零)。当读出磁畴位受到一个外加磁场(约 8 kA/m)的作用时,其磁畴会扩大,因而读出信号的幅度成数倍地增大。当外加磁场反向时,被扩大的磁畴记录位将收缩至破灭。记录层的矫顽力远大于外加磁场,被记录的信息不会受到干扰。后来把这种检出技术称之为 MAMMOS (Magnetic Amplifying Magneto-Optical System)。具有 MAMMOS 结构的磁光盘片,即使使用 680 nm 红光激光,数值孔径  $NA$  为 0.65 时,也能读出 0.08  $\mu\text{m}$  长度的记录位磁畴的信息,3.5 in 磁光盘的容量可达 7 GB。如果使用蓝光激光,光斑直径 0.6  $\mu\text{m}$ ,这时记录密度可达 60 Gb/in<sup>2</sup>,直径为 120 cm 磁光盘的容量达 90 GB,用 MPAG-2 压缩技术,可连续播放十几小时的电影。

3) 畴壁位移读出技术(Domain Wall Displacement Detection-DWDD) 畴壁位移广义上讲也是一种磁畴扩大。盘片由低矫顽力读出层、低居里温度开关层和高矫顽力记录层组成。当用激光读出时,记录位磁畴的畴壁会向高温一端移动,因为在低温区的温度低于开关层,通过磁交换耦合,增加了这一端畴壁移动的阻力。移动层的畴壁是非闭合的,只有记录位磁畴前后两端生成畴壁,磁畴在相邻非磁性区(道跟踪轨迹)的两端边缘不存在畴壁,因而无畴壁位移。藉助畴壁位移读出技术磁光盘存储密度可达 15 Gbit/in<sup>2</sup>。

上面阐述的都是远场光存储技术。为了进一步提高存储密度,必须突破光的衍射极限的限制,从光的远场记录发展到近场记录,这是实现超高密度磁光记录的主要途径。

近场磁光存储技术尚处在实验室研制阶段,无商用产品。近场技术有以下几种。

1) 固体浸没式透镜(Solid Immersion Lens, SIL) 这是一种具有高数值孔径( $NA$ )的光学系统,其球面透镜的半径为  $r$ ,将球面透镜以  $r(1 - 1/n)$  半径研磨,激光通过普通物镜在研磨面形成焦点,这时的  $NA = n \sin\theta_2$  ( $\theta_2$  为物镜对物点的张角), $NA$  增加了  $n$  倍,达到了近场短波长化的效果 ( $1/n$ ),光斑直径为通常光学系统的  $1/n^2$ ,实现了光斑的微化。使用 SIL 透镜时,激光从膜面入射(Front Surface, FS),光头贴近膜面,像磁记录中飞行磁头一样,采用飞行光头。如  $NA$  限制在 1 以下,光头和盘片的间距可保持在数百微米以上,和磁记录比较,其间距大千倍。



2) 近场扫描光学显微镜 (Near-field Scanning Optical Microscope, NSOM) NSOM 磁光存储是指光束通过一个足够小的孔径 ( $< \lambda/2$ ), 当它非常靠近小孔的近场区域时, 光束的束径在近场区域就等于小孔的尺寸。小孔可由光纤作成针尖并耦合到存储介质表面, 通过扫描即可完成信息的记录和读出。已在 Co/Pt 多层膜样品上实施了直径为 60 nm 磁畴的记录。

3) 超分辨近场结构 (Super Resolution Near-field Structure, RENS) 超分辨近场结构是一种利用薄膜的掩膜效应来获得近场超分辨效果。掩膜在激光照射磁下会产生纳米小孔或散射中心, 通过此孔或散射中心, 入射到记录介质层, 由于在近场范围, 从而实现近场记录。掩膜开孔为可逆反应, 故小孔相当于一种动态近场光头。Sb 膜为开孔型, 而 AgOx 开孔后形成的 Ag 颗粒成为散射中心, 为散射型。超分辨近场光学是用远场光来实现近场光的效果, 因而是最理想的近场光技术。但对 Ag 颗粒产生的等离子体的散射效应机理还不十分清楚, 目前读出的反射光很弱, 动态载噪比不高。

## 2 磁光存储的物理基础和对材料性能的要求

### 2.1 磁光存储原理

磁光存储的基本原理是利用热磁效应来改变微小区域内的磁化矢量取向。磁光存储薄膜的磁化矢量必须垂直于膜面 (各向异性常数  $K_u > 0$ ), 如果它的初始磁化状态一致向下, 当一经光学物镜聚焦的激光束瞬时作用于该薄膜的某一点时, 此点的温度急剧上升, 超过薄膜的居里温度  $T_c$  后, 其自发磁化强度消失,  $M = 0$ , 低于  $T_c$  温度后, 磁化矢量方向被感应生成和施加的偏磁场  $H_b$  方向相一致 (向上)。因为薄膜的矫顽力  $H_c$  大于  $H_b$ , 所以未经激光照射的区域偏场不会改变薄膜的磁化矢量方向。如果定义向下排列的磁化矢量作为计算机二进制的“0”, 则经激光瞬时照射后向上排列的磁化矢量就是“1”, 利用热磁效应实施了二进制的数字记录。改变  $H_b$  方向, 经同一激光作用后就可逐点擦除已被记录的信息位。

上述记录方式称之为居里点记录, 另一种记录方法是补偿温度 ( $T_{comp}$ ) 记录。亚铁磁材料除  $T_c$  外另有一个特征温度  $T_{comp}$ , 在这一温度处, 其自发磁化强度与高于居里点温度一样也为零, 这是因为亚铁磁材料中两个反平行磁次晶格中的磁矩随温度的变化不一样, 导致在某一温度时反平行磁矩相互抵消, 使  $M = 0$ 。因为  $H_c \propto 1/M$ , 所以当  $M = 0$  时,  $H_c$  就趋于无穷大, 在  $T_{comp}$  附近  $H_c$  随温度变化的陡度甚大。当经聚焦激光光斑作用后, 存储介质微小区域的温度高于  $T_{comp}$  时 (假设存储介质的  $T_{comp}$  在室温附近),  $H_c$  急剧下降, 满足  $H_c < H_b$  条件时, 磁矩就可以上、下反转, 从而实现记录和擦除的功能。补偿温度的高低可由薄膜的组分来调节, 一般  $T_{comp}$  在室温附近, 有高的矫顽力, 有利于记录后磁畴的稳定。

### 2.2 磁光记录读出原理

通常采用极向克尔效应对磁光盘的记录信息进行读出。当磁化强度矢量垂直于磁性薄膜表面, 一束线偏振光入射到磁性薄膜表面后发生反射, 反射光将变成椭圆偏振光, 由于左、右圆偏振光的折射率不同, 偏振面旋转一角度  $\theta_k$ ,  $\theta_k$  正比于磁化强度  $M$ , 这就是磁光极向克尔效应。当入射光  $I_0$  在记录面反射后, 其偏振面相对于向上和向下的磁化方向, 将分别旋转  $\theta_k$  和  $-\theta_k$ 。如薄膜的反射率为  $R$ , 其光强可表示为

$$I = I_0 R \sin^2 (\theta_1 \pm \theta_k) \quad (12.4-2)$$

式中,  $\theta_1$  为起偏器的角度。代表“1”和“0”的上、下磁化方向信号差为

$$\Delta I = I_0 R [\sin^2 (\theta_1 + \theta_k) - \sin^2 (\theta_1 - \theta_k)] = I_0 R \sin 2\theta_1 \sin 2\theta_k \quad (12.4-3)$$

显然, 当  $\theta_1 = 45^\circ$  时,  $\Delta I$  为最大。

提高磁光盘的动态特性,  $\theta_k$  要大, 但现有材料的本征磁光参数偏小。通常可用透明电介质的光学干涉作用来提高磁光存储介质的极向克尔效应。典型的光学电介质薄膜对磁光层薄膜的干涉效应呈周期变化,  $\theta_k$  和反射率  $R$  的周期变化规律相反。由光信号  $I = R \sin^2 \theta_k$  一式表明, 提高载噪比,  $\theta_k$  是主要因素, 但干涉效应提高  $\theta_k$  必然使反射率降低, 它会导致依赖反射光强度的光盘道跟踪伺服信号变弱, 使聚焦光伺服和道跟踪信号丢失。因此对实际使用的磁光盘必须进行多层膜结构的优化设计。

多层膜结构磁光盘设计的主要目的是用多层光学干涉薄膜适度降低反射率的同时增大磁光克尔效应, 从而提高光盘的动态性能。

第一代磁光盘是由四层薄膜组成的, 其中一层是磁光记录层, 两层都为光学电介质层, 另一层是 Al 反射层。透明电介质采用高折射率氮化铝或氮化硅等。

### 2.3 对磁光存储材料的基本要求

理想的磁光存储材料需具备下列基本性能。

1) 磁光存储薄膜的磁化矢量垂直于膜面, 因而其单轴各向异性常数  $K_u$  大于薄膜的自身退磁场 ( $2\pi M_s^2$ ) 是最基本的要求。为满足  $K_u > 2\pi M_s^2$ , 材料的饱和磁化强度  $M_s$  应小, 故亚铁磁性材料具有明显的优点。

2) 薄膜的磁滞回线必须是矩形, 即剩磁比为 1, 从而确保良好的记录开关特性。

3) 适中的居里温度, 对记录用半导体激光器的功率要求降低。

4) 材料的矫顽力 ( $H_c$ ) 要足够大, 因为稳定的记录位尺寸  $d$  可以粗略地用  $d \propto 1/H_c$  来表示。亚铁磁性材料的补偿温度在室温附近时, 其  $H_c$  很高。

5) 在改变材料的组分和成分时能较大范围内改变薄膜的磁性能 ( $H_c$ 、 $T_c$ 、 $M_s$ ), 从而能设计出各种超分辨读出所需的多层耦合膜的结构。

6) 记录材料要有高的热传导率, 当记录的激光作用时, 记录介质能快速升温 and 冷却。

7) 磁光盘的载噪比直接与极向克尔旋转角  $\theta_k$  和低的动态噪声相关。要求材料有大的  $\theta_k$ , 成膜后膜面光滑平整, 晶粒大小为纳米量级, 非晶薄膜最佳。

8) 热稳定性好。在记录/擦除激光光束反复作用下, 材料的结构不发生变化, 要求可擦写次数在 100 万次以上。

9) 抗氧化、耐腐蚀性能强, 要求存储介质经长期存放后性能不变。

10) 能使用廉价的塑料衬底。要求制备盘片的衬底温度或成膜后的热处理温度应不高于塑料衬底的软化温度, 不然需用玻璃衬底, 其价格昂贵。

11) 大面积成膜容易。为了能大批量生产, 要在连续通过型溅射设备上成膜, 因此采用合金靶或烧结靶最为合理, 从商业角度考虑, 靶材要能回收利用。

## 3 磁光存储材料

磁光存储技术总体上由盘片驱动、记录介质、衬底和光学系统构成。涉及的单元技术有光学头、调焦伺服和道跟踪、盘片转速控制、信号检出、衬底预格式化、纠错码、数



据压缩、材料、制盘工艺和应用软件等。本节对已在使用的磁光存储材料和下一代短波长磁光材料作扼要的介绍。

### 3.1 稀土-过渡族金属非晶态材料

第一代磁光盘选用稀土-过渡族金属 (RE-TM) 非晶态合金薄膜作为存储介质, 发展到今天的高密度磁光盘 (3.5 in 单面容量 2.3 GB) 和正在研究实用的超高密度磁光盘存储介质仍使用这种材料, 可见它的魅力非同一般, 这主要归结于非晶态合金的特性和优异的磁性能。

#### 3.1.1 RE-TM 非晶态合金磁光薄膜

长期以来, 我们总是把磁性与固体中长程有序的原子排列相联系, 但后来对居里温度附近的行为, 如高于居里温度的反常比热“剩余”, 就不能单纯地只考虑长程有序, 要用近邻原子的作用, 即短程有序来解释这种现象。当时还没有人明确地把长程无序结构的物质和铁磁性联系起来。随着科学的发展, 这些现象越来越启发人们, 含有铁磁性原子的非晶态物质有可能显示其铁磁性能, 不存在液态 (短程有序) 铁磁体的原因或许是液态的熔解温度高于居里温度的缘故。首先突破这一概念的是前苏联学者古巴诺夫 (A. И. Губанов), 他于 1960 年利用准化学理论的方法预言非晶态物质可以具备铁磁性。在 Губанов 发表论文的同年, 杜威士 (P. Duwez) 成功地制备了非晶态 Au-Si 合金。1965 年获得非晶态 Au-Co 铁磁合金。1968 年发现成分在共晶附近的 Au-Co 合金在液态下呈现铁磁性。非晶态磁性金属可分为三大类: Fe、Co、Ni 等单元纯金属, 但纯金属不易获得非晶态, 蒸镀时混入些杂质气体有利于非晶态的稳定性; 过渡族金属和类金属合金, 如 Fe-P-C、Fe-Ni-P-B 等; 稀土元素-过渡族金属薄膜 (RE-TM)。后两种非晶态物质已成功地应用于高新技术, 它们是非晶态软磁薄带和磁光存储。

从结构上看, 非晶态合金与液态金属相似, 原子分布是一种无序或短程有序的排列, 从热力学观点看非晶态是亚稳定相, 但众多的非晶态合金在室温下是稳定的。非晶态合金的独特优点是其成分可以连续变化, 而不会像晶态合金一样会出现某种特定的相, 从而可获得成分连续变化的均匀合金系。这对磁光存储介质十分重要, 这样可以在较大范围内调节磁光存储介质的磁性能, 如饱和磁化强度  $M_s$ 、补偿温度  $T_{\text{comp}}$  和矫顽力  $H_c$ , 对设计磁光存储介质的磁和磁光性能十分有利。特别是磁光存储多层耦合膜的设计, 可通过不同磁性膜的磁耦合作用, 制备直接重写 (overwrite)、高密度和超高密度磁光盘。

#### 3.1.2 RE-TM 非晶态合金磁光薄膜的自发磁化强度

稀土元素的原子有效磁矩  $\mu_{\text{RE}}$  可按总动量矩来估算, 这是因为弱晶场未能破坏强 L-S 耦合, 一般仍为稀土原子的角量子数, 轻稀土元素的  $\mu_{\text{RE}} = \mu_B g_J (L - S)$ , 重稀土元素的  $\mu_{\text{RE}} = \mu_B g_J (L + S)$ 。这里  $\mu_B$  是玻耳磁子;  $g_J$  是朗德因子。对于过渡族金属, 则由于较强的晶场和弱的 L-S 耦合, 其轨道矩处于被“冻结”的状态 ( $L = 0$ ), 因而以自旋矩为主提供原子磁矩。TM 原子磁矩  $\mu_{\text{TM}}$  虽受到稀土元素传导电子的影响, 但一般仍可取晶态的磁矩值, 即用  $\mu_{\text{TM}} = g \mu_B g_J S_{\text{TM}}$  来估算。

一般来讲, RE 和 TM 间的交换作用为负, 在居里温度以下, 自旋反平行, 两者的磁矩是否平行或反平行, 视重稀土还是轻稀土而定。轻稀土元素和过渡族金属合金的总动量矩  $J = J_{\text{RE}} + S_{\text{TM}}$ , 而在重稀土元素的情况下,  $J = J_{\text{RE}} - J_{\text{TM}}$ 。目前商业上使用的磁光盘的记录介质以重稀土为主。

重稀土-过渡族金属非晶态薄膜的平均原子磁矩可由下式决定

$$\mu_a = [(1-x)\mu_{\text{RE}} - x\mu_{\text{TM}}] \quad (12.4.4)$$

这里  $x$  是 TM 的原子组份比。

RE-TM 非晶态亚铁磁薄膜的磁性理论上可用分子场近似方法来处理, 能获得一些和实验相符合的结果。

从  $M_s-T$  曲线上可得出这类亚铁磁性薄膜的补偿温度  $T_{\text{comp}}$ , 即  $\mu_T = (1-x)\mu_R$  时的温度。 $T_{\text{comp}}$  对成分十分敏感。

#### 3.1.3 RE-TM 非晶态合金磁光薄膜的磁各向异性

磁性薄膜材料通常有两种各向异性, 其一为形状各向异性, 由于沿膜面的退磁场极低, 自发磁化矢量取向于膜面。另一方面, 由于各种感生因素, 如结晶方向、磁场热处理和应力等所引起的易磁化轴垂直于膜面的各向异性。磁性薄膜的自发磁化强度  $M_s$  的取向由其各向异性和退磁场两者的竞争而定。当  $K_u > 2\pi M_s^2$  时,  $M_s$  垂直于膜面 ( $K_u > 0$ ); 反之,  $M_s$  取向于膜面 ( $K_u < 0$ )。RE-TM 非晶态薄膜由于不存在长程有序, 没有磁晶各向异性, 但在薄膜制备过程中, 能引进各种因素致使产生单轴垂直各向异性 ( $K_u > 0$ ), 假定非晶薄膜的单轴各向异性为  $z$  轴, XY 面内无各向异性分散, 磁化矢量  $M_s$  和  $z$  轴的夹角为  $\alpha$ , 外加磁场时通过各向异性能  $E_a$  对  $\alpha$  的展开, 可导出和六方晶体相同的  $K_u$  和  $H_a$  (各向异性场) 表达式, 即

$$\begin{aligned} E_a &= K_u \sin^2 \alpha \\ H_a &= \frac{2K_u}{M_s} \end{aligned} \quad (12.4.5)$$

RE-TM 非晶态薄膜的各向异性常数  $K_u$  对制备条件颇为敏感, 早期的研究工作表明: 溅射的负偏压, 溅射 Ar 气氛流量大小, 真空蒸镀的氧分压等都会对  $K_u$  的符号有很大影响。

稀土原子的磁各向异性和非晶态 RE-TM 合金薄膜的感生垂直各向异性是密切相关的。重稀土金属具有大的磁晶各向异性, 它来源于 4f 轨道矩和晶场的作用, 要比 Fe、Co、Ni 大  $10^2 \sim 10^3$  倍, 按各向异性能大小排列为 Tb、Dy、Gd 和 Ho 等。轻稀土元素的各向异性能小, 加之轻稀土元素和过渡族金属的合金磁矩平行, 饱和磁矩高, 不易获得  $K_u > 2\pi M_s^2$  的薄膜, 故磁光存储介质采用重稀土元素为主。

用单离子模型来解释 RE-TM 非晶态薄膜垂直各向异性的物理机理得到实验支持。单离子模型的基础是稀土原子周围的最近邻离子各向异性作主要贡献。

#### 3.1.4 RE-TM 非晶态合金磁光薄膜的矫顽力

早期研究的磁化矢量垂直于膜面的 RE-TM 非晶态薄膜是替代石榴石薄膜用于制作高密度磁泡器件的存储材料, 矫顽力很小, 磁畴呈迷宫状结构, 磁畴宽度可用下式表示

$$w = (\pi/4\pi M_s) (\sigma_w h)^{1/2} \quad (12.4.6)$$

式中,  $\sigma_w$  和  $h$  分别为薄膜的畴壁能 [ $\sigma_w = 4(AK_u)^{1/2}$ ] 和膜厚。 $w$  和  $M_s$  成反比, 所以当  $M_s$  值不大时, 畴壁变宽, 磁畴呈块状结构。

利用畴壁能变化模型可以导出 RE-TM 非晶态薄膜的矫顽力  $H_c$  表达式

$$H_c = \frac{2K_u}{M} \sum_i \frac{\Delta X_i}{X_i} \quad (12.4.7)$$

式中,  $X_i = K_u$ 、 $A$ 、 $d$  分别为各向异性常数、交换积分常数、圆柱形磁畴的直径。

从式 (12.4.7) 可以看出, RE-TM 非晶薄膜  $H_c$  的大小正比于  $K_u$  和反比于  $M_s$ , 所以原子各向异性大的 Tb、Dy 等与 TM 组成非晶态合金薄膜的矫顽力就大, 另外, 在  $T_{\text{comp}}$  附近成分的合金薄膜的  $H_c$  也大, 这是因为  $M_s$  正比于  $|T - T_{\text{comp}}|$ , 而  $H_c$  又反比于  $M_s$  的缘故。当  $M_s$  值小时, 磁畴的宽度变大, 磁畴呈块状结构。具有高矫顽力和块状结构磁畴的 RE-TM 非晶薄膜是磁光记录的基本要求。



### 3.1.5 RE-TM 非晶态合金磁光薄膜的磁光效应

光束从具有各向异性垂直于膜面的磁性物质透射或反射后,光的偏振状态会发生变化,这一现象必然与介质的介电张量 $[\epsilon]$ 、电导率张量 $[\sigma]$ 和磁导率张量 $[\mu]$ 相关。习惯上对立方对称的磁性物质,磁光效应应用如下介电常数 $[\epsilon]$ 来表示

$$[\epsilon] = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & 0 \\ -\epsilon_{xy} & \epsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad (12.4-8)$$

一般地说,对角项 $\epsilon_{xx}$ 、 $\epsilon_{zz}$ 为磁化 $M$ 的偶次项(Cotton-Mouton效应),非对角项 $\epsilon_{xy}$ 是 $M$ 的奇次项(法拉第效应)。

用 $\epsilon'$ 和 $\epsilon''$ 分别表示 $\epsilon$ 的实部和虚部。通过计算,折射率之差 $\Delta n$ 和消光系数之差 $\Delta K$ 可分别由下式表示

$$\Delta n = (K\epsilon'_{xy} - n\epsilon''_{xy})/(n^2 + K^2) \quad (12.4-9)$$

$$\Delta K = (n\epsilon'_{xy} + K\epsilon''_{xy})/(n^2 + K^2) \quad (12.4-10)$$

法拉第旋转角 $\theta$ 和椭圆率 $\epsilon_l$ 由下式表示

$$\theta = -(\frac{\pi l}{\lambda})(K\epsilon'_{xy} - n\epsilon''_{xy})/(n^2 + K^2) \quad (12.4-11)$$

$$\epsilon_l = -(\frac{\pi l}{\lambda})(n\epsilon'_{xy} + K\epsilon''_{xy})/(n^2 + K^2) \quad (12.4-12)$$

通常具有法拉第效应的磁性体对特定的光波长为透明体,故 $K=0$ ,上式可简化为

$$\theta = -(\frac{\pi l}{n\lambda})\epsilon''_{xy} \quad (12.4-13)$$

$$\epsilon_l = -(\frac{\pi l}{n\lambda})\epsilon'_{xy} \quad (12.4-14)$$

式中, $l$ 为光通过物质的长度。上式明确表示法拉第效应对应于 $\epsilon_{xy}$ 的虚部,法拉第椭圆率(磁二向色性)对应于 $\epsilon_{xy}$ 的实部。

入射光与垂直于膜面的磁化矢量并行时,极向克尔效应可由下式表示

$$\theta'_k + i\theta''_k = \epsilon_{xy}/[(n_0^2 - \epsilon_{xx})\sqrt{\epsilon_{xx}}] \quad (12.4-15)$$

$n_0$ 为入射面介质的折射率,空气的 $n_0=1$ 。如 $\epsilon_{xy}$ 的实部对应于克尔旋转, $\epsilon_{xy}$ 的虚部对应于克尔椭圆率 $\epsilon_k$ , $\epsilon_k \approx \theta''_k$ 。必须指出,克尔效应不仅仅依赖于非对角项的介电常数,也和分母有关,如 $\epsilon_{xx}$ 接近 $n_0^2$ 时,克尔效应有大的增加。

磁性原子或离子的电子跃迁是产生磁光效应的物理原因,因为这些跃迁导致磁场中两个旋转方向相反的圆偏振波之间色散差,磁偶极子和电偶极子的两种跃迁对此都有贡献,但在光频范围内,磁偶极子跃迁对磁光效应贡献与波长无关,是一个恒量。电偶极子的贡献来源于常态与激发态之间的跃迁,它与光的波长、辐射吸收跃迁概率以及激发态的自旋-轨道相互作用有关。

稀土-过渡族金属非晶态磁光效应可以沿用立方对称晶体的磁光理论来分析,RE-TM非晶薄膜有较大的极向克尔效应。稀土元素在短波长处对 $\theta_k$ 贡献大,过渡族金属Fe、Co则在长波长处对磁光效应有大的贡献。重稀土元素的 $\theta_k$ 符号在短波长处为负,长波长处为正,Fe、Co金属从可见光到紫外光范围内 $\theta_k$ 符号为负,所以RE-TM亚铁磁非晶态物质在短波长范围内重稀土元素和Fe、Co的 $\theta_k$ 符号相异,互相补偿, $\theta_k$ 降低。轻稀土-过渡族金属的磁性为铁磁体,磁化强度矢量叠加,因而磁光效应随波长变短而增大。重稀土和过渡族金属合金的 $4\pi M_s$ 不大,易获得各向异性垂直于膜面的薄膜,可在重RE-TM合金中适当添加轻稀土,如Nd、Pr等既可以保持大的 $K_u$ ,又可在短波长下使用,从而提高RE-TM光盘的记录密度。

### 3.1.6 RE-TM 非晶态合金薄膜磁光膜的居里温度及其热稳定性

RE-TM非晶态磁性薄膜的居里温度一般都低于晶态的居

里温度,但也有例外,如TM为Co时,有时 $T_c$ 要比晶态的高,Gd<sub>0.33</sub>Co<sub>0.67</sub>的 $T_c$ 比晶态的GdCo<sub>2</sub>的 $T_c$ 大30%以上。Ho-Co也有类似的现象。TM为Fe的非晶态薄膜的 $T_c$ ,都比晶态的 $T_c$ 有显著的下降。

目前对复杂变化的 $T_c$ 尚不能作出合理的解释,这是因为RE-Co非晶合金薄膜(除Gd以外)的居里温度比其晶化温度高,故无法测定它们的 $T_c$ 值。用分子场理论来处理,对某些RE-TM非晶态薄膜也能给出和实验大体相符合的结果。以RE-Fe非晶态薄膜为例,Dd-Fe的居里温度高,其次为Tb-Fe、Dy-Fe、Ho-Fe,可以在300~120℃范围内变化,这对利用温度改变磁性能来设计多层耦合膜十分有利。表12.4-3列出超分辨读出4层交换耦合膜的实用结构,可以看出不同磁光层的居里温度有很大的区别,记录层的矫顽力最大。

表 12.4-3 磁超分辨读出4层交换耦合膜  
磁光层的膜层结构

| 功能膜层 | 材料       | 居里温度<br>/℃ | 矫顽力<br>/kA·m <sup>-1</sup> | 厚度<br>/nm |
|------|----------|------------|----------------------------|-----------|
| 读出层  | GdFeCo   | >300       | 320                        | 30        |
| 辅助层  | TbFeCoAl | ≈140       | 320                        | 10        |
| 中间层  | GdFeCo   | ≈250       | 240                        | 15        |
| 记录层  | TbFeCo   | ≈250       | >800                       | 40        |

RE-TM非晶磁光薄膜存储介质的记录原理是热磁记录,记录和擦除的激光作用温度一般都超过介质的居里温度,在使用过程中又必然要经历上万次反复擦写。我们知道,非晶物质在热力学上是亚稳态,在一定时间和温度的作用下,其非晶结构易向晶化方向转变,即使在室温下,也有一个弛豫过程。对磁光盘使用的RE-TM存储介质,其弛豫过程十分缓慢,在室温下放置几十年也不影响其使用要求。但稀土元素暴露在空气中极易氧化,从而改变其磁和磁光特性。

俄歇电子能谱(AES)研究表明,RE(Gd+Tb)初始氧化时在Gd<sub>2</sub>TbFe表面富集,Fe<sub>47</sub>(MMM)和Fe<sub>703</sub>(LMM)信号随氧化暴露量增大而减少,但无Fe氧化峰,说明Fe不在表面耗尽,也不和氧结合。Gd和Tb的标准氧化物生成热要大于Fe的氧化物,所以RE元素从热力学角度来说容易氧化。典型的RE-TM薄膜深度剖面由三层组成,分别为I、II、III层。外层(I层)为Gd+Tb和Fe的高价氧化物,其厚度为纳米量级;II层为宽的氧化区域,厚度几十纳米,由Gd、Tb、Fe和O<sub>2</sub>组成;III层是Gd<sub>2</sub>TbFe非晶态薄膜,有沉积薄膜过程中残留下来的少量氧存在。若在磁转矩曲线上出现平面磁化分量,表明薄膜氧化。

磁光盘的使用寿命是和RE-TM非晶材料的热稳定性直接相关,当RE-TM非晶态薄膜表面覆盖保护膜后(实用磁光盘的记录层表面镀有电介质层,如AlN、Al金属反射膜和紫外固化树脂层),由于非晶结构弛豫效应和氧化引起的热稳定性要比预料的好,完全能满足实用的要求。有两种评价磁光盘使用寿命的方法:一是重复擦写次数在100万次后其C/N比下降不大于3dB;二是记录后的信息要大于10年不丢失。前者在动态测试上测量,实验证明,磁光盘可以经历几百万次的重复擦写;后者的放置寿命定义为存储介质的矫顽力变化不超过10%,实验的方法是作出样品在恒温恒湿条件下(如100℃,相对湿度85%)矫顽力与时间的关系,然后外推至室温(Arrhenius方法),求出放置寿命,实验数据表明其寿命可达几十年。衡量盘片(以5.25in为例)的使用寿命要以盘片径向方向的内周(33mm)为基准,因为



盘片内周的存储密度高，其使用寿命要比外周处（55 mm）短。

3.2 金属合金铁磁性磁光多晶薄膜

以 Mn 为基的材料，如 Mn-Bi、Pt-Mn-Sb 等有大的磁光效应，有希望成为下一代磁光存储介质。

3.2.1 Mn-Bi 磁光薄膜

铁磁性金属间化合物 MnBi 和铁磁金属 Fe、Ni、Co 一样有很大的法拉第磁光效应，约  $10^5$  deg/cm，且随不同的波长变化不大。1983 波斯科（K.H.J. Buschow）等在系统研究和整理了 200 余种以 Fe、Co、Ni 和 Mn 为基的金属合金和金属间化合物的磁和磁光性能后指出，Mn-Bi 有希望使用于磁光存储介质。

MnBi 的晶体结构为 NiAs 型六方晶体，具有大的结晶各

向异性，曾一度作为永磁材料的研究对象。因为六方晶体 MnBi 的  $c$  轴垂直于膜面， $K_u > 0$ ，矫顽力大（160 ~ 320 kA/m），所以威廉斯（H.J. Williams）于 1957 年选择了 MnBi 作为磁光记录的研究介质。60 年代至 70 年代初出现了研究 MnBi 磁光记录性能的高潮。

MnBi 在晶体结构上有两个相：低温相（Low Temperature Phase, LTP）和高温淬火相（Quenched High Temperature Phase, GHTP）。低温相是通常的 MnBi 相，有高的居里温度（360℃），当低温相加热至居里温度以上时，Mn 原子产生位移，进入晶格的间隙位置，部分转变成顺磁性相，从而导致磁矩下降。高温相急冷至室温（淬火）时，将保持高温相的结构。高温相的居里温度低（180℃），对磁光记录有利，但由于  $M_s$  低，相应的  $\theta_F$  也低，读出信号变小。低温相和高温相的基本磁和磁光性能列于表 12.4-4。

表 12.4-4 Mn-Bi 低温和高温相的磁和磁光性能比较

| 结晶相 | 晶体结构        | 居里温度 /℃ | 室温磁化强度 /emu·cm <sup>-3</sup> | 品质因子 (633 nm) | 相对激光记录功率   | 相对读出信号 (633 nm) |
|-----|-------------|---------|------------------------------|---------------|------------|-----------------|
| 低温相 | NiAs        | 360     | 600                          | 3.05          | 1          | 1               |
| 高温相 | Ditord NiAs | 180     | 440                          | 1.4           | 0.2 ~ 0.35 | 0.3 ~ 0.5       |

高温相经加热到约 360℃ 后，慢冷至室温又能形成低温相，其性能和初始的低温相基本相同。表 12.4-5 列出它们的不同记录性能。高温相作为记录介质是不稳定的，因为 MnBi 高温相的居里温度低，但低的居里温度有利于降低激光记录功率，所以试图采用掺杂的方法来稳定高温相。用 Ti 替代部分的 Mn 取得了较好的结果，居里温度为 125℃，在 150℃ 放置数星期后才发现有相转变，说明在室温下高温相向低温相的转变要经历几年，但还没有达到实用化的程度。

表 12.4-5 Mn-Bi 的低温和高温相以及高温相退火后的薄膜记录性能比较

| Mn-Bi 相的状态 | 初始记录功率/mW | 相对读出信号 | 法拉第旋转角 (°) | 矫顽力 /kA·m <sup>-1</sup> |
|------------|-----------|--------|------------|-------------------------|
| 低温相        | 5.5       | 1.0    | 4.1        | 240                     |
| 高温相        | 1.7       | 0.6    | 1.6        | 380                     |
| 退火后        | 5.5       | 1.0    | 3.9        | 330                     |

降低低温相的居里温度和晶粒尺寸是 Mn-Bi 薄膜实用化的关键。人们试图通过用各种元素替代部分 Mn 原子的方法来改变 Mn-Bi 薄膜的磁和磁光性能，添加的元素有 Al-Si，重稀土或轻稀土元素（Ho、Tb、Dy、Ce、Pr、Sm、Nd）。发现 Ce、Pr、Sm、Al-Si 等元素对极向克尔角（ $\theta_K$ ）的提高和晶粒尺寸减小有贡献，分别达  $2^\circ \sim 2.5^\circ$  和 20 ~ 40 nm，但居里温度乃和没有添加元素的 MnBi 一样没有变化。记录温度还是过高，另外，也不见有高的动态载噪比（C/N）报道。这可能和 MnBi 大面积成膜工艺困难有关，因为 Mn 比较容易氧化，Bi 的熔点又低，流动性大，很难得到 MnBi 光盘在有效存储面积内的均匀薄膜，从而导致磁和磁光性能的不一致而使 C/N 下降。

3.2.2 Pt-Mn-Sb 磁光薄膜

1983 年 Van Engen 发现 Pt-Mn-Sb 合金在波长 740 nm 时有大的磁光效应， $\theta_K$  达  $1.25^\circ$ 。它是一种称之为霍伊斯勒（Heusler）合金， $Cl_b$  立方晶体结构，居里温度为 310℃。1994 年 M. Takahashi 又发现用 Pt 替代 NiAs 型结构 MnSb 中 Sb 的溅射薄膜，经 300℃ 热处理，Mn（（摩尔分数）50%）Sb（（摩尔分数）44%）Pt（6%）的  $\theta_K$  可达  $0.9^\circ$ ，居里温度为 280℃，其磁和磁光性能十分适合于磁光记录，但 Pt-Mn-Sb

和 Mn-Sb-Pt 的各向异性低，磁化矢量不容易垂直于膜面或垂直于膜面的分量不大，今后对垂直各向异性的物理的起因和制膜工艺是这类薄膜研究的重点。

3.2.3 Pt/Co 成分调制磁光薄膜

成分调制（composition modulation）薄膜是指两种以上不同材料按一定厚度作周期性交替生长的多层薄膜，其两层薄膜的厚度之和就是调制周期  $D$ 。具有这种结构的材料利用磁性超薄膜自身的性能和磁性体与异种膜的界面效应可以期望得到新的人造功能材料，故对磁性成分调制多层膜的研究具有重要意义，如研究磁性层间耦合、界面磁性、低微磁效应和层间扩散等。

成分调制膜的层状结构可由小角度范围的 X 射线衍射来验证。沿膜面法线方向成分调制周期变化引起散射因子的周期性变化，因而多重膜结构的调制长度  $D$  可由布拉格方程得到（ $2D\sin\theta = n\lambda$ ）。若组成调制膜的两种材料均为非晶态物质交替生长，则只有在小角范围内出现衍射峰，如果两种材料中有结晶物质，或界面已结晶化，那么除了小角衍射峰外，在大角度范围内会出现相应的结晶峰，并在结晶峰两侧伴有卫星峰。

用于磁光存储的成分调制膜（下面简称多层膜，Multi Layers-ML）多数是以贵金属（Pt、Pd、Au）/过渡族金属（Fe、Co、Ni）作周期沉积的多层膜，它们中间多数在室温下具有垂直各向异性，即  $K_u > 0$ ，其中 Pt/Co 和 Pd/Co 的磁光性能最佳，在短波长范围约 350 ~ 230 nm，其克尔角有较宽的峰值， $\theta_K > 0.30$ ，加之反射率高，品质因子大，载噪比高。成分调制磁光膜有望成为短波长高密度磁光记录介质，Pt/Co 的磁和磁光性能已达到实际使用的要求。图 12.4-2 是成分调制膜构成的示意图。

Pt/Co 等成分调制膜的有效垂直各向异性由两部分组成，即界面各向异性  $K_s$  和体积各向异性  $K_v$ 。

$$K_{eff} = 2K_s/t_{Co} + K_v \tag{12.4-16}$$

式中， $t_{Co}$  为每层 Co 的厚度；常数 2 表示每层 Co 有两个面与 Pt 层交界。从式（12.4-16）可以看出，有效各向异性和 Co 层的厚度有关，要求将 Co 层厚度控制在 0.6 nm 之内，超过这一厚度， $K_{eff}$  将变为负值，垂直各向异性向平面各向异性转变。Pt（Pd）层的厚度可以在 3 ~ 4 nm 之间内变化。沉积 Pt/Co 多层膜前，在衬底上镀一层 Pt 缓冲层能改善 Pt/Co 多层



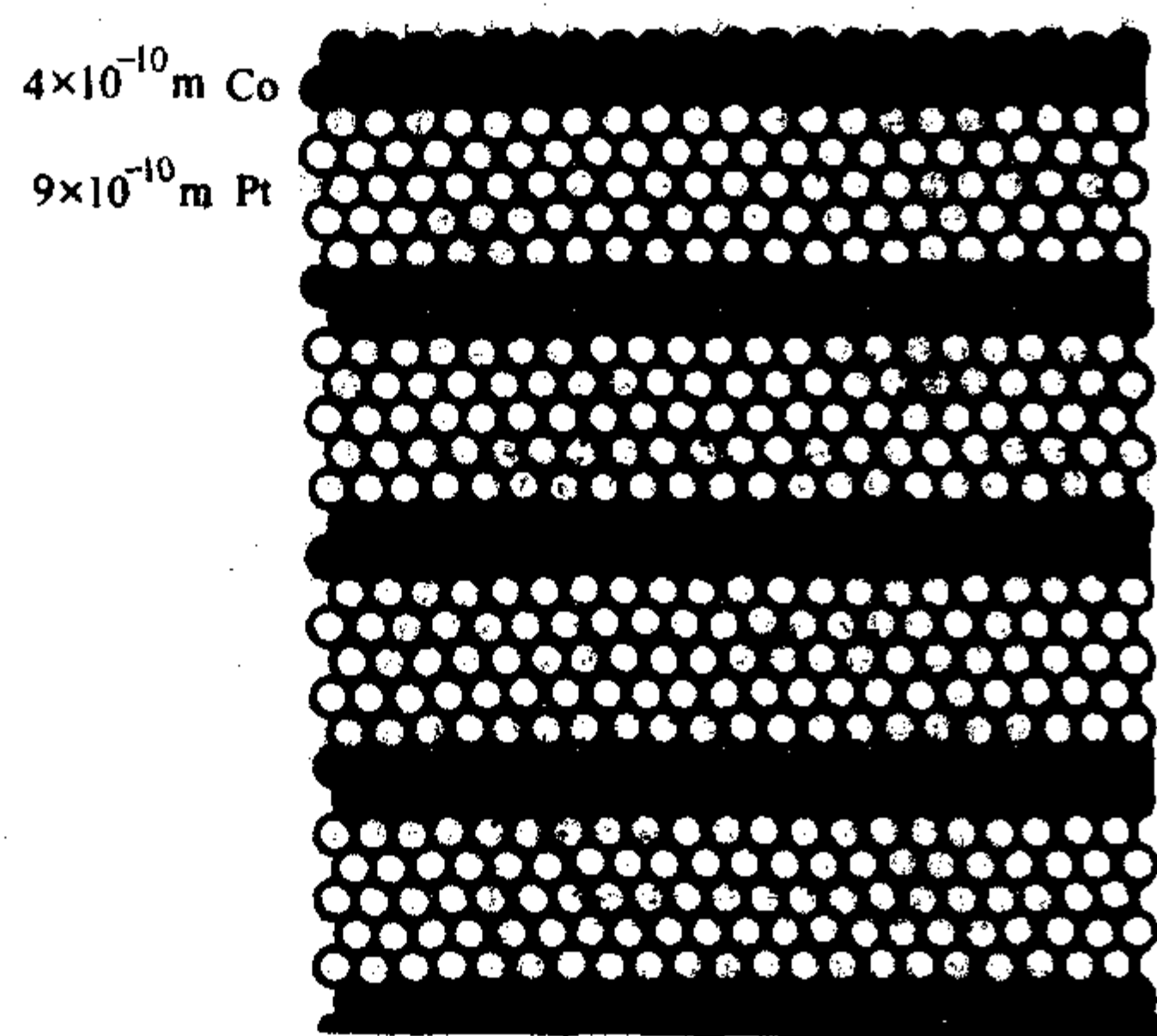


图 12.4.2 成分调制膜的结构示意图

模的 (111) 取向, 它说明  $K_s$  对晶粒取向的依赖关系很大。

高矫顽力确保超高密度记录位 (磁畴) 稳定的必要条件, RE-TM 亚铁磁非晶态薄膜的矫顽力可达 400 ~ 800 kA/m, 而 Pt (Pd) /Co 多层膜一般则在 8 ~ 120 kA/m 内变化。增大多层膜表面的粗糙度, 如以低原子能量溅射气体 (Kr、Xe) 替代高原子能量 Ar 气体, 矫顽力有较大幅度的提高, 适当的热处理 (200 ~ 300℃) 也能起到增大矫顽力的效果, 这可能与界面原子扩散导致层间合金化有关。

多种制膜手段可以制备多层膜: 多靶溅射 (多靶同时溅射, 样品旋转, 不同膜层依次轮流沉积, 厚度由按不同靶磁材的溅射功率控制); 多靶电子束沉积 (样品固定, 电子束轮流轰击靶材); 分子束外延 (MBE) 等。多靶溅射为最常用而简单的方法, 磁和磁光性能也佳, 但作为今后在线批量生产方法, 并不现实。

### 3.2.4 PtCo 合金磁光薄膜

在研究 Pt (Pd) /Co 多层膜磁光性能的基础上于 1992 年报道用电子束两源共蒸发 PtCo 合金薄膜具有垂直各向异性, 后来相继用双靶共溅射、分子束外延、复合靶 (Pt 靶上放置 Co 片)、PtCo 合金靶溅射等方法也制备出性能优异的 PtCo 合金薄膜。Co<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub> 合金薄膜的成分比  $x$  可在 0.8 ~ 0.5 范围内变化, 但一般取 0.75 左右。无疑, 合金靶溅射是规模生产所必须具备的技术条件, 和 RE-TM 薄膜的制备方法相同, 可以在线连续批量生产。

用合金靶溅射 CoPt 合金薄膜的磁和磁光性能基本 Pt/Co 多层膜性能相同, 但垂直各向异性的物理机制不同。由应力感生而引起的物理原因可以排除, CoPt 合金的长程有序相 (LRO-L1<sub>2</sub>) 和无序相 (fcc) 不具有垂直于膜面的各向异性, 它的垂直各向异性可能是由在薄膜生长过程中构成 Co 合 Pt 的富集区, 呈层状结构, 层间表面的 Co-Co 对增多, 对垂直各向异性有贡献。富 Co 区域的 Co-Co 对可以是生长感生的化学不均匀性、相分离等引起的。在生长 PtCo 合金过程中, 衬底温度加热至一定温度后, 或适当的温度热处理都有利于 Co-Co 对原子择优排列。

图 12.4.3 示出 Pt (Pd) /Co 多层膜和 PtCo 合金膜的磁光克尔信号与 TbFeCo 非晶态薄膜的信号比较, 显然, PtCo 合金薄膜在短波长有极大的优势。

## 3.3 氧化物系列磁光存储薄膜

众多铁氧化物磁性体 (铁氧体) 都具有优良的磁光效应, 如石榴石型、尖晶石型和磁铅石型铁氧体。其中石榴石型铁氧体-铽铁石榴石 (YIG) 在偏光显微镜下于 1936 年首先被观察到磁畴结构, 从此磁光效应的应用取得了快速的发

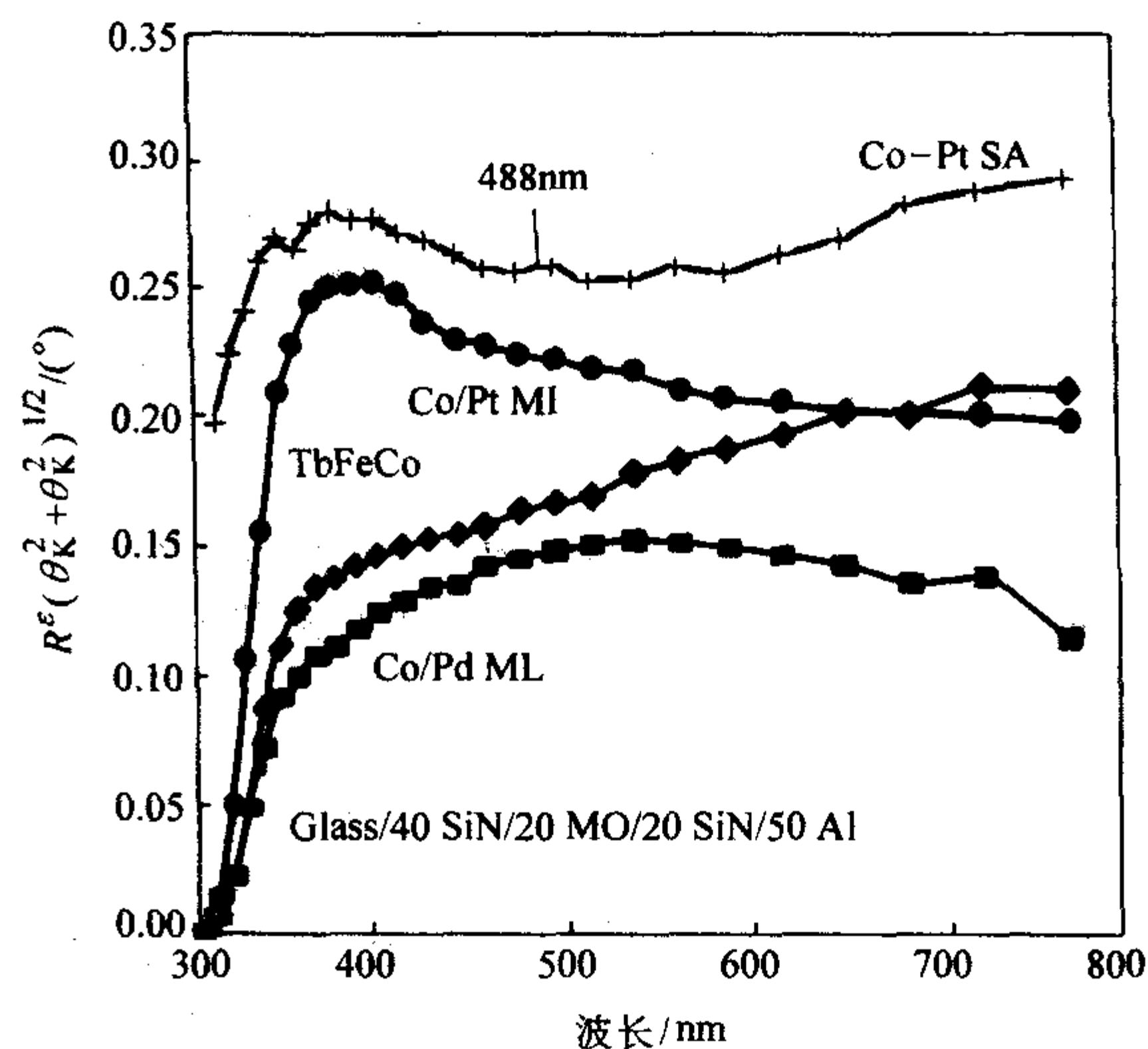


图 12.4.3 贵金属/Co 系列薄膜与 TbFeCo 非晶态薄膜读出信号的比较

$R$ —反射率;  $\theta_K$ —克尔角;  $\epsilon$ —克尔椭圆率

展。1960 年激光器问世后, 一系列磁光器件被开发, 并获得广泛应用。磁光器件有偏转器、磁光调制器、隔离器、环行器、磁光开关等, 成为光纤通信中不可缺少的部件。近年来在磁光存储方面也取得了实质性的进展。

虽然 RE-TM 磁光薄膜在磁光存储中取得了巨大的成功, 但从长远的角度看, 尚有以下不足之处。

1) 稀土元素的抗氧化性能差, 对需永久保持的文档资料是一个隐患。

2) 短波长记录是进一步提高存储密度的主要途径。随着光斑尺寸的减小, 为保持高的载噪比, 信号输出要大, 即短波长的磁光效应要大, 氧化物存储介质处于十分有力的竞争地位。

3) RE-TM 靶材的制作和回收困难, 这不利于降低盘片制作成本。

有三种类型的铁氧体可被选择作为磁光存储介质: 尖晶石型、磁铅石型和石榴石型铁氧体薄膜。本节着重阐述石榴石铁氧体薄膜。

### 3.3.1 尖晶石型铁氧体薄膜

尖晶石型铁氧体的化学式为  $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4$  ( $M = Fe, Co, Ni, Mn, Zn$ ), 有望用于磁光存储介质的是  $CoFe_2O_4$ , 因为 Co 铁氧体系反尖晶石结构, 通常  $Co^{2+}$  处于八面体位置, 但在四面体位置上也有  $Co^{2+}$ 。四面体位置上的  $Co^{2+}$  的电子云呈各向异性, 且对称性低, 因而有大的磁各向异性和磁致伸缩, 易获得磁化矢量垂直于膜面的薄膜; 其次, 四面体位置上的  $Co^{2+}$  在可见光范围内对磁光效应的增大有贡献。实验表明, 700 nm 波长处  $CoFe_{1.7}Al_{0.3}O_4$  的多晶薄膜克尔转角  $\theta_K$  大于 0.4°, 但居里温度高, 约 520℃, 实用化困难。

### 3.3.2 磁铅石型铁氧体薄膜

磁铅石铁氧体的化学式为  $MFe_{12}O_{19}$ , 其中 M 型的特点是具有大的磁各向异性, 自发磁化垂直于六角轴 ( $c$  轴), 即垂直于膜面, M 为 Ba、Sn、Pb 等。BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 的居里温度约 450℃, 可以通过非磁性离子的替代 (如  $Al^{3+}$ 、 $Ti^{4+}$  替代  $Fe^{3+}$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$  替代 M) 来降低  $T_c$ 。这类薄膜在可见光范围内吸收较大 (Fe 离子占的比例大), 法拉第转角也小 ( $\sim 10^3$ °/cm), 目前无望用于磁光存储, 但它的特性适用于作垂直记录的存储介质。

### 3.3.3 石榴石型铁氧体薄膜

磁性石榴石与天然石榴石晶体  $(Fe, Mn)_3Al_2Si_3O_{12}$  有同



一类型的晶体结构,属体心立方晶系,用  $\{R_3\} [Fe_2]$  ( $Fe_3$ )  $O_{12}$  分子式表示。石榴石氧化物作为磁光材料的应用起始于 20 世纪 60 年代初。1958 年发现钇铁石榴石 ( $Y_3Fe_5O_{12}$ ) 单晶能传递红光及近红外光,且有较大的法拉第旋转角。1963 年用其单晶作成磁光调制器。20 世纪 70 年代初,液相外延石榴石单晶薄膜成功地用于磁泡器件。这是一种不挥发、全固态存储器。80 年代初期石榴石薄膜的磁光盘研究成了热门课题。

$\{R_3\} Fe_2Fe_3O_{12}$  分子式中,稀土离子 R ( $R = Y, Sm, Eu, Gd, Dy$  等) 占据 24 个十二面体中心间隙,周围有 8 个近邻的氧离子,  $[Fe_2]$  中的 Fe 离子占据 16 个八面体中心间隙,周围有 6 个近邻氧离子, ( $Fe_3$ ) 离子占据 24 个四面体中心的间隙,周围有 4 个近邻氧离子。由于阳离子的半径不同,它们在石榴石晶格中按离子半径大小的顺序所占据的位置各有选择,大多数稀土离子和 Bi、Ce 等半径大的离子占据十二面体中心 (C 位),半径较小的 Al、Ga 离子占据八面体 (a 位) 和四面体中心 (d 位),由于它们置换不同的  $[Fe_2]$  和 ( $Fe_3$ ) 离子,将改变晶体的各向磁性能。磁性石榴石晶体属亚铁磁性,其磁矩由 3 个四面体位置的  $Fe^{3+}$  离子,2 个八面体位置的  $Fe^{3+}$  离子和稀土离子  $R^{3+}$  磁矩贡献。由于四面体和八面体的 Fe 离子磁矩相互反平行,合成的磁矩又和  $R^{3+}$  离子磁矩反平行,故其磁矩总和为  $(3 \sim 2) \times 5\mu_B + 3\mu_R$ 。但 R-R 和 R-Fe 间的磁耦合十分弱,在室温附近,由铁离子磁矩感生的  $\mu_R$  值为弱的顺磁,而被感生的  $\mu_R$  磁矩方向,视 4f 电子填充程度而定。4f 电子小于半满的元素,如  $Sm^{3+}$ 、 $Nd^{3+}$ 、 $Pr^{3+}$  磁矩方向同四面体中的 Fe 磁矩方向一致;4f 电子大于半满的元素,如  $Gd^{3+}$ 、 $Dy^{3+}$ 、 $Er^{3+}$ ,其磁矩相反,在适当的温度下,由 Fe 贡献的磁矩和稀土的磁矩相一致,石榴石薄膜和 RE-TM 材料一样会出现补偿温度,如 Gd 石榴石 (GdIG) 的  $T_{comp}$  约为  $13^\circ C$ 。利用离子替代的方法可适当改变亚铁磁性的大小,从而使  $T_{comp}$  处于室温附近,使  $H_c$  提高。如在  $Bi_1Dy_2Fe_{4.3-x}Ga_{0.7}Cu_xO_{12}$  中,当  $Cu =$

0.9 时,  $H_c$  可达  $1040 \text{ kA/m}$ 。极高矫顽力的获得不能简单地用钉扎效应来解释,它与  $Cu^{2+}$  离子进入晶位的情形有关。首先  $Cu^{2+}$  离子进入晶位改变  $T_{comp}$ ,当 Cu 含量为 0.9 时,  $T_{comp}$  在室温附近;其次,  $Cu^{2+}$  离子可能进入石榴石晶体中的 c 位对磁致伸缩系数  $\lambda_s$  的负值有贡献,而进入 a 和 d 位对  $K_1$ 、 $K_2$  有贡献,有利于各向异性和  $H_c$  的提高。

为了降低石榴石薄膜的  $M_s$ ,通常用  $Ga^{3+}$  或  $Al^{3+}$  来替代  $Fe^{3+}$  离子。用分子场理论计算,发现 Ga 置换 Fe 离子的  $M_s$  下降较之 Al 置换得快,这是由于 Ga 比 Al 容易优先占据四面体的缘故。从降低退磁场和保持高各向异性考虑,含 Ga 的石榴石磁光记录薄膜要比含 Al 的好,但磁光效应恰好相反,Al 置换的薄膜其  $\theta$  要高一些。

$R_3Fe_5O_{12}$  石榴石薄膜磁光效应来自于电子自旋-轨道相互作用,其能量大小可由下式表达

$$\hat{H}_{LS} = \lambda_L LS \quad (12.4-17)$$

L、S 分别为轨道和自旋角动量;  $\lambda_L$  为自旋-轨道耦合系数。

实验证明,  $\lambda_L$  随原子序数增加而增大,4d 的  $\lambda_L$  比 3d 的大 2.5~3 倍,5d 要比 3d 的大 7~10 倍。用 Bi 部分替代  $R^{3+}$  离子,可增大  $H_{LS}$ ,从而增强磁光效应。同时,在可见光至近红外的光波长范围内吸收几乎不增加,这样就提高了在这光波长范围内的品质因子,有利于实际应用。

多晶石榴石薄膜单轴各向异性的机制和 RE-TM 薄膜不同,归因于应力感生,各向异性常数由下式给出

$$K_u = -\frac{3}{2}\lambda_s\sigma \quad (12.4-18)$$

式中,  $\lambda_s$  为多晶薄膜的饱和磁致伸缩系数;  $\sigma$  为薄膜与衬底不同的热膨胀而引起的应力。玻璃的热膨胀系数  $\alpha_s$  一般在  $(4 \sim 10) \times 10^{-6}$  之间,薄膜的热膨胀系数  $\alpha_f$  在  $10^{-5}$  量级,故  $(\alpha_f - \alpha_s)$  大于零。为使  $K_u > 0$ ,  $\lambda_s$  必须是负值。表 12.4-6 列出经整理后的各类稀土石榴石单晶和多晶材料在室温下的  $\lambda_s$  值。DyIG 的  $\lambda_s$  负值最大,其次是 Ho,它们有利于获得  $K_u > 0$  的磁光薄膜。

表 12.4-6 各类稀土石榴石单晶和多晶材料的室温磁致伸缩系数

| 石榴石单晶                   | YIG  | SmIG | EuIG | GdIG | TbIG | DyIG  | HbIG | ErIG | TmIG | YbIG |
|-------------------------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|
| $\lambda_{100}/10^{-6}$ | -1.4 | 21   | 21   | 0    | -3.3 | -12.5 | -4.0 | 2.0  | 1.4  | 1.4  |
| $\lambda_{111}/10^{-6}$ | -2.4 | -8.5 | 1.8  | -3.1 | 12   | -6.9  | -3.4 | -4.9 | -5.2 | -4.5 |
| $\lambda_s/10^{-6}$     | -2.0 | 3.1  | 9.5  | -1.8 | 5.9  | -9.1  | -3.6 | -2.1 | -2.6 | -2.1 |

薄膜的应力由下式给出

$$\sigma = \frac{Y}{1-\mu} (\alpha_f - \alpha_s) \Delta T \quad (12.4-19)$$

式中, Y、 $\mu$  分别为薄膜的杨氏模量和泊松比;  $\alpha_f$  和  $\alpha_s$  分别是薄膜和衬底的膨胀系数,  $\alpha_f$  约  $10^{-5}$  量级;  $\Delta T$  表示薄膜热处理温度与室温之差。石榴石氧化物光盘一般采用玻璃作衬底,式中的  $\alpha_s$  值小,  $(\alpha_f - \alpha_s) > 0$ ,故选择玻璃作衬底时必须考虑其膨胀系数,Coming 7050 玻璃的膨胀系数  $\alpha_s$  约  $10.5 \times 10^{-6}$ ,普通的载玻片为  $10 \times 10^{-6}$ ,显然用前者作衬底为好。溅射制备石榴石薄膜时,其衬底需加热,温度在  $350 \sim 500^\circ C$  之间,制备态为非晶薄膜,磁化矢量不垂直于膜面,晶化温度约  $600^\circ C$ ,超过此温度衬底会变形。

石榴石氧化物薄膜不同于 RE-TM 合金薄膜,它对使用的激光波长吸收小,入射光的反射也小,因此在实际应用中必须蒸镀金属反射膜,主要是提高记录介质的吸收效果,从而降低结构记录功率,同时使入射光反射。反射的磁光效应称为有效法拉第效应,用  $\theta^*$  表示,等效于 RE-TM 薄膜的克尔效应,从而可以和 RE-TM 记录介质兼用测试仪器和驱动

器。基于石榴石氧化物薄膜自身的不同厚度会引起光学干涉效应,因此无需像 RE-TM 存储介质那样,要借助于电介质薄膜(如 AlN 等)来获得克尔效应的增强。反射层一般为金属膜 Cr、Al 和 Cu,在计算不同反射层 (Cr、Al、Cu) 时发现对  $\theta^*$  的效果是:  $\theta_{Al}^* > \theta_{Cu}^* > \theta_{Cr}^*$ ,  $R_{Cu} > R_{Al} > R_{Cr}$ ,因此,对品质因子 F 是:  $F_{Al} > F_{Cu} > F_{Cr}$ ,但考虑到吸收大的反射膜对降低激光记录功率的作用,采用 Cr 反射层是合理的,其次是 Al 反射膜。

氧化物薄膜通常用射频磁控溅射方法制备。由氧化物原料按成分配比混合并形成所需尺寸,经烧结制成靶材料。烧结温度约  $950^\circ C$ ,溅射时气氛一般单用 Ar,但可加入  $O_2$ ,以保证薄膜不致缺氧。稀土石榴石氧化物在实验室或得最佳的磁光存储性能是在 GGG 衬底上制备的,GGG 是钆镓石榴石的英文简称,其晶格常数和 Bi 置换的石榴石薄膜几乎一致。类似外延生长的薄膜,其薄膜表面要比沉积在玻璃衬底上的薄膜表面光滑,从而降低动态噪声,提高 C/N 比。但 GGG 衬底价格昂贵,带预刻槽的 GGG 衬底制作更困难。溅射制备态的石榴石表面一般是非晶态,其后热处理使其晶化,热



处理温度控制在 650℃左右。晶粒尺寸的大小是决定载噪比高低的关键。采用快速加温 (50℃/s), 其晶粒尺寸可在 30 nm 范围之内, 有利于提高 C/N 比。

日本富士通研究所的庄野敬二等报道, 在预刻槽 GGG 衬底上用 5 inBi<sub>2</sub>Dy<sub>1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Fe<sub>4.2</sub>O<sub>12</sub> 靶溅射, 薄膜厚度 120 nm, 在溅射中结晶, Al 作反射膜。光盘性能的测试波长为 514 nm (Ar 离子激光), 记录功率为 4.5 mW, 读出功率为 1.5 mW。记录记号长度为 5 μm 时 C/N 达 60 dB, 0.5 μm 时为 53 dB, 0.4 μm 时为 50 dB。这已超过了双层膜 GdFeCo/TbFeCo 和 Pt/Co 多层膜的动态性能。石榴石氧化物光盘的应用困境在于昂贵的 GGG 衬底, 由它制备的磁光盘不能商品化, 因此对石榴石氧化物薄膜在玻璃衬底上成长的表面质量和晶粒尺寸研究十分重要。

图 12.4-4 示出石榴石氧化物薄膜在不同波长下随厚度 *d* 变化的克尔信号, 同时与 TbFeCo 和 Pt/Co 多层膜的信号作了比较, 可以看出石榴石氧化物在 450 ~ 650 nm 波长范围内有很大的竞争优点。

表 12.4-7 简单总结了这一节讲述的磁光盘目前正在使用和下一代有望采用的磁光存储材料。

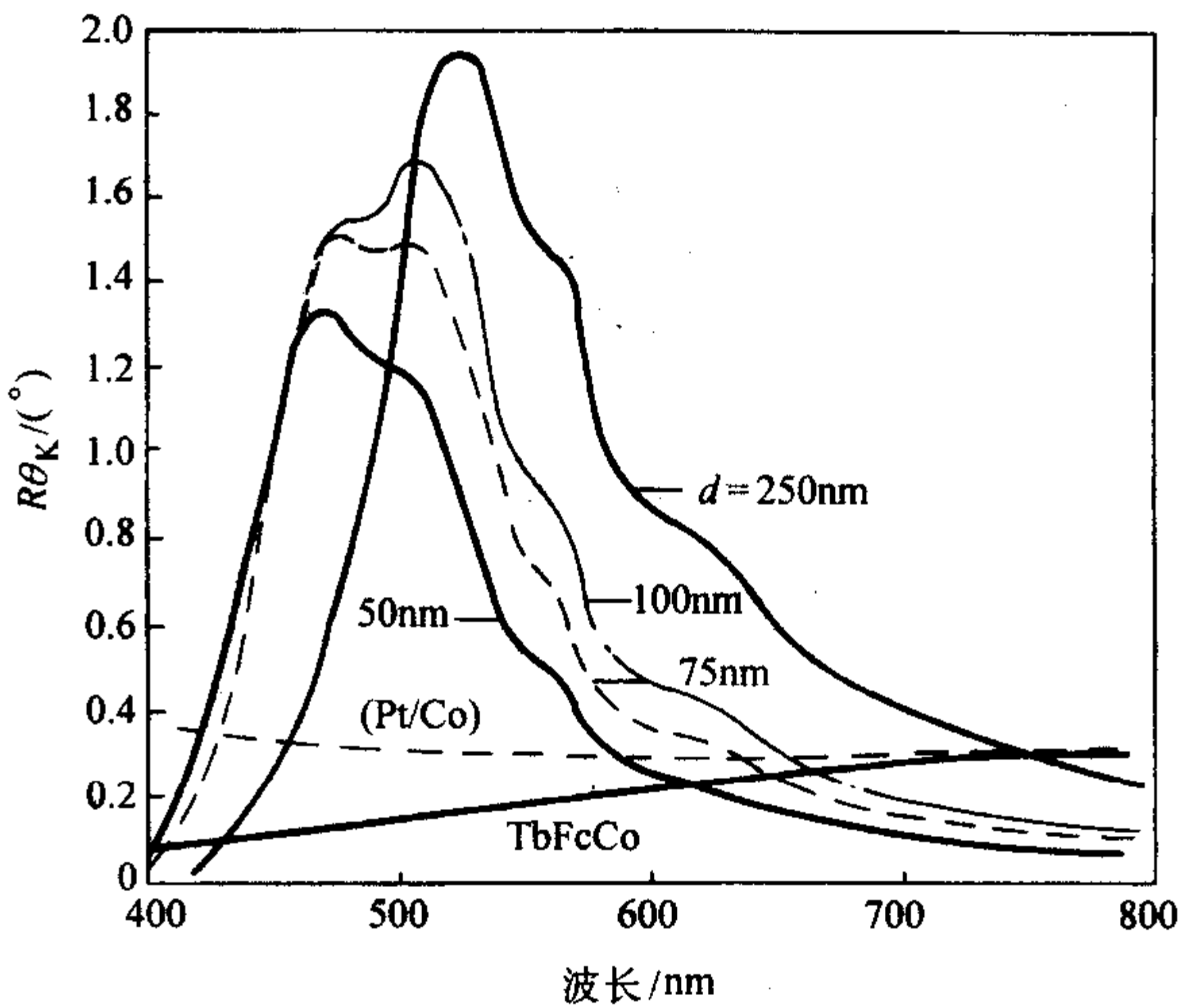


图 12.4-4 石榴石氧化物薄膜在不同波长下随厚度变化的读出信号与 TbFeCo 和 Pt/Co 多层膜信号的比较  
R—反射率;  $\theta_K$ —克尔角

表 12.4-7 目前使用和正在研究的磁光存储材料

| 磁光存储材料 |                | 组分  | 主要性能特特征   |
|--------|----------------|---|---|
| 非晶态合金  | RE-TM 非晶态薄膜    | Gd-Co, Gd-Fe, Tb-Fe, Tb-Fe-Co, Gd-Tb-Fe, Dy-Fe-Co, Nd-Gd-Tb-Co, Pr-Gd-Fe-Co 等           | 有两个特征温度: $T_C$ 和 $T_{COMP}$ , 故 $H_C$ 、 $M_S$ 值可大围调节, 有利于耦合膜的设计, 克尔角不大, 掺轻稀土可提高短波长克尔角, 抗氧化性能一般, 但能满足实用, 是目前普遍使用的磁光存储材料  |
| 金属多晶合金 | MnBi 系合金       | MnBi, MnBiCu 等  | 六方晶体结构, 各向异性大, 有两个结晶相: 低温相和高温相, 低温相 $T_C$ 高, 可通过掺杂 (Ce、Pr、Sm、Al-Si 等) 降低 $T_C$ , 改良型 MnBiCu 的 $T_C$ 为 180℃, 由于多晶, 噪声大, 载噪比低   |
| 多晶氧化物  | PtMnSb 合金      | PtMnSb, MnSbPt  | Heusler 合金, Cl <sub>b</sub> 立方晶体结构, 居里温度为 310℃, 740 nm 时有大的磁光效应, $\theta_K$ 达 1.250, MnSb-Pt 的居里温度为 280℃。各向异性小, 不容易垂直于膜面或垂直于膜面的分量不大, 今后对垂直各向异性的物理的起因和制膜工艺是这类薄膜研究的重点 |
|        | 贵金属/Co 多层膜     | Pt/Co, Pd/Co, Pt/Fe 等   | 系人造功能材料, 界面效应贡献垂直各向异性, 短波长 (约 300 nm) 磁光效应大, 反射率高, 有利于载噪比提高, 但多层膜制备工艺不适于工业化   |
|        | Pt(Pd)Co(Fe)合晶 | PtCo, PdCo, PtFe 等  | 沉积态有两个相: 有序相和有序相, 垂直各向异性的物理机制尚待研究, 磁和磁光性能和多层膜相当, 制备工艺和目现磁光盘生产工艺相容   |
|        | 尖晶石铁氧体         | CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CoFe <sub>1.7</sub> Al <sub>0.3</sub> O <sub>4</sub> | 系反尖晶石结构, 在波长 700 nm 处, $\theta_K$ 为 0.4°, 居里温度高, 约 520℃, 实用化困难  |
|        | 磁铅石铁氧体         | BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>  | 有多种晶体结构, M 型 (BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> ) 自发磁化垂直于膜面, 各向异性大, 居里温度为 450℃, 可用非磁性离子替代降低 $T_C$ , 光吸收大, 用于磁光记录困难, 有望在光磁混和记录中获得应用                                 |
| 多层膜结构  | RE-TM 多层磁光耦合膜  | 石榴石铁氧体  | 亚铁磁性、立方晶系、掺 Bi 的石榴石克尔角大, 沉积态为非晶, 经热处理变成多晶后才具备垂直各向异性, 各向异性来源于应力感生, 450 ~ 650 nm 波长范围内克尔角大, 是下一代有竞争力的磁光存储材料, 但必须要用玻璃衬底或 GGG 衬底, 工业化困难                                 |
|        |                | 以 RE-TM 磁光薄膜为主, 按功能区分有记录层 (高矫顽力)、读出层 (高克尔角)、开关层、中间层、初始化层, 由调节组分来设计它们的耦合功能               | 直接重写磁光盘, 各种超分辨读出磁光盘 (前开空、后开空、中间开空、磁畴放大、畴壁位移) 都必须采用多层膜结构, 是目前超高密度磁光盘的发展方向  |



## 4 光磁混合记录技术

光磁混合记录又称光辅助磁记录，它是藉激光经物镜聚焦后人射到记录薄膜，将光能转化为热能，导致记录介质的矫顽力下降，从而提高磁记录磁头的灵敏度，光起到了一种辅助记录的作用。

### 4.1 研究光磁混合记录的背景

近十年来，磁记录的记录密度以每年 60% 的速度递升。提高磁记录密度和磁记录介质的矫顽力密切相关，由下式表示

$$D = \frac{H_c/B_r m}{C} \quad (12.4-20)$$

式中， $B_r$  和  $H_c$  分别为剩余磁化强度和矫顽力； $m$  是和磁滞回线的矩形度有关的因子； $C$  为膜厚。显然，欲提高记录密度，必须增大介质的  $H_c/B_r$  比值和矩形比，减薄介质的厚度。记录后的输出信号正比于  $B_r$ ， $B_r$  不能太小，故要保持高的  $H_c/B_r$  值，提高介质的矫顽力是主要途径。

垂直磁记录的两种记录剩磁状态的磁化矢量呈垂直正反方向排列，由正、负脉冲电流通过磁头正、反方向磁化介质来完成，要求磁头提供高的磁化磁场。正在开发高性能磁头用的软磁材料（非晶纳米软磁材料、巨磁饱和材料等），其磁饱和强度（ $BS$ ）可达 1.3~2 T，但即使用这种材料制作的记录磁头，对  $H_c$  很高的记录介质，还是不够理想。磁光记录的基本原理为热磁记录，它启发了研究者利用光的热效应，在进行磁记录过程中，用聚焦光斑使磁记录介质的矫顽力下降，从而降低对记录磁头磁场的要求，提高了记录磁头当然灵敏度。光磁混合记录应运而生。

### 4.2 光磁混合记录的记录和读出原理

光磁混合记录的记录方案可有二种技术方法：磁光记录和磁头记录：前者和磁光盘居里温度记录相同（激光调制，施加正负偏场）；后者和磁记录一样，有磁头产生的磁场来完成。读出信息都采用巨磁阻磁头。故光磁混合记录有光记录-磁读出和磁记录-磁读出之分。

最初演示光磁混合记录技术是在 RE-TM 非晶态亚铁磁薄膜上实现的，图 12.4-5a 示出亚铁磁薄膜的光磁混合记录的原理。混合记录介质的补偿温度（ $T_{\text{comp}}$ ）在室温附近，矫顽力大（ $H_{\text{CR}}$ ），经激光照射后，矫顽力下降，在  $H_{\text{a}}$  时，磁畴在偏场（ $H_b$ ）（光记录， $H_b > H_{\text{a}}$ ）或磁头磁场（ $H_m$ ）（磁记录， $H_m > H_{\text{a}}$ ）作用下实施翻转。记录位磁畴尺寸大小，光记录时，和磁光记录一样，由聚焦光斑极限决定；（近场光学、SIL 透镜、近场超分辨可突破衍射光斑极限），磁记录条件下，与记录磁头的狭缝宽度直接相关。近场光学、SIL 透镜、近场超分辨可突破衍射光斑极限，因此，光记录更有发展前途。图 12.4-5b 是亚铁磁混合记录介质的读出示意图，图中示出的磁饱和强度和温度关系是亚铁磁材料的典型曲线： $M_{\text{SR}}$  起初随温度上升时下降，达补偿温度时  $M_{\text{S}}$  为零（补偿成分），然后随温度上升  $M_{\text{S}}$  出现一个峰值区。利用此特性，读出时用激光辅助加热至峰值区， $M_{\text{SR}}$  增大到  $M_{\text{a}}$ ，磁头读出的信号变大，在激光照射点两旁的  $M_{\text{S}}$  小，故读出记录位时两侧记录信息干扰减小，这和磁光记录中的磁超分辨读出有异曲同工之处。设计混合记录亚铁磁薄膜的成分在补偿温度附近，特点为  $H_c$  大， $M_{\text{SR}}$  小，激光辅助加热后， $H_{\text{CR}} > H_{\text{a}}$ ， $M_{\text{a}} > M_{\text{SR}}$ 。

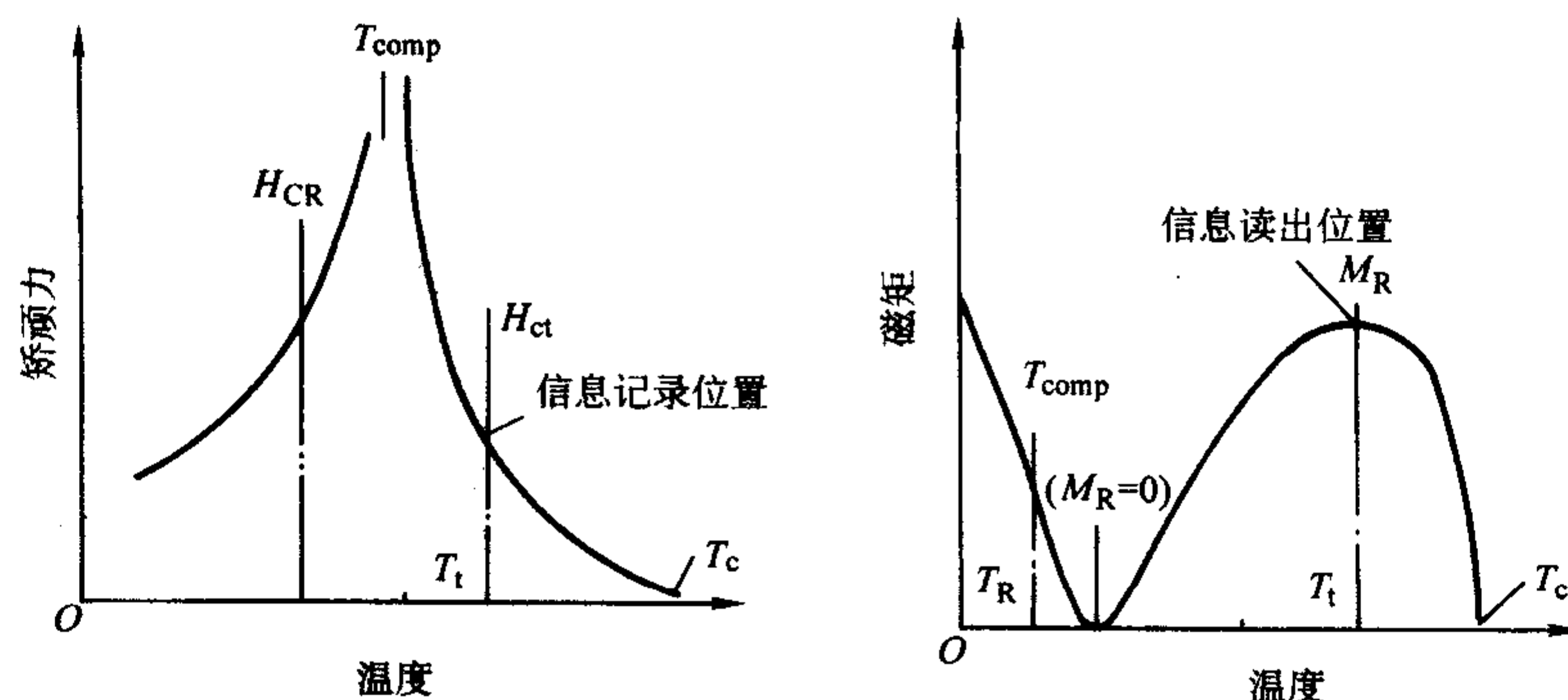


图 12.4-5 光磁混合记录技术的记录 (a) 和读出 (b) 原理

(a) 亚铁磁薄膜的记录原理；(b) 亚铁磁薄膜的读出原理

$T_R$ —室温； $H_{\text{CR}}$ —室温矫顽力； $T_{\text{comp}}$ —补偿温度； $T_t$ —激光辅助加热后温度； $H_{\text{a}}$ —激光辅助加热后矫顽力； $T_c$ —居里温度； $M_{\text{S}}$ —饱和磁化强度； $M_{\text{a}}$ —激光辅助加热后的饱和磁化强度

### 4.3 光磁混合记录材料

由上述可知，光磁混合记录材料并必须具备高的垂直各向异性、高矫顽力、优良的热传导性能和大的剩余磁化强度。迄今为止仍没由找到适合光磁混合记录最佳存储介质。正在研究的材料有以下三类：

1) 磁光型亚铁磁薄膜 磁光型亚铁磁薄膜，如 TbFeCo，是目前磁光盘最基本的存储介质，制备工艺成熟，性能研究充分，是最早用作光磁混合记录实验的存储介质，其基本磁性能如图 12.4-6 所示。不足之处是读出时也要激光辅助加热，热效应会在读出时增大噪声。亚铁磁非晶态薄膜的优点是成分连续可调，因而磁性能  $M_{\text{R}}$ 、 $H_c$ 、 $T_{\text{COMP}}$  能在较大范围内变化。

实验举例：2.5 in 盘片的结构为：玻璃衬底/60 nm 电介质层 AlN/50 nm 记录层 Tb<sub>19</sub>Fe<sub>99</sub>Co<sub>12</sub>/20 nm 保护层非晶态 α-C 膜。图 12.4-6 给出记录介质的剩余磁化强度读和矫顽力与温度的关系。蓝激光（波长 405 nm，光斑 0.55 μm），感应薄膜磁头写入（宽 1.06 μm，缝隙长 0.27 μm），GMR 磁读出。实验获得的道间距为 0.25 μm，道密度达 100 kTPI，载噪比 36~38 dB。

2) 铁磁性薄膜 有两类铁磁性薄膜：磁记录型薄膜（如 Co<sub>0.73</sub>Cr<sub>0.18</sub>Pt<sub>0.09</sub> 合金）和磁光型薄膜（如 Pt-Co (Fe) 合金薄膜和 Pt/Co (Fe) 成分多层膜 (ML)）。铁磁性薄膜有大的各向异性，矫顽力高，剩余磁化强度大，读出时无需激光辅助加热， $H_c$  随温度变化缓慢，故写入激光功率较亚铁磁薄膜的大，需要进行膜层的热学和光学设计。



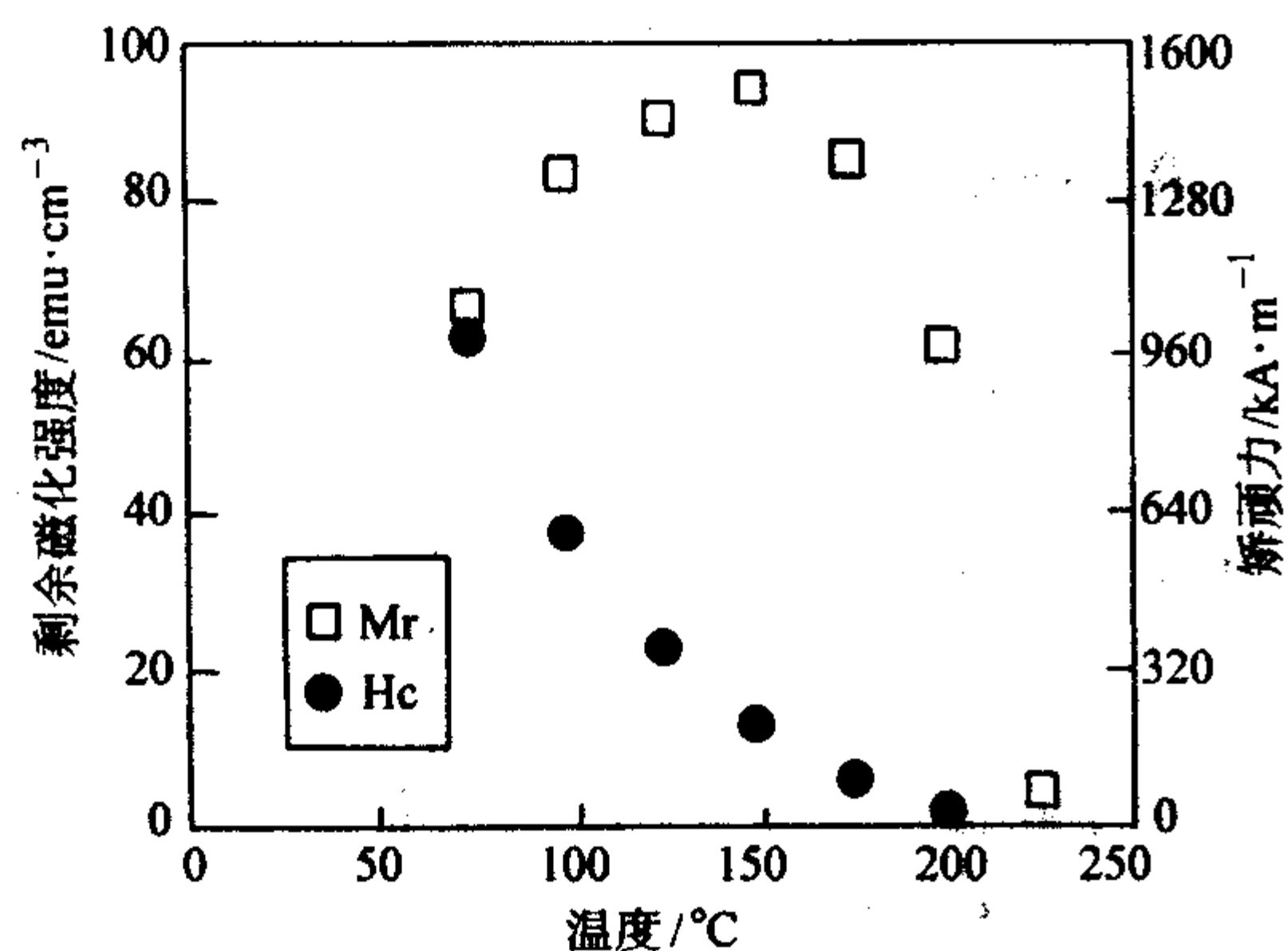


图 12.4-6 TbFeCo 非晶态薄膜的剩余磁化强度读和矫顽力与温度的关系

实验举例：Pt/Co 多层膜层盘片结构：玻璃衬底/减反层/缓冲层/记录层 (1.0 nmPt/0.35 nmCo) × 16/润滑层 C 膜。辅助激光波长 680 nm，最大功率 30 mW，写入头间隙宽 1.2 μm，长度为 0.3 μm，读出头间隙宽度为 0.9 μm，磁头飞行高度 25 nm。图 12.4-7 示出 Pt/Co 多层膜矫顽力与温度的变化关系，室温的矫顽力大于 640 kA/m。实验证实经激光辅助加热后由原来不能记录变为有较高的写入灵敏度。

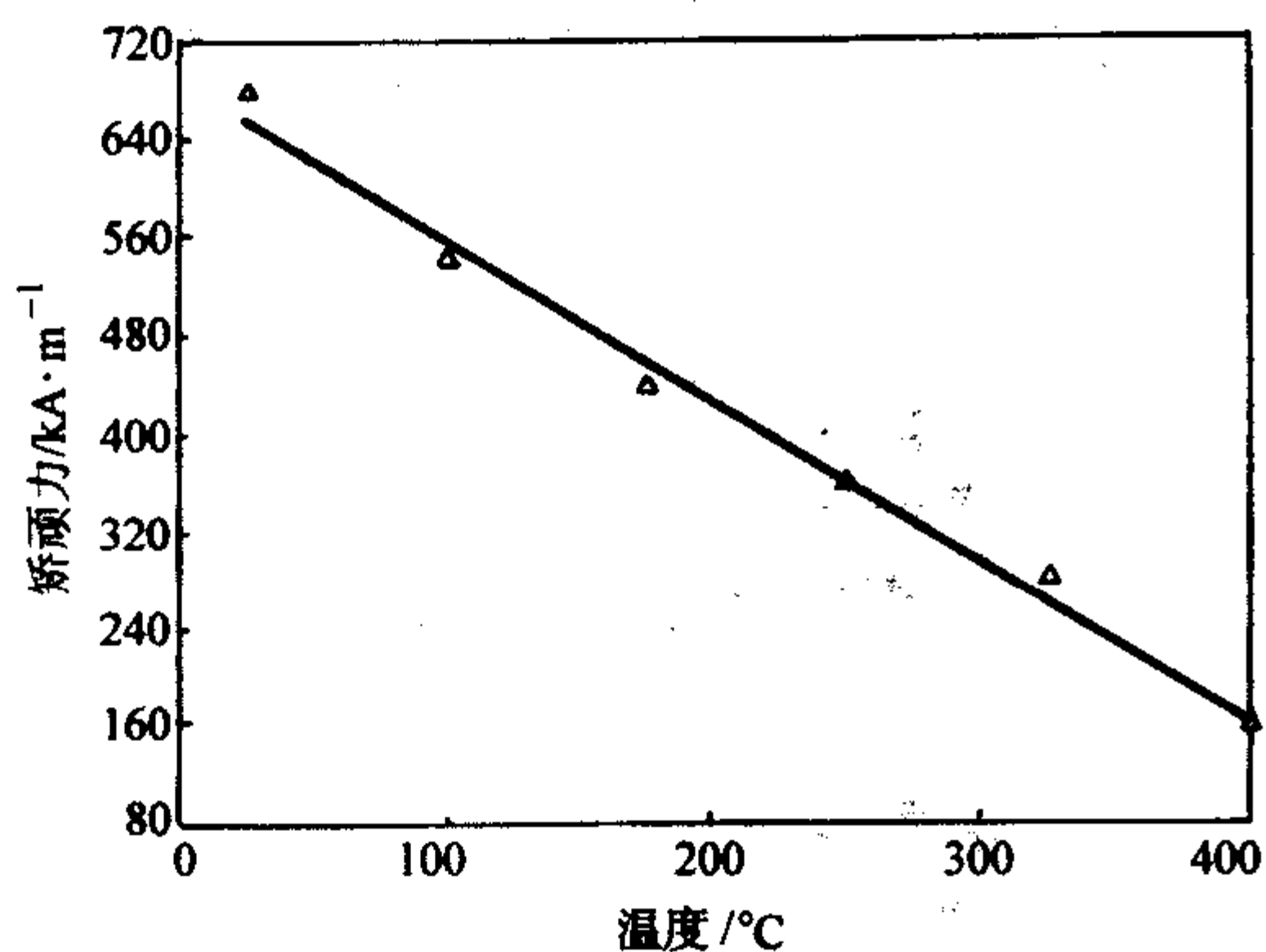


图 12.4-7 Pt/Co 多层膜的矫顽力与温度的变化关系

3) 磁性耦合膜 参考磁光盘多层耦合膜的结构，将记录层和读出层分开，充分利用 RE-TM 非晶态的磁和磁光性能，设计在记录时经激光辅助加热后矫顽力低和读出时剩余磁化强度高的膜层结构。

实验举例：混合记录光盘的膜层结构：PC 衬底/电介质层 AlN (60 nm) /记录层 TbFeCo (40 nm) /读出层 TbDyFeCo (75 nm) /表面保护层 SiN (20 nm)。图 12.4-8 是二层膜的矫顽力和剩余磁化强度读分别与温度的关系，从图可以看出在 200°C 附近其矫顽力最低而剩余磁化强度落在峰值区内。实验表明，存储密度可大于 40 Gbit/in²。

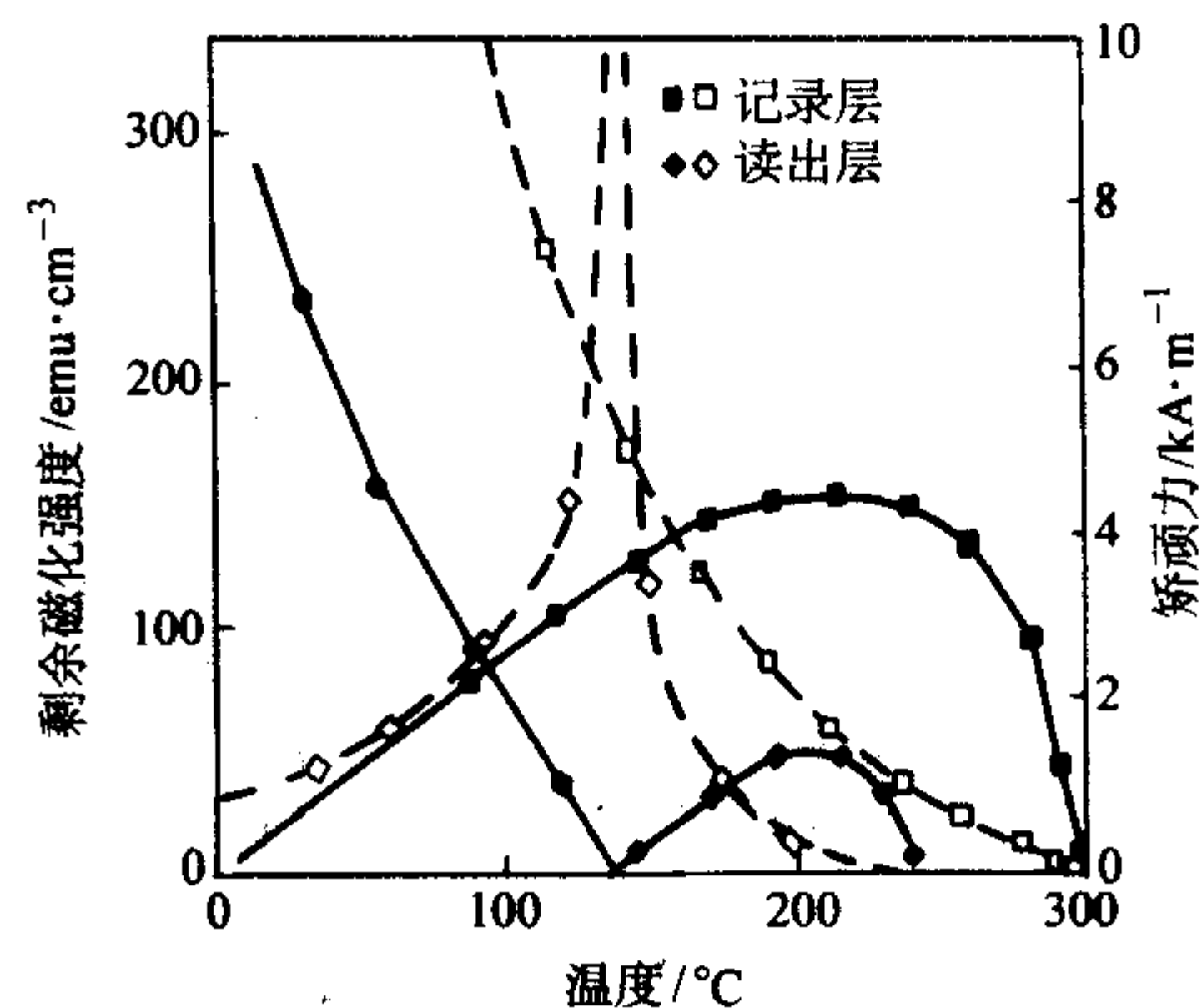


图 12.4-8 记录层和读出层各层的矫顽力和剩余磁化强度与温度的关系直线为剩余磁化强度 ( $M_R$ )，虚线为矫顽力 ( $H_C$ )，1 kOe = 80 kA/m

磁存储和光（磁光）存储是当今信息外部存储的主要方式，磁存储已有上百年的历史，光存储急起直追，二者的存储密度每年都有很大的提高，但至今都遇到了上面提到的某些各自因素的制约。将两种（磁和光）存储方式的顶尖技术（近场光学，GMR 磁头，光学跟踪和伺服，非晶态磁性物质，飞行磁头等）结合起来，开发一种全新的存储技术，其中开发光磁混合记录驱动器和寻找最佳存储介质应是当前研究的重点。

编写：沈德芳（中国科学院上海光学精密机械研究所）



## 第5章 巨磁电阻材料

磁电阻效应指的是在外加磁场作用下材料的电阻或电阻率随磁场强度而变化的现象。一般,该效应的强弱用电阻或电阻率随磁场的相对变化率来衡量,称为磁电阻比,简称磁电阻,用MR表示,即

$$MR = \Delta\rho/\rho = (\rho_H - \rho_0)/\rho \quad (12.5-1)$$

式中,  $\rho_H$ 、 $\rho_0$  分别是在磁场强度为  $H$  或零场时测得的电阻率。

在非磁性金属导体(如铜或金)中,磁电阻是由于磁场施加在运动电子上的洛伦兹力而引起的;早期发现这些材料的磁电阻都是相当小的。近年来,在金属铋的薄膜中,发现了很大的磁电阻。

在大块铁磁金属或合金中,由于存在自旋-轨道耦合,会感生出较强的磁电阻效应,称为各向异性磁电阻,用AMR表示。这些材料的磁电阻明显依赖于磁化强度与电流之间的夹角。在外加磁场作用下,材料内部的磁化矢量将通过畴壁位移或畴转动而逐渐趋向与磁场平行排列,因而使磁化强度与电流之间的夹角发生变化,因而材料的电阻率也将发生改变。在室温时,铁磁体的AMR不会超过百分之几。例如,已经得到广泛应用的著名的软磁材料坡莫合金(成分为  $Fe_{80}Ni_{20}$ ) 在很小的磁场作用下可以得到2%~3%的磁电阻。

1988年法国巴黎大学的Fert小组在Fe/Cr磁性多层膜中发现了高达50%的磁电阻。由于数值巨大,因而将这类磁性多层膜中观察到的磁电阻效应统称为巨磁电阻效应,常用GMR表示,这是英文Giant Magneto Resistance的缩写。这类磁性多层膜中的GMR最早是通过控制相邻铁磁层之间的层间反铁磁性耦合,施加磁场它们的磁化强度之间的夹角发生改变而产生的。而层间耦合现象最早是由Grünberg等在1986年首先发现的。

随着实验和理论研究的深入,人们发现GMR不仅可以在有层间交换耦合的磁性多层膜中出现,而且也可以在没有交换耦合的多层膜、自旋阀结构、多层膜纳米线和颗粒膜等系统中出现。

今天,人们正在利用巨磁电阻效应研制和生产各种类型的器件,如传感器、读出磁头和磁性随机存取存储器(MRAM)等。这些器件一般都需要在很小的磁场下工作,而磁性多层膜因为兼有巨磁电阻效应和较小的驱动磁场等特点而在这些应用中占有较大的优势。

除了多层膜的GMR和它的应用外,对GMR的研究已经证实了一类新的磁输运现象,通过利用载流子的自旋极化就可在磁性纳米结构中发现这类现象,对这类现象的深入研究必将成为一大批建立在电子同时成为自旋和电荷载体新型器件的源泉。一门崭新的学科领域——自旋电子学正在兴起。

### 1 磁性多层膜的巨磁电阻效应

#### 1.1 巨磁电阻效应的简单图像——双电流模型

GMR效应可以用描述金属导电的Mott双电流模型来理解。

考虑图12.5-1所示的多层膜,a和b分别表示磁性层中磁化矢量呈平行和反平行两种状态的示意图。为简单起见,假定只考虑导电电子在磁性层和非磁性层界面处才受到散射。对于图12.5-1a所示的情况, $H=0$ 时,由于相邻磁性层的磁化矢量呈反平行排列,因而不论是自旋向上的多数电子还是自旋向下的少数电子在穿过多层膜时受到散射的情况很

类似。例如,自旋向上的多数电子在穿过磁化矢量与自旋平行的磁性层与非磁性间隔层的界面时有较小的电阻率 $\rho_{\uparrow}$ ,而在穿过磁化矢量与自旋反平行的磁性层与非磁性间隔层的界面时,则有较大的电阻率 $\rho_{\downarrow}$ , $\rho_{\uparrow}$ 和 $\rho_{\downarrow}$ 发生在同一通道内,因此对总电阻率的贡献为 $(\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow})/2$ 。同样,对于自旋向下的电子在输运过程中对总电阻率的贡献也是 $(\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow})/2$ 。将两个通道看成是并联的,则对于相邻磁性层的磁化矢量呈反平行排列的情况,总电阻率为

$$\rho_{\uparrow\downarrow} = (\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow})/4 \quad (12.5-2)$$

对于图12.5-1b所示的情况,足够大的磁场使相邻磁性层的磁化强度从原先的反平行状态变成平行状态。这时,当自旋向上的多数电子穿过多层膜时,由于电子自旋与磁性层的磁化矢量是平行的,电子在磁性层和非磁性间隔层界面处(或磁性层内部)受到的散射很弱,即电阻率 $\rho_{\uparrow}$ 较小;而当自旋向下的少数电子穿过多层膜时,由于电子自旋与磁性层的磁化矢量是反平行的,电子在磁性层和非磁性间隔层界面处(或磁性层内部)受到的散射很强,即电阻率 $\rho_{\downarrow}$ 较大。多层膜的总电阻率应该等于两种自旋取向不同的电子穿过上面两个并联通道的电阻率之和,即

$$\rho_{\uparrow\uparrow} = (1/\rho_{\uparrow} + 1/\rho_{\downarrow})^{-1} \quad (12.5-3)$$

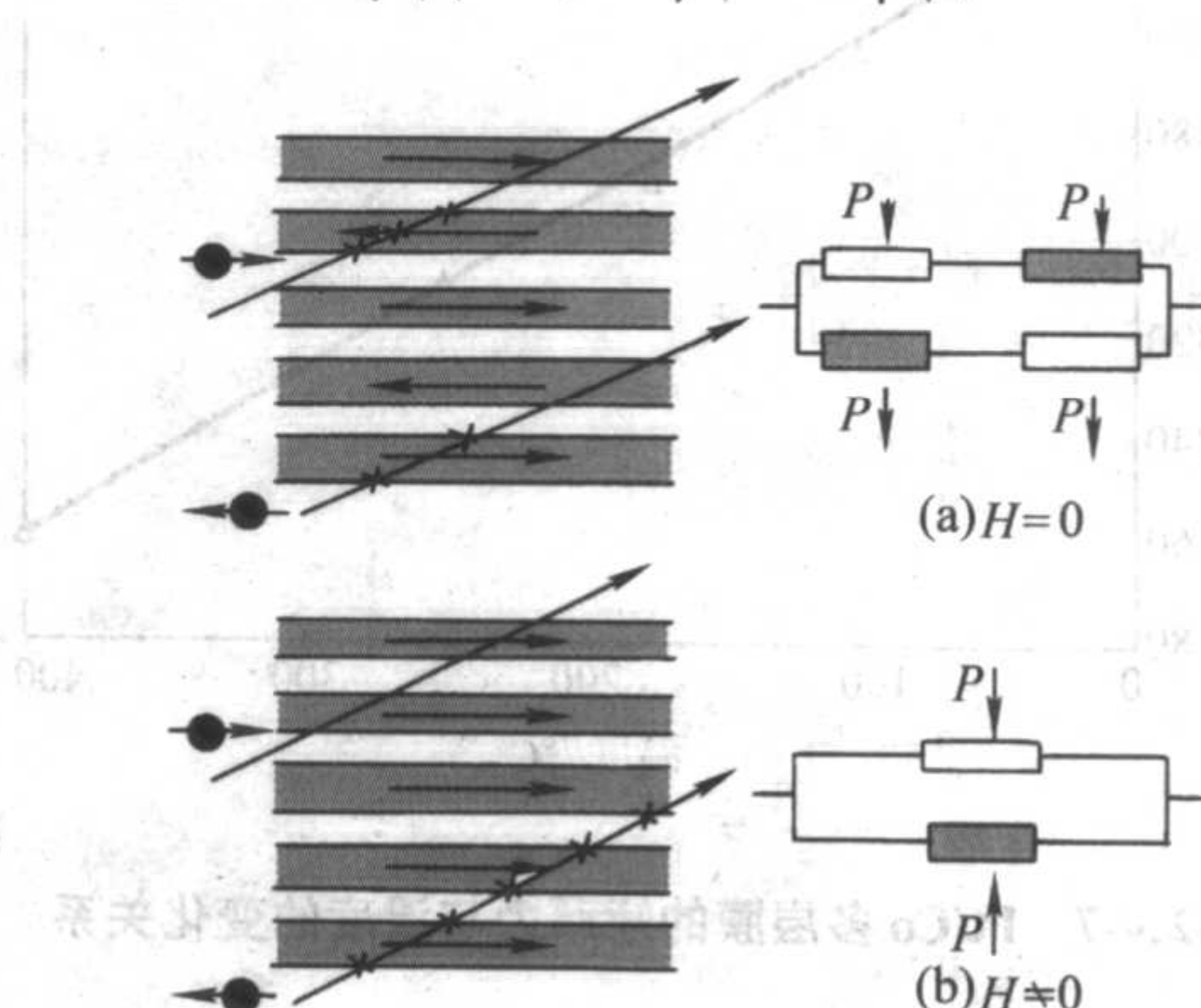


图12.5-1 双电流模型示意图

按式(12.5-1),磁电阻比为

$$MR = \frac{\rho_{\uparrow\uparrow} - \rho_{\uparrow\downarrow}}{\rho_{\uparrow\uparrow}} = -\frac{(\rho_{\downarrow} - \rho_{\uparrow})^2}{4\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow}} \quad (12.5-4)$$

如果定义散射反对称参数 $\alpha = \rho_{\downarrow}/\rho_{\uparrow}$ ,则上式可写为

$$MR = -\frac{(1-\alpha)^2}{4\alpha} \quad (12.5-5)$$

某一通道的电阻率 $\rho_{\sigma}$ 可以写为自旋为 $\sigma$ ( $\uparrow$ 或 $\downarrow$ )的电子数 $n_{\sigma}$ ,有效质量 $m_{\sigma}$ ,弛豫时间 $\tau_{\sigma}$ 和费米面处的态密度 $n_{\sigma}(E_F)$ 的函数

$$\rho_{\sigma} = \frac{n_{\sigma} e^2}{m_{\sigma} \tau_{\sigma}} \quad (12.5-6)$$

对于用矩阵元 $V_{\sigma}$ 表征的给定类型的散射势和在Born近似中,有

$$\tau_{\sigma}^{-1} \sim |V_{\sigma}|^2 n_{\sigma}(E_F) \quad (12.5-7)$$

$\rho_{\sigma}$ 的自旋依赖性有其本征起因,即和施主金属中 $n_{\sigma}$ 、 $m_{\sigma}$ 和 $n_{\sigma}(E_F)$ 的自旋依赖性有关。例如,在Ni和Co中自旋向上态密度在费米面处只有来自s-p电子,肯定小于自旋向下态密度(s-p+d);因此在Ni基和Co基系统中倾向于有



$\rho_{\uparrow} < \rho_{\downarrow}$ 。实际上,对于 Ni 基和 Co 基合金,比值  $\alpha$  可以大于 10。

另一方面,  $\rho_s$  的自旋依赖性还有其非本征起因,这和杂质或缺陷势  $V_s$  的自旋依赖性有关。以包含杂质 Cr 的 Ni 为例作说明。Cr 的磁矩是和 Ni 原子的磁矩方向相反的,这表明自旋向上的 d 电子有一强的排斥势。Cr 的 d $\uparrow$  态和 Ni 的 d $\uparrow$  能带的杂化可以被和 Ni 的 s $\uparrow$  能带的杂化所代替,以形成有效束缚态,而且自旋向上通道中的强烈散射和  $\alpha < 1$  的实验结果相一致。许多 Ni 基、Co 基和 Fe 基合金的比值  $\alpha$  已从电阻率测量导出。

偏离低温极限时有必要考虑通过自旋反转的电子-磁振子散射两个导电通道之间动量的转移问题。自旋向上(向下)的电子通过湮灭(产生)一个磁振子而被散射到自旋向下(向上)状态和动量从快通道转移到慢通道(所谓自旋混合效应)倾向于使两个电流相等。这种情况下,电阻率的一般表示式为

$$\rho = \frac{\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow} + \rho_{\uparrow\downarrow}(\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow})}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow} + 4\rho_{\uparrow\downarrow}} \quad (12.5-8)$$

式中,  $\rho_{\uparrow\downarrow}$  是自旋混合电阻率项。

在测量磁性多层膜磁电阻时,有两种情况必须加以区分:一种是电流平行于膜面,简称 CIP;另一种是电流垂直于膜面,简称 CPP。两种情况的示意图如图 12.5-2 所示。上面所述的简单图像对 CIP 和 CPP 两种几何学情况都成立。然而,对 CIP 和 CPP 来说,它们在电子波矢量之间的电流分布是不同的;即使在均匀空间平均的极限情况下对这一简单图像还得考虑到  $k$  空间中求平均在两种几何学中也是不同的。一般,对于进入式 (12.5-5) 的比值  $\alpha = \rho_{\downarrow}/\rho_{\uparrow}$  在 CIP 和 CPP 中是不同的。

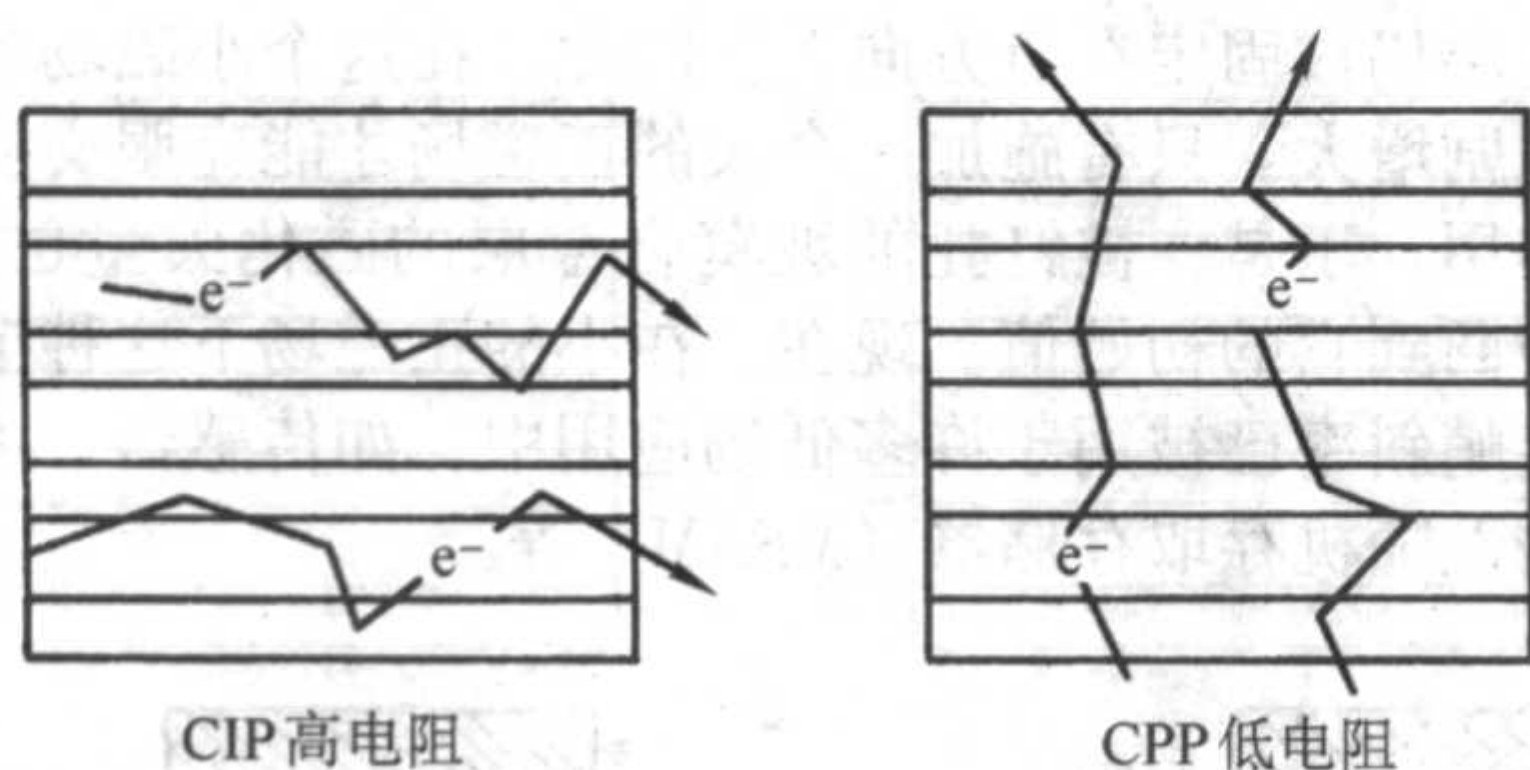


图 12.5-2 CIP 和 CPP 几何学示意图

当膜层厚度大于电子的平均自由程(在非磁性层中典型值为 10 nm,在铁磁层中为几 nm)时,至少在 CIP 中上面的简单图像就不再成立。例如,当非磁性层厚度  $t_N$  大于这些层中的平均自由程  $\lambda_N$ ,两个相邻磁性层对电子分布函数相应效应之间就没有重叠,GMR 将随  $\exp(-t_N/\lambda_N)$  而减小。在 CPP 几何学中,由于自旋累积效应,标量长度变为自旋扩散长度  $l_{sf}$ 。自旋扩散长度是和自旋反转散射有关的,可以远大于平均自由程。只有当非磁性层厚度  $t_N$  超过了非磁性材料的自旋扩散长度  $l_{sf}^N$  时, CPP-GMR 才随  $\exp(-t_N/l_{sf}^N)$  而减小。

## 1.2 巨磁电阻效应物理学

### 1.2.1 层间耦合

磁性多层膜中,被非磁性层隔开的铁磁层之间存在着交换耦合。这种层间交换耦合可以用相邻两层磁化强度矢量之间的夹角进行分类。对于由 Fe、Co、Ni 及其合金作成的磁性层,业已发现三种类型的耦合,即铁磁、反铁磁和 90° 耦合。为确定这些交换耦合的类型,可以通过观察磁畴来实现。图 12.5-3 是一个很好的例子。两层厚度均匀的 Fe 膜夹着一个尖劈形的非磁性 Cr 层。可以看到,在上表面利用磁光克尔效应观察磁畴结构时不同 Cr 层厚度处的磁畴图形是

不同的。不同耦合类型的区域被分别标以 F、AF 和 90°, 分别表示铁磁性、反铁磁性和 90° 型耦合。左上图是一种典型的铁磁型层间耦合,所有的畴壁都是笔直的,这一点和其他图形是不同的。根据上述 GMR 的简单物理图像,如果制备成 Fe/Cr 多层膜,选择适当的 Cr 层厚度,就可以保证在零磁场时相邻铁磁层磁化强度是反平行排列的。如果在足够大的磁场施加多层膜后,便可使它们的磁化强度彼此平行排列,于是就能获得较大的磁电阻比。图 12.5-4 示出了 Baibich 等对 Fe/Cr 多层膜的磁电阻得到的实验结果。显然,多层膜  $[\text{Fe}3 \text{ nm}/\text{Cr}0.9 \text{ nm}]_{40}$  显示最大的磁电阻,MR 接近 50%。Baibich 等的 Fe/Cr (001) 超晶格是采用分子束外延生长的。1994 年, Schad 等对 Fe/Cr 多层膜得到了创记录的 220% 的磁电阻。

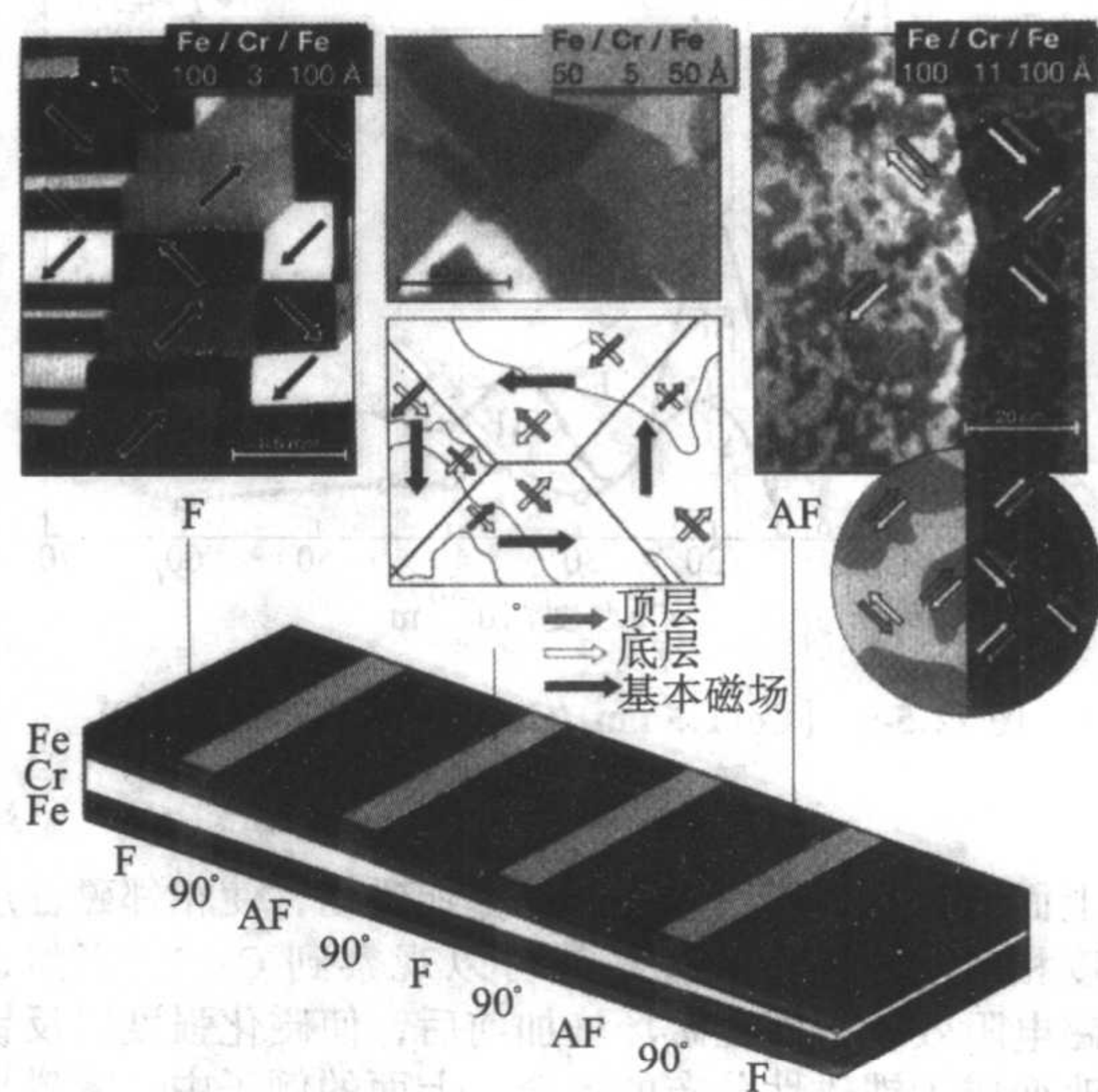


图 12.5-3 在层状磁性结构中由于不同耦合类型引起的磁畴图形

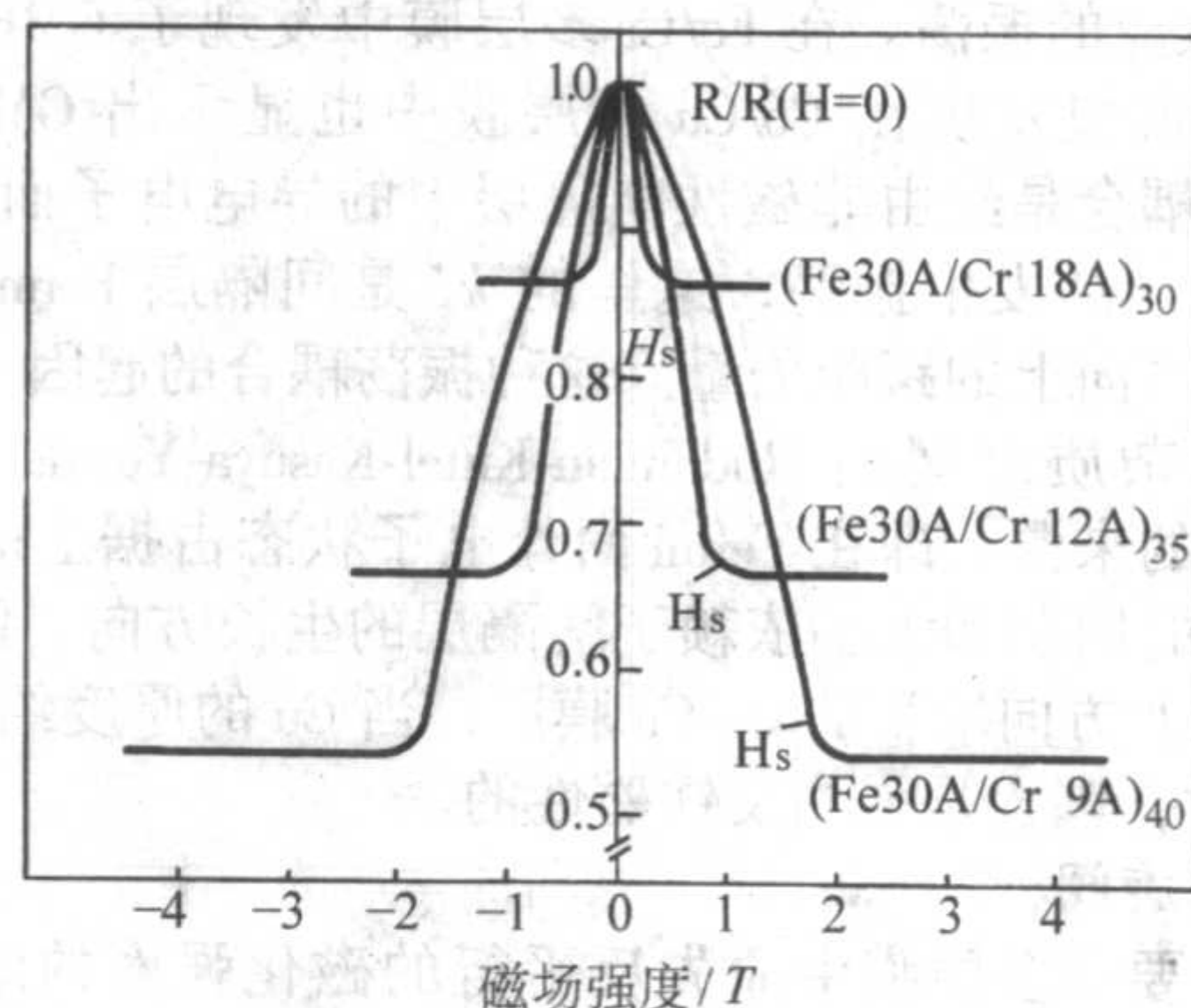


图 12.5-4 Fe/Cr (001) 多层膜的电阻率随磁场的变化  
HS 是使 Fe 层磁矩平行排列所需要的磁场

1990 年, Parkin 等用溅射法制备了 Fe/Cr、Co-Ru 和 Co/Cr 多晶多层膜,发现有类似的巨磁电阻效应。因为溅射法是一种简单而又快速的多层膜沉积技术,因此从应用的前景看,人们颇感兴趣。此外, Parkin 等还研究了很宽的厚度范围的影响,发现随着间隔层厚度的变化,磁电阻是振荡变化的,这反映了层间交换耦合的振荡变化。GMR 效应发生在出现反铁磁耦合的厚度范围内,当耦合呈铁磁性时,效应消失。Mosca 等随后在 Co/Cu 多层膜中也发现了这种振荡效应,如图 12.5-5 所示。图中示出了 MR 比随 Cu 层厚度的变化,明显看出有三个和反铁磁耦合范围有关的最大值。厚度大于



$45 \times 10^{-10} \text{ m}$  时, 振荡行为消失, MR 随着 Cu 层厚度的增加而持续下降。在这个范围内, 交换耦合弱于矫顽力, 低场下的磁矩排列是近似混乱的, 磁电阻是磁结构从混乱转到平行而引起的。

巨磁电阻振荡已在大量的系统中被发现, 但 MR 随间隔层厚度的典型变化并不总能观察到。在间隔层厚度小的情况下, 经常会出现反铁磁耦合通过针孔或缺陷处的铁磁耦合而减小(或增大)的现象。因此, 在某些系统中, 第一个 GMR 峰的高度会减小, 甚至会消失。例如, 在 Co/Ag 系中, 在小的 Ag 层厚度时, 通过针孔的跨越可以抑制 GMR。然而, 将 Co 层断裂为小岛可以减小针孔耦合的有害效应, 从而能使 GMR 效应得到恢复。

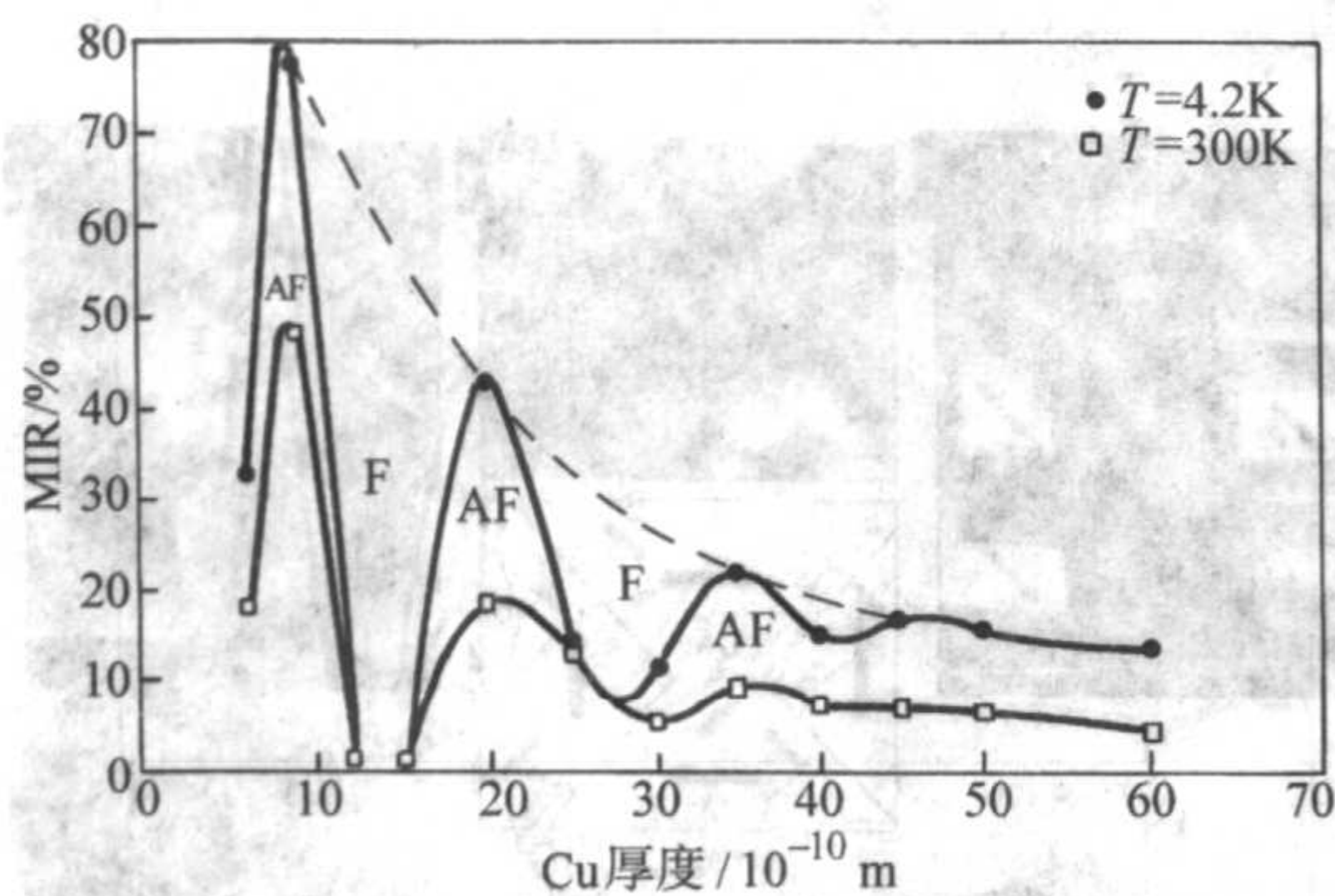


图 12.5-5  $[\text{Co}(1.5 \text{ nm})/\text{Cu}(t\text{Cu})]_{30}$  多层膜的 MR 随 Cu 层厚度的变化

上面的讨论说明, 只要通过施加磁场, 使相邻磁性层磁化强度相对取向发生改变, 就可以观察到 GMR。当然, 最大的磁电阻效应出现在磁场施加前后, 使磁化强度以反铁磁分布改变成为铁磁性分布的场合。上面的例子中, 零磁场时的反铁磁状态是依靠反铁磁层间交换来实现的。在这种情况下, 层间交换作为非磁性层厚度的函数会产生振荡, 从而造成 GMR 效应的振荡。在 Fe/Cr 多层膜中发现了 GMR 效应不久, 人们很快发现在 Co/Cu 多层膜中也显示出 GMR 效应。这种交换耦合是经由非磁性间隔层中的导电电子而实现的, 并以周期  $1/k^*$  发生振荡, 这里的  $k^*$  是间隔层 Fermi 面在多层膜堆积方向上的跨距矢量。这种振荡耦合的起因可以追溯到著名的杂质之间的 Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) 耦合相同的来源, 即在 Fermi 面处电子状态占据上的不连续性。耦合的周期和大小依赖于间隔层的生长方向。例如, 对于沿  $[111]$  方向堆积的 Co-Cu 膜层, 当 Cu 的厚度约为  $8.5 \times 10^{-10} \text{ m}$  时, 耦合是强烈反铁磁性的。

### 1.2.2 自旋阀

GMR 要求多层膜中原先反平行的磁化强度的结构通过外加一磁场转换到平行结构, 但是为了获得一种反平行结构, 反铁磁的层间交换并不是唯一的途径。通过将硬磁层和软磁层适当组合而得到的多层膜也可以观察到 GMR 效应。因为硬磁层和软磁层的磁化强度是在不同的磁场下开关, 因此必定存在一个磁场范围, 使两者的磁化强度呈现反平行, 而系统的电阻比较高, 如图 12.5-6 所示。

层间交换未被用来得到磁化强度反平行结构和 GMR 效应的最著名的结构就是由 Dieny 等引入的自旋阀结构。最简单的自旋阀结构如图 12.5-7 左图所示, 除了顶部保护层和底部缓冲层外, 从上至下依次为反铁磁层或亚铁磁层、第一软磁层(被钉扎层)、非磁性层和第二磁性层(自由层)。非磁性层要足够地厚, 以减小两个铁磁层之间的磁性耦合。自旋阀结构的工作原理可以从图 12.5-5 的磁化曲线和磁电阻曲线来理解。图中的磁性层是坡莫合金 ( $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ ), 非磁性

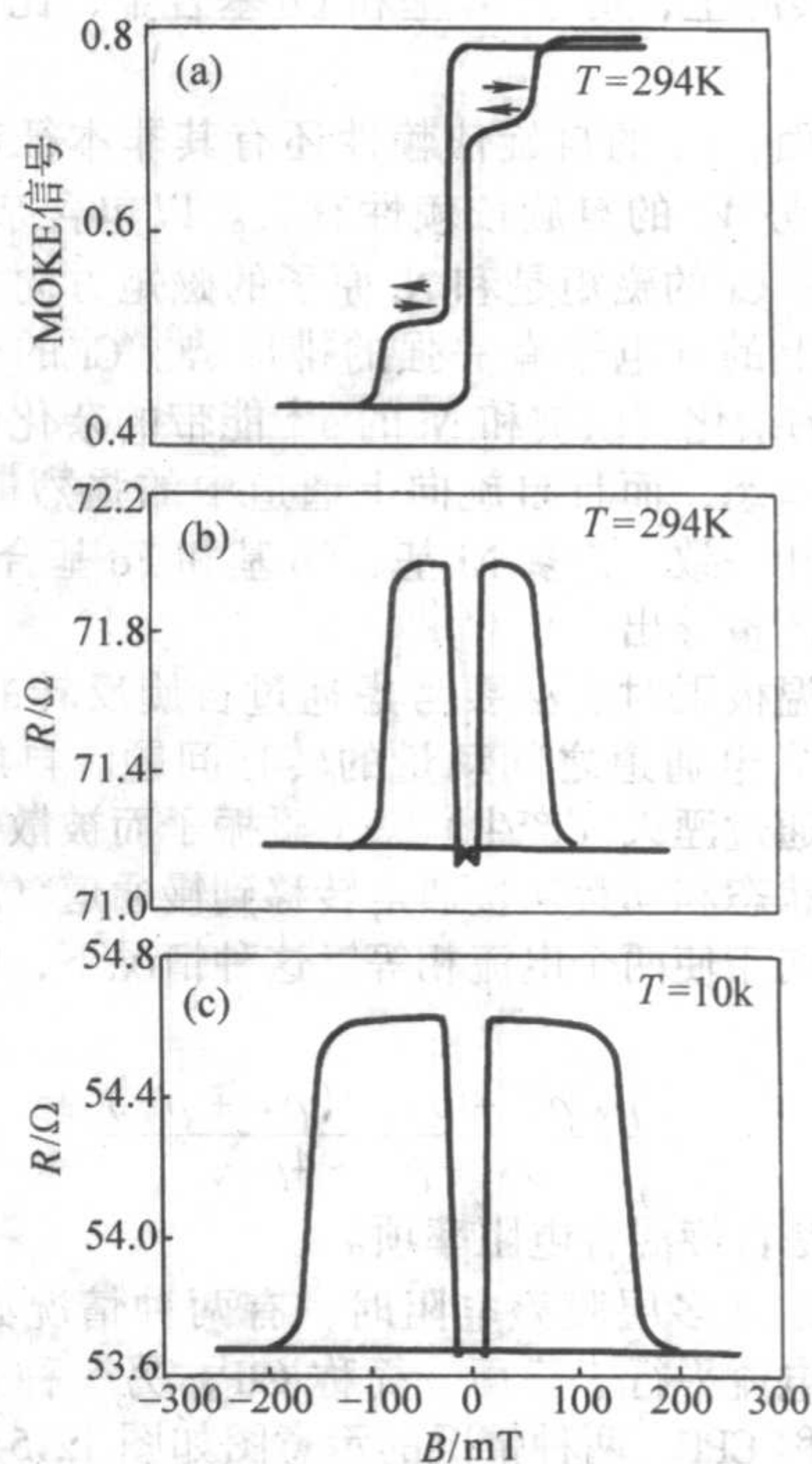


图 12.5-6 Co/Au/Co 结构磁光克尔效应信号 (a)、294 K 时电阻率 (b) 和 10 K 时电阻率 (c);  $\text{Co}_d = 10 \text{ nm}$ ,  $d_0 = 6 \text{ nm}$

层是 Cu, 反铁磁层是 FeMn 合金。坡莫合金层的磁化矢量被 FeMn 层钉扎在负方向上。当磁场从负方向向正方向增大时, 自由层的磁化矢量在接近于  $H = 0$  的小磁场范围内反转, 而被钉扎层仍被固定在负方向上。因此, 在这个小磁场范围内电阻急剧增大。只有施加一个大的正磁场才能克服交换偏置相互作用; 于是, 被钉扎的坡莫合金层的磁化矢量也反向, 电阻便回到它的初始值。现在, 在小的正磁场下这种电阻变化的陡峭斜率已被用于许多低场应用中, 如传感器、读出磁头、磁性随机存取存储器 (MRAM) 等。

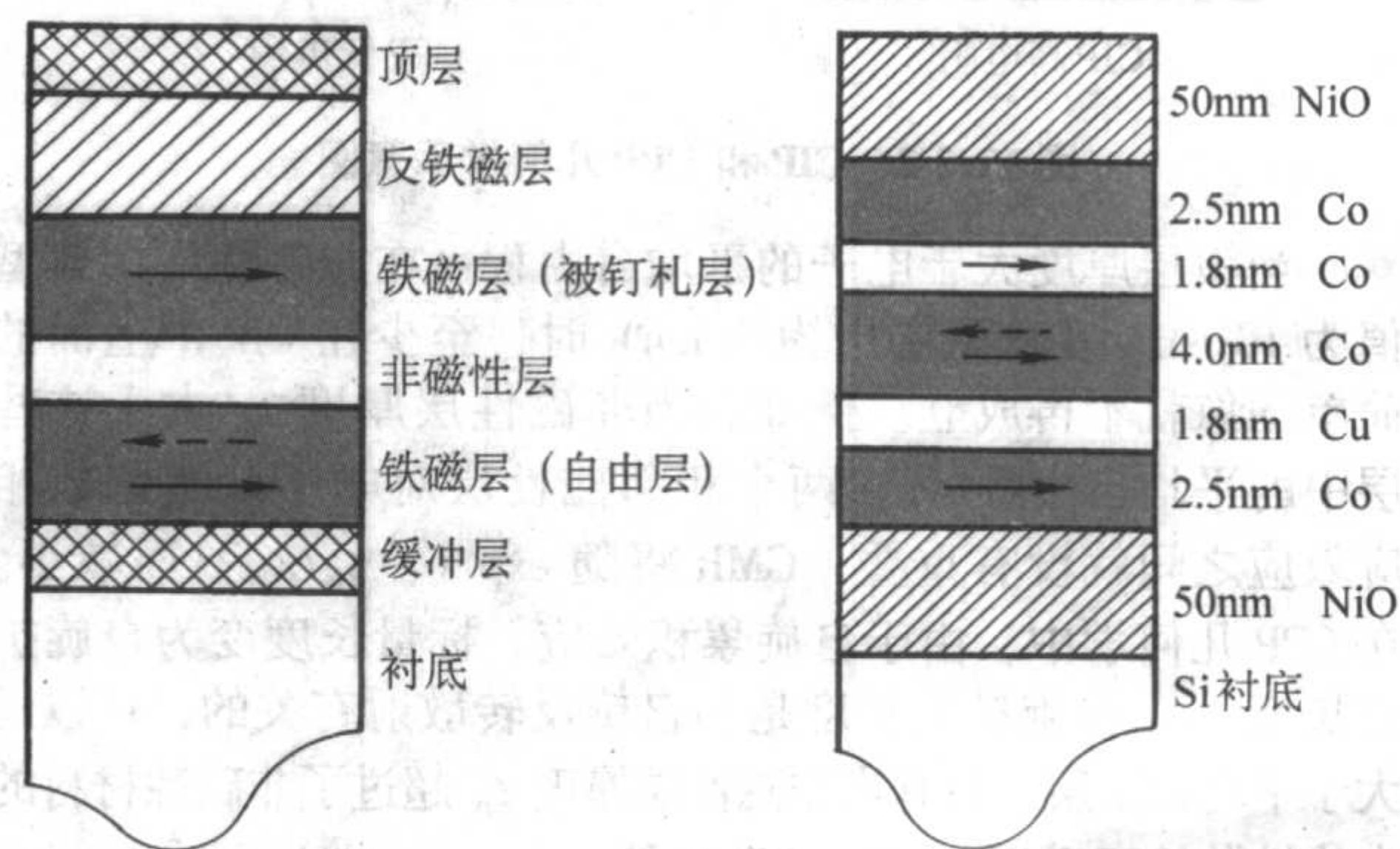


图 12.5-7 自旋阀结构示意图

实际上, 至今已报道了几种不同的自旋阀结构。如铁磁层除了坡莫合金外, 还可以是金属 Co 或 NiFeCo 合金。Parkin 等发现, 如将一薄层 Co 插入坡莫合金层和 Cu 层之间可以增强多层膜的 GMR 效应。被钉扎层除了用反铁磁化合物外, 还可使用亚铁磁性 Tb-Co 非晶合金或反铁磁氧化物 NiO。在磁性多层膜中最高的 GMR 是在 Co 层作为磁性层和 NiO 作为钉扎层时得到的。NiO 的优点来自电子在金属-氧化物界面处反射的镜面性增大。图 12.5-7 右图是另一种被称为对称自旋阀的层状结构示意图。这种结构包含了三个磁性层, 其中,



中间的磁性层是自由层，上部和底部的磁性层受到交换偏置作用的钉扎。底部的 NiO 层是钉扎层，顶部的 NiO 覆盖层是为了改善上表面处的反射镜面性而引入的。最近，Egelhoff 等人利用这种结构通过在一定的氧分压（起表面活化剂作用）下生长，发现这样产生的表面和界面，电子在这里有更好的镜面散射，并可降低 Cu 层两侧的铁磁性搭桥，因此获得了高达 24.8% 的室温 GMR 比。对于很低磁场中的应用，带有坡莫合金层的自旋阀给出了最好的结果。例如，由磁场中溅射制备的  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}/\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Fe}_{30}\text{Mn}_{70}$  自旋阀可在内部产生一单轴磁各向异性。当两个坡莫合金层的各向异性方向互相平行时，它的磁场灵敏度 [定义为  $(1/R)(dR/dH)$ ] 在 GMR 曲线的最陡峭点可达  $33\%/(\text{A/m})$ ；然而，对应用而言，其缺点是有相对大的磁滞 ( $0.3 \text{ kA/m}$ )。如果在溅射第二坡莫合金层之前转动磁场，从而最后得到互相交叉的各向异性，则磁滞可以忽略，而灵敏度仍有  $8\%/(\text{kA/m})$ 。如经外场退火，磁滞较小，灵敏度为  $18\%/(\text{kA/m})$ 。

自旋阀的性能曲线见图 12.5-8 ~ 图 12.5-10。

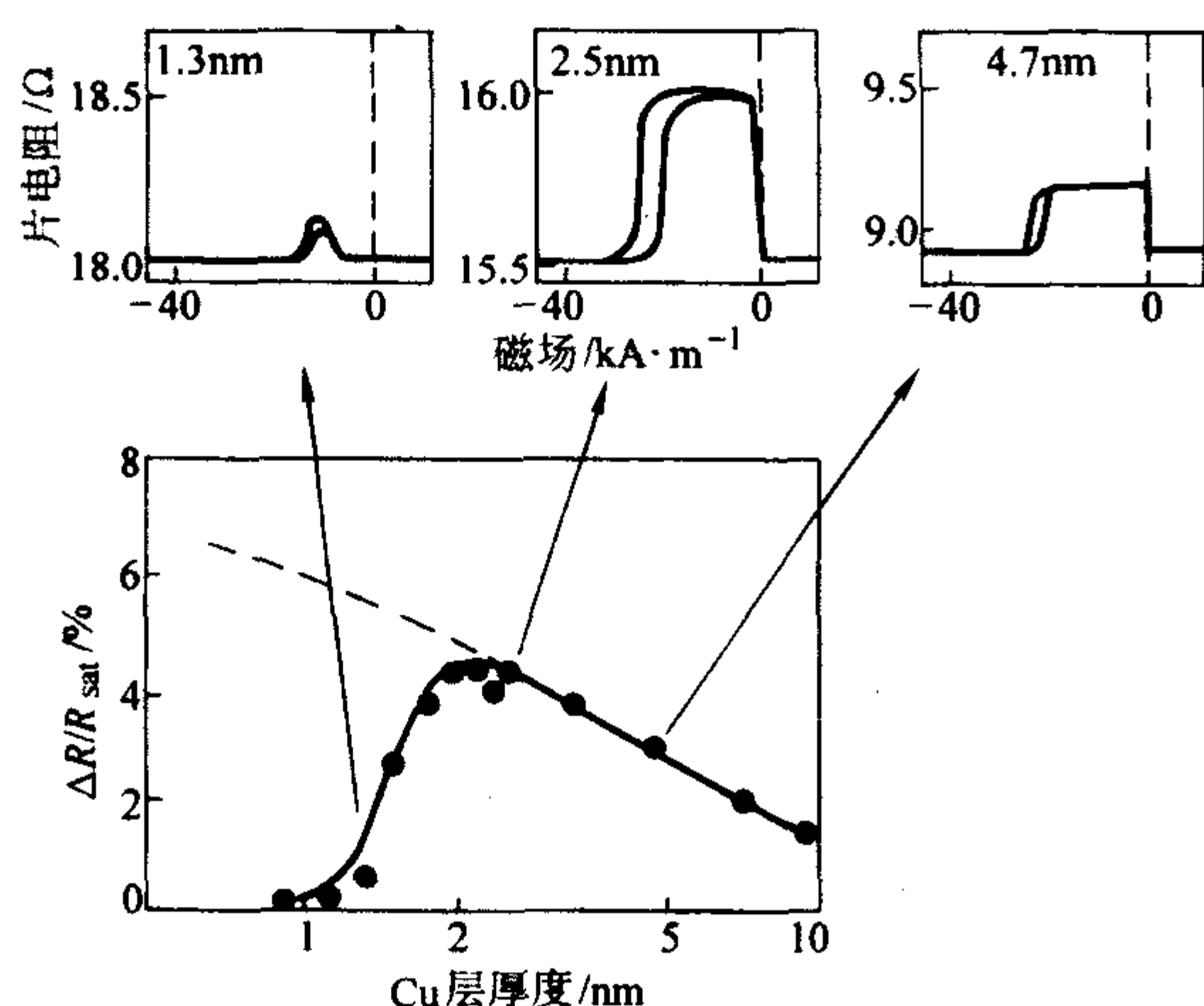


图 12.5-8 ( $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}/\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Fe}_{30}\text{Mn}_{70}$ ) 自旋阀室温时的 MR 曲线和 MR 值对 Cu 层厚度的关系

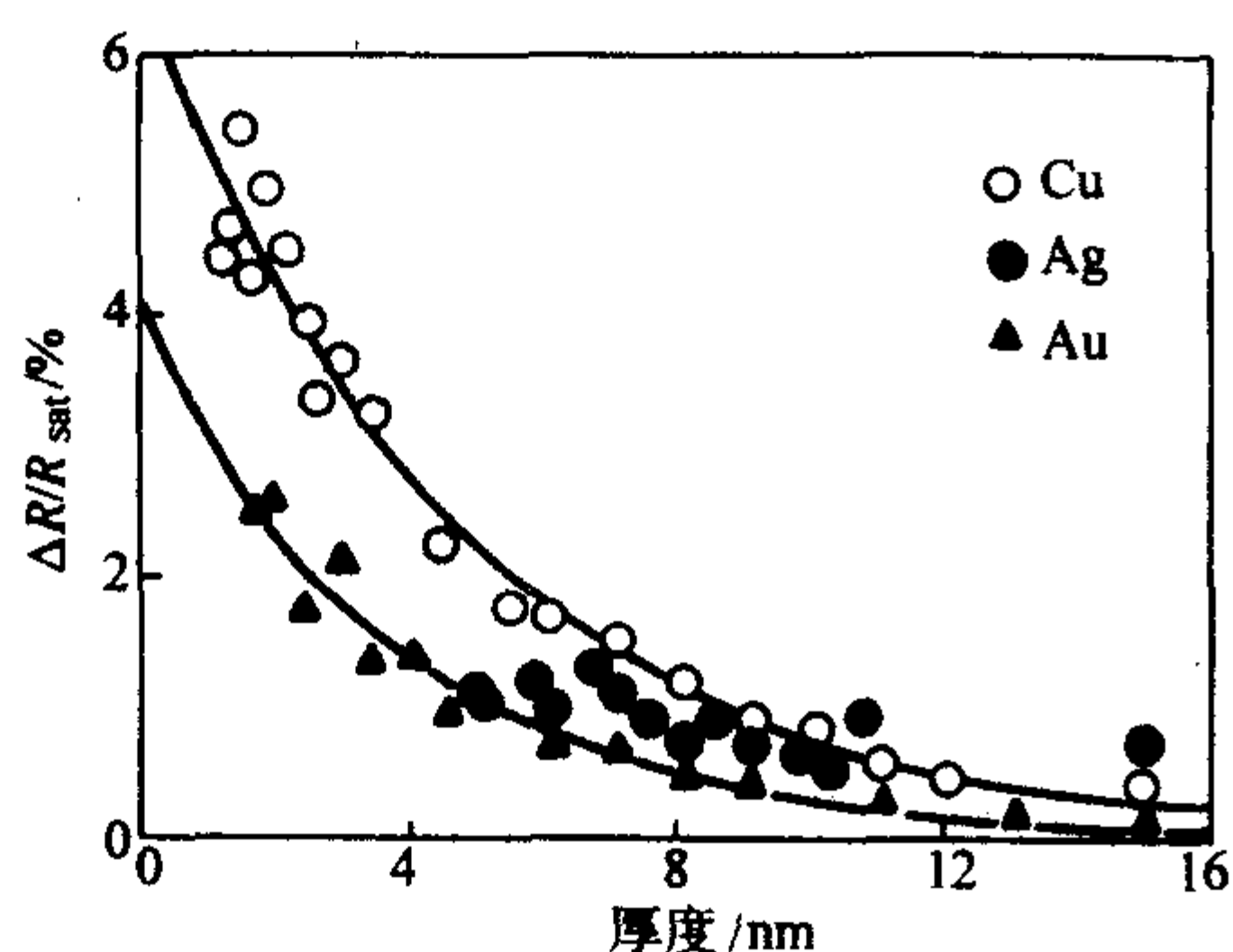


图 12.5-9 生长在 Si 衬底上方 3 nm Ta 缓冲层上的 ( $\text{X}/\text{Cu}/\text{X}/\text{Fe}_{30}\text{Mn}_{70}$ ) 自旋阀 GMR 对非磁性间隔层厚度的依赖性

最后，图 12.5-11 示出了在核径迹腐蚀的聚碳酸酯薄膜的小孔中利用电解沉积法制备的多层膜纳米线以及在这种结构中所显示的 CPP-GMR 效应。这些小孔有很大的长径比，长度约为 20 ~ 40 nm，直径约为 30 ~ 100 nm。这种结构可以保证电流垂直于多层膜的膜面，同时相对大的电阻不会受到附加的接点电阻的影响。另一方面，一般不可能知道并联相接的纳米线的数目。因此测量只能确定磁电阻比而不能确定各条纳米线的电阻绝对值。

### 1.2.3 自旋相关输运的模型

1) Camley-Barnas 唯象模型 GMR 的第一个模型是由 Camley

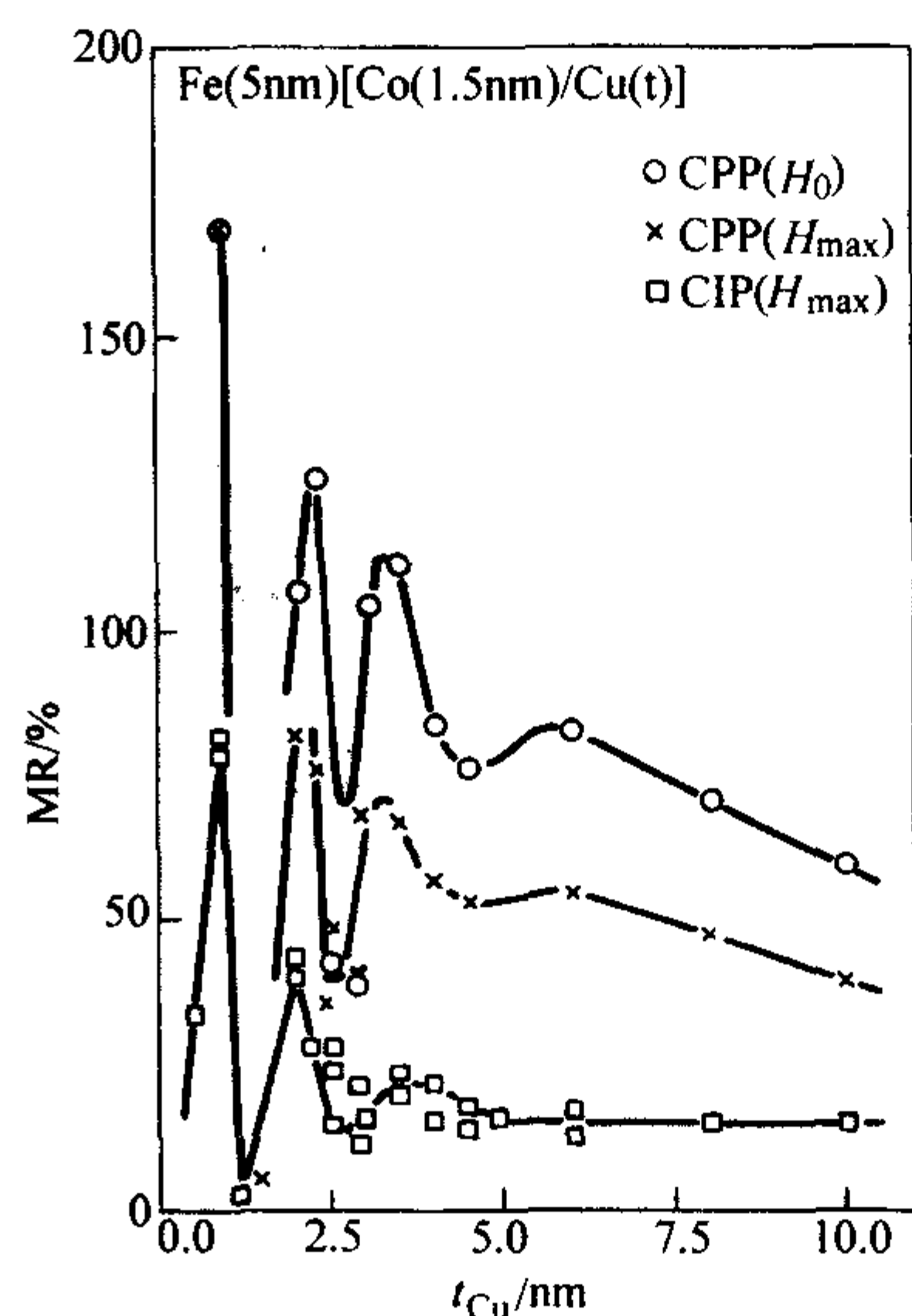


图 12.5-10  $[\text{Co}(1.5 \text{ nm})/\text{Cu}(d_{\text{Cu}})]_{30}$  多层膜在初始态 (○) 低场时和相应于 MR 峰值的磁场  $H_M$  时 (×) 的电阻测定的 CPP MR 以及在磁场  $H_M$  (□) 时的电阻测定的 CIP MR 随 Cu 厚度的变化

和 Barnas 在 1989 年提出的半经典模型。该模型利用了玻耳兹曼方程。体散射通过在磁性层（非磁性层）中引入自旋相关（自旋无关）弛豫时间来考虑。界面散射通过引入界面处的边界条件来描述，即假定自旋  $\sigma$  电子中的一部分  $T_\sigma$  毫无散射地穿过界面，而另一部分  $(1 - T_\sigma)$  被扩散散射（镜面散射的几率也可以引入）。这个模型最成功之处在于它预言了 GMR 的厚度依赖性。它指出，自旋相关散射对电子分布函数的影响在非磁性层内不会扩展到比平均自由程更远，因此，相继磁性层在相距大于平均自由程距离时和它们的相对取向无关。

Camley 和 Barnas 的半经典模型已在许多论文中得到进一步拓展，并被用来解释实验数据。由 Barthélémy 和 Fert 在只有界面散射是自旋相关的简单情况下导出了 GMR 的解析表达式。他们发现在厚膜层情况下，MR 比按  $\exp(-t_N/\lambda_N)$  依赖于非磁性层厚度  $\lambda_N$ ，这里的  $\lambda_N$  是间隔层的平均自由程。而在大的铁磁层厚度  $t_F$  时，则按  $t_F^{-1}$  变化，这反映了自旋相关表面散射的逐渐稀释。

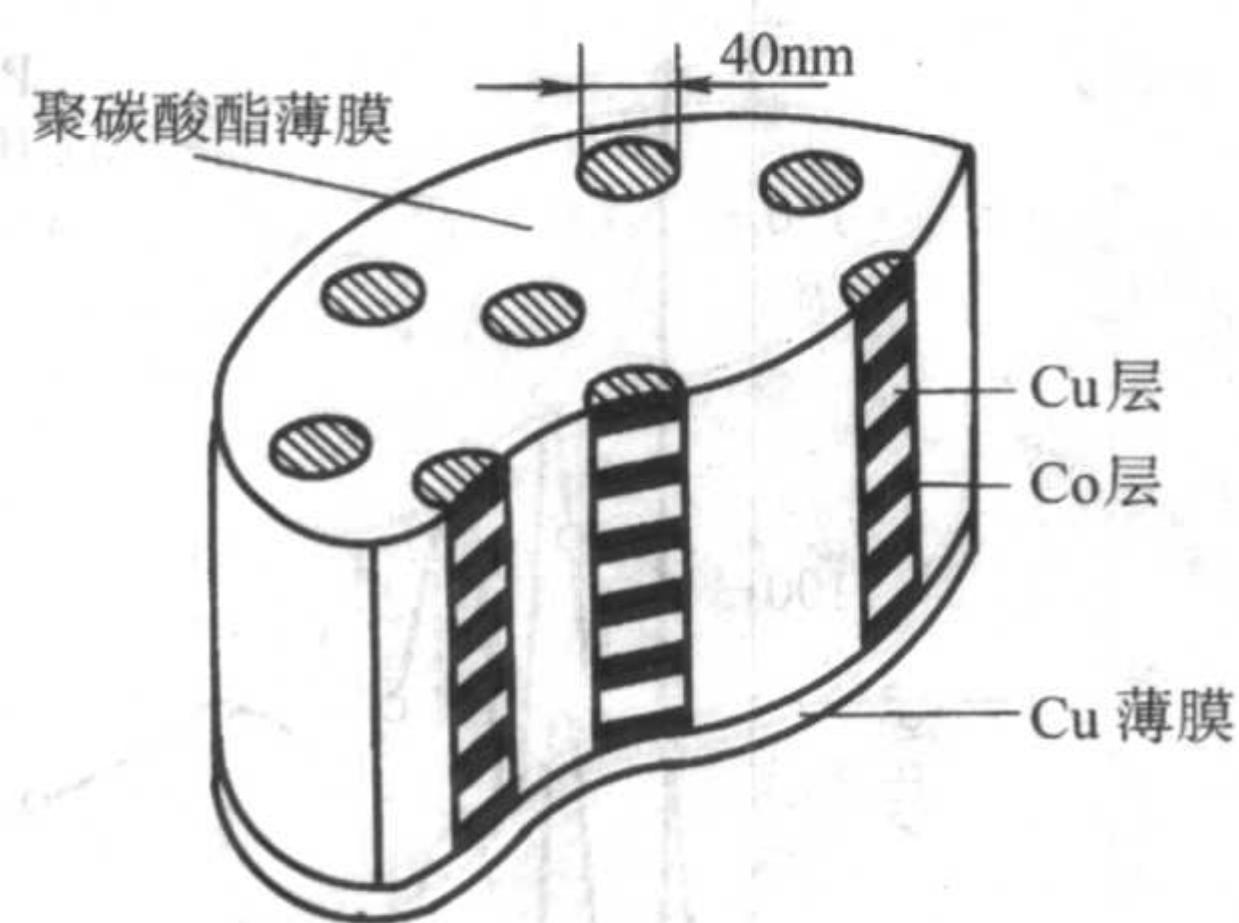
2) Kubo 形式 GMR 的第一个量子力学模型是 Levy 等提出的。该模型利用了 Kubo 形式来计算受到自旋相关势散射的自由电子的电导率。自旋相关势可写为

$$V(\mathbf{r}, \hat{\sigma}) = (v + j\hat{M} \cdot \hat{\sigma})(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a) \quad (12.5-9)$$

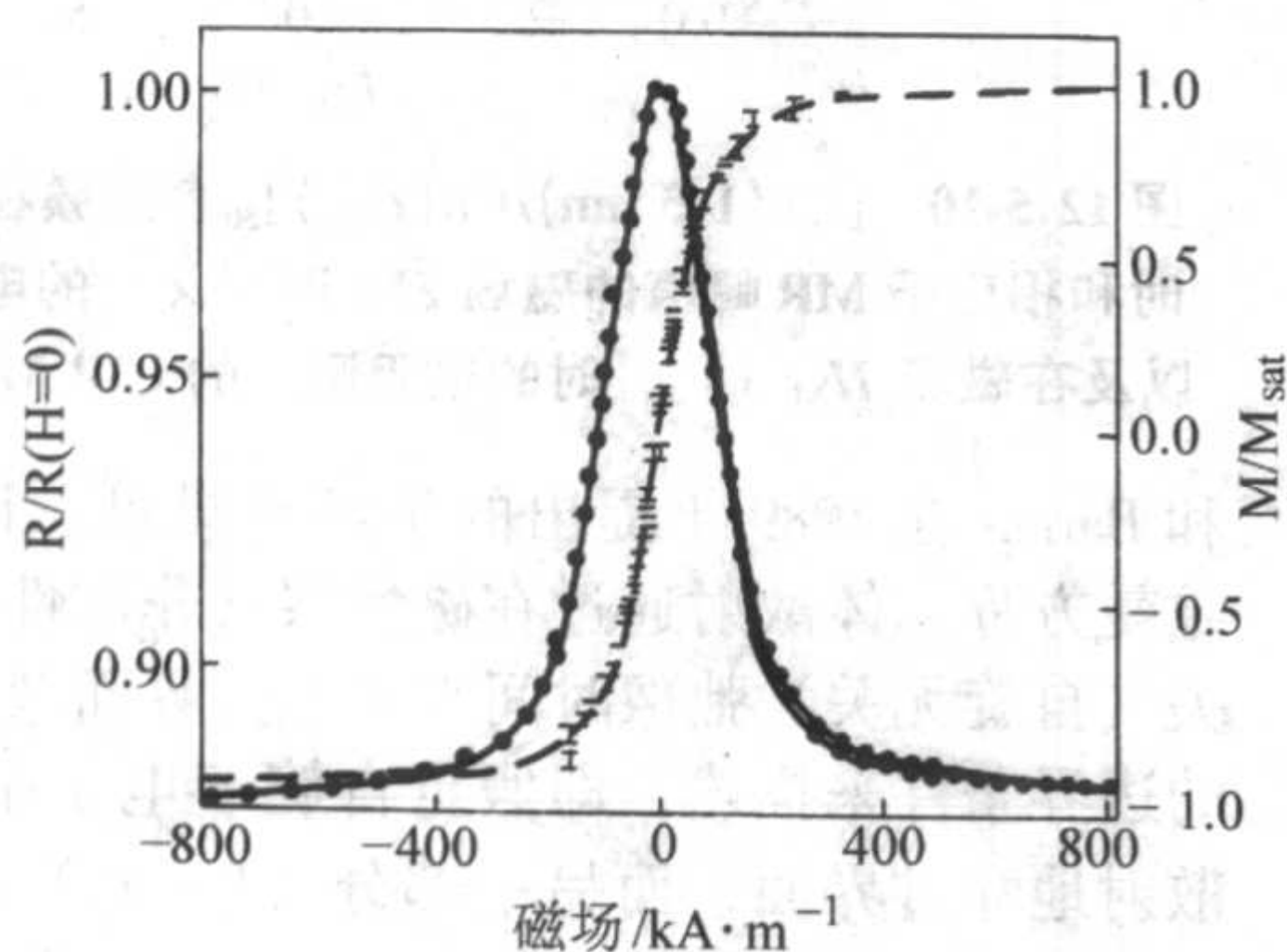
式中，算符  $\hat{\sigma}$  代表 Pauli 自旋矩阵； $\hat{M}$  是磁化方向上的单位矢量。散射中心  $\mathbf{r}_a$  在膜层和界面平面中是混乱分布的，在非磁性层中，有  $v = v_N$ ， $j = 0$ ；在磁性层中，有  $v = v_M$ ， $j = j_M$ ；在界面处， $v = v_S$ ， $j = j_S$ 。Levy 等的模型利用动量空间的 Kubo 形式。其他业已提出的模型为了描述受到式 (12.5-10) 表示的自旋相关势散射的自由电子的同一问题则是利用了实空间中的 Kubo 形式。

所有上面提到的利用 Kubo 形式的模型都假定是对自由电子，而且没有引入多层膜的本征势。自 1993 年以来，这一本征势已被逐渐引入大多数模型。根据 Zhang 和 Levy 等的研究，如果参数  $U$ （这是在模型的 Kronig-Penney 本征势中引入的多数自旋方向的台阶高度）不是远小于费米能，本征势的引入可以增强或减小 GMR。然而，用一个只是唯象的单能带模型要作出定量描述是困难的。因为对 s 电子和 d 电子可以预期有非常不同的交换劈裂  $U$ ，同时又没有 s 电子和 d

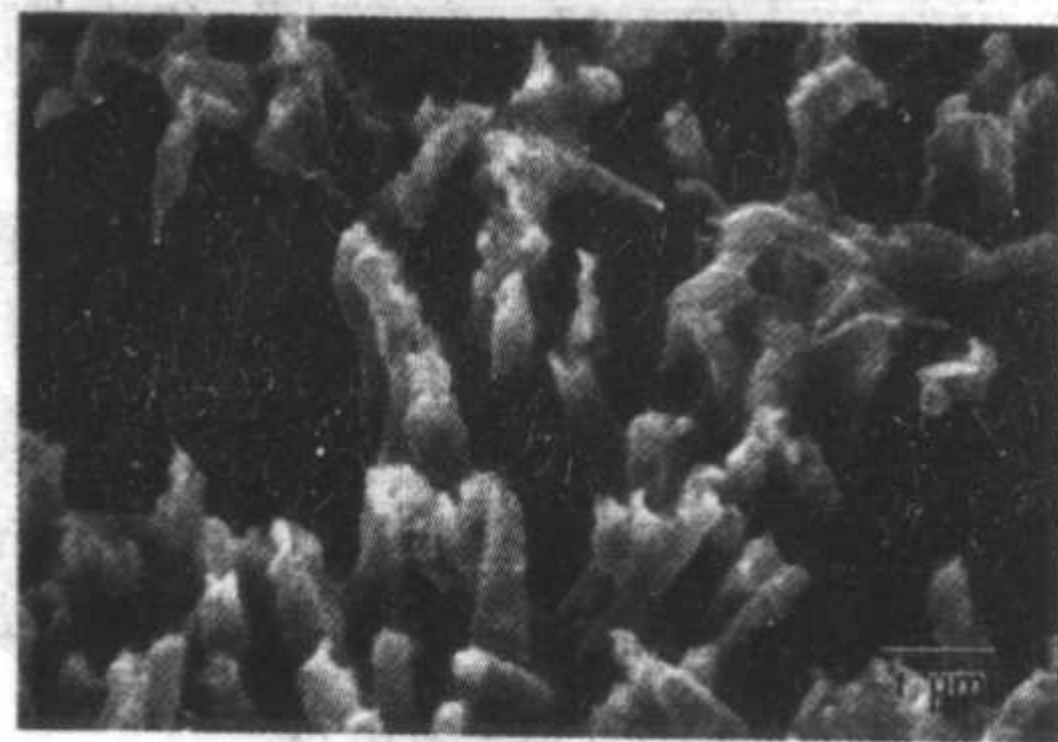
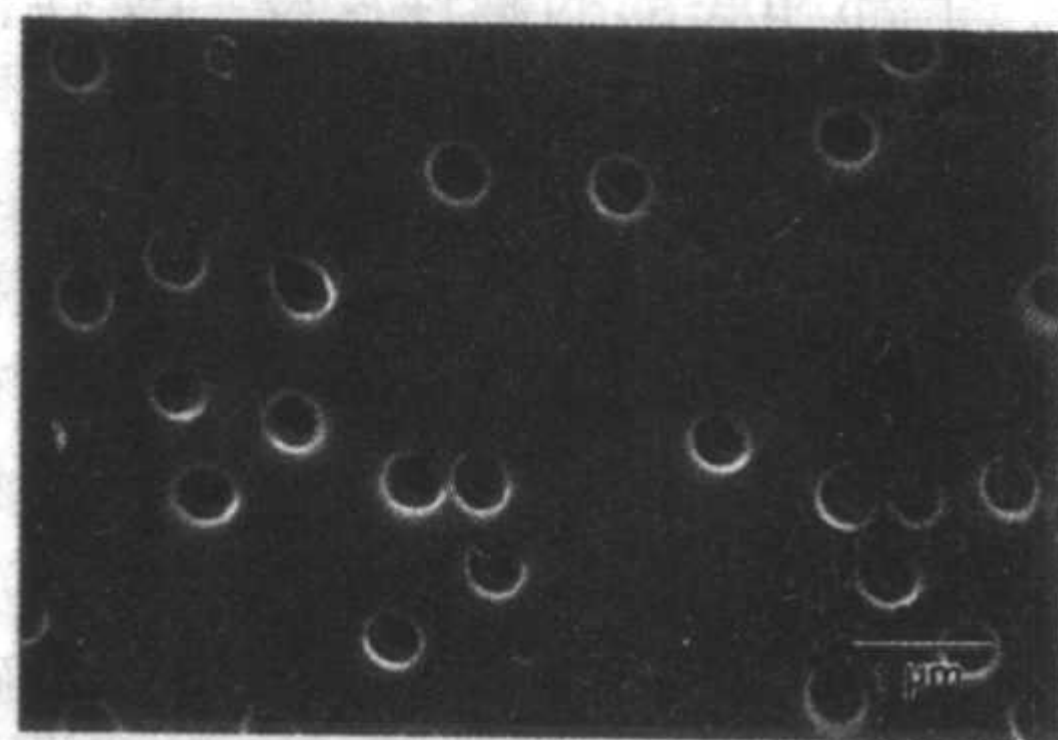




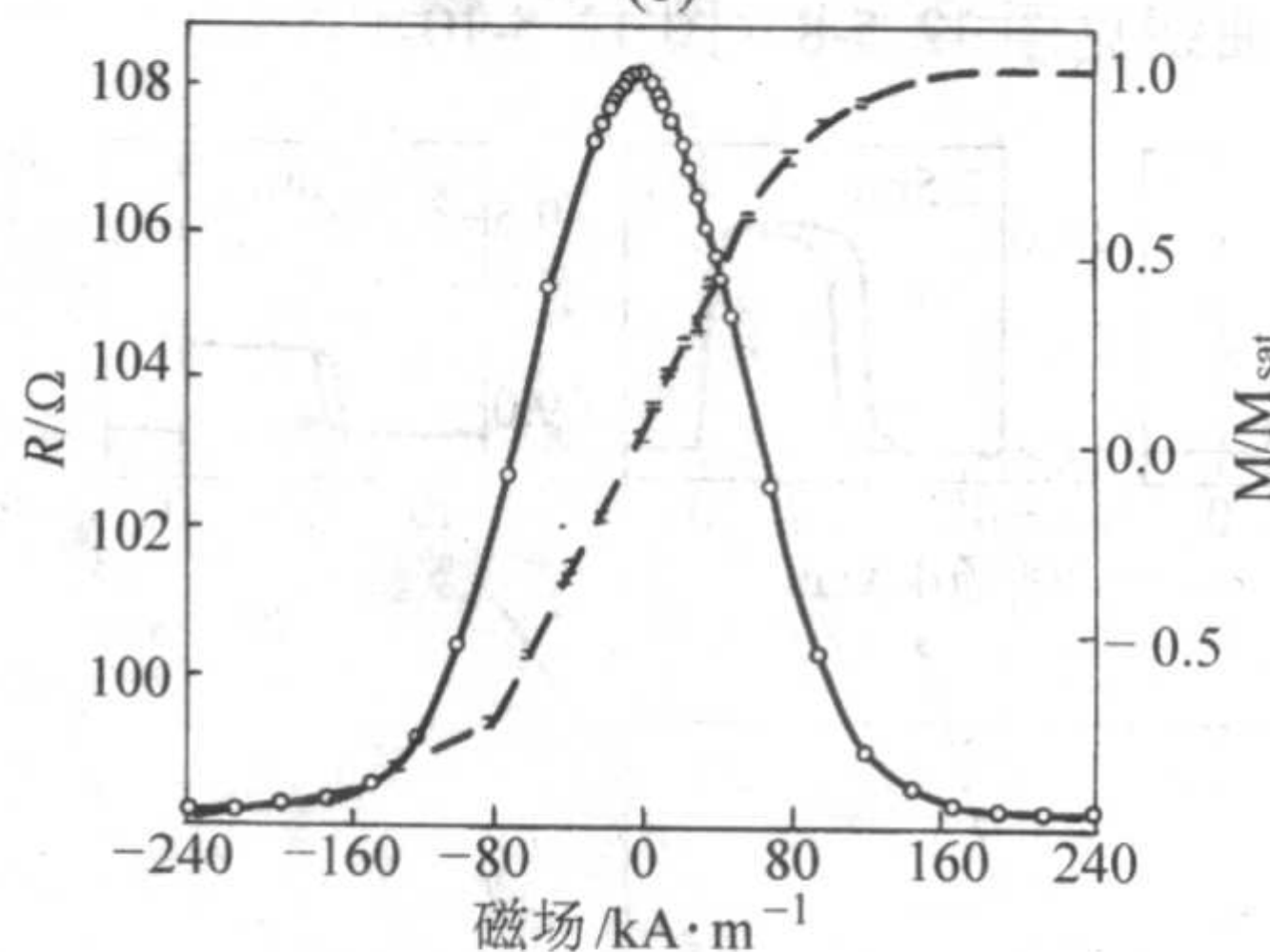
(a)



(c)



(b)



(d)

图 12.5-11 绝缘性的聚碳酸酯薄膜生长的纳米线多层膜 (a); 带有孔径为 400 nm 的聚碳酸酯薄膜的扫描电镜俯视图; 去除聚碳酸酯薄膜后 400 nm 多层膜纳米线 (b); 5 nm Cu / 5 nm Co 电解生长多层膜的室温电阻比随磁场的变化和磁化曲线 (c); 5 nm Cu / 5 nm Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> 电解生长多层膜的室温电阻比随磁场的变化和磁化曲线

电子对电流的贡献的附加信息, 要想把一个实际的  $U$  值引入到模型中也是困难的。在这种情况下, 唯象模型的限制是明显的。除了上面基于 Kubo 形式的方法外, 另一种类型的量子力学模型已由 Barnas 和 Bruynseraede 提出。对铁磁/间隔层/铁磁三层膜发展的这个模型利用 Calecki 引入的方法来描述量子阱状态受到杂质和界面粗糙度的散射。该模型提出了另一个由本征势 (阱) 和缺陷势分别引起的效应之间的关系令人感兴趣的例子。它也预言了超薄膜中 GMR 的量子尺寸振荡。

3) 自旋相关散射的计算 多层膜 GMR 来源于自旋相关散射。在大多数模型中引入的自旋相关散射项可以来自膜层内的各种散射源、结构缺陷或杂质等。为了理解这些不同的散射过程发展了一些计算方法。

在磁性层中由杂质散射的自旋依赖性已从对大块材料以前的实验研究以及从为理解实验数据而进行的计算得到了证明。除了早期的虚束缚态模型外, 还可提到最近的从头计算法。Zahn 等计算了位于 Co/Cu 多层膜中不同位置处的杂质引起的散射。计算表明, 由一定杂质引起的散射的自旋不对称性和它在大块金属或厚膜中的数值比较可以增大或减小, 这取决于它在多层膜中的位置。

相干势近似法已被利用来确定来自替代无序 (没有低缺陷浓度限制) 的散射的强度。这种方法是特别吸引人的, 因为我们可以同时处理本征势和由无序引起的散射。一些研究小组已经根据相干势近似法计算了磁性多层膜的电阻率和 GMR。

在 GMR 研究早期, 虚束缚态类型的模型也曾被用来描述界面散射的自旋依赖性。现在, 界面散射的自旋依赖性也已在许多从头计算中得到, 例如, Butler 和 Nesbet 等对 Fe/Cr 粗糙界面的散射所做的计算。

比较一下由一个界面 A/B (铁磁金属 A 中的杂质 B) 的粗糙度引起散射的自旋不对称性是有意义的。在许多系统中有某种类似性。例如, 在 Cu 注入的 Co 中或在 Co/Cu 界面处自旋向上的电子遇到的散射较小, 而在 Cr 注入的 Fe 中或在 Fe/Cr 界面处遇到的散射却较大。

界面散射的大多数计算都是根据在第一层 B 中被稀释的 A 原子所形成界面 (反之亦然) 的简单图像进行的。然而, 某些论文试图讨论从不同类型的粗糙度所期待出现的不同效应。例如, 几何粗糙度 (即非平面型界面) 可以具有导致对界面散射有不同影响的不同的长度标度。用量子力学方法解决类似问题的一个例子是由 Zhang 和 Levy 与 Gu 等提出的。他们指出来自互扩散的杂质对可以产生增强的自旋相关散射。

## 2 隧穿巨磁电阻效应

在由铁磁层、绝缘层、铁磁层组成的铁磁性自旋隧道结中已经观察到隧穿磁电阻, 简称 TMR, 这是英文 Tunneling Magnetoresistance 的缩写。绝缘层通常称为势垒层, 厚度约为 1 nm 左右, 因此是很薄的。按量子力学, 电子具有波动性, 在两个电极之间施加一定电压时, 可以隧穿通过这一禁区。图 12.5-12 示出了一个简单自旋隧道结的结构示意图。E<sub>i</sub> 是



顶部铁磁层,  $E_2$  是底部铁磁层中间夹着一层绝缘层(势垒层)。一般势垒层材料是  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 制作时一般分两个阶段进行沉积。第一阶段先沉积一层薄的金属 Al 膜, 这是因为底部铁磁层是金属, 在金属层上沉积金属层浸润性要远好于在金属层上生长绝缘层。随后为了得到势垒层, 再在反应性氧等离子体中或自然气氛中将 Al 膜氧化成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

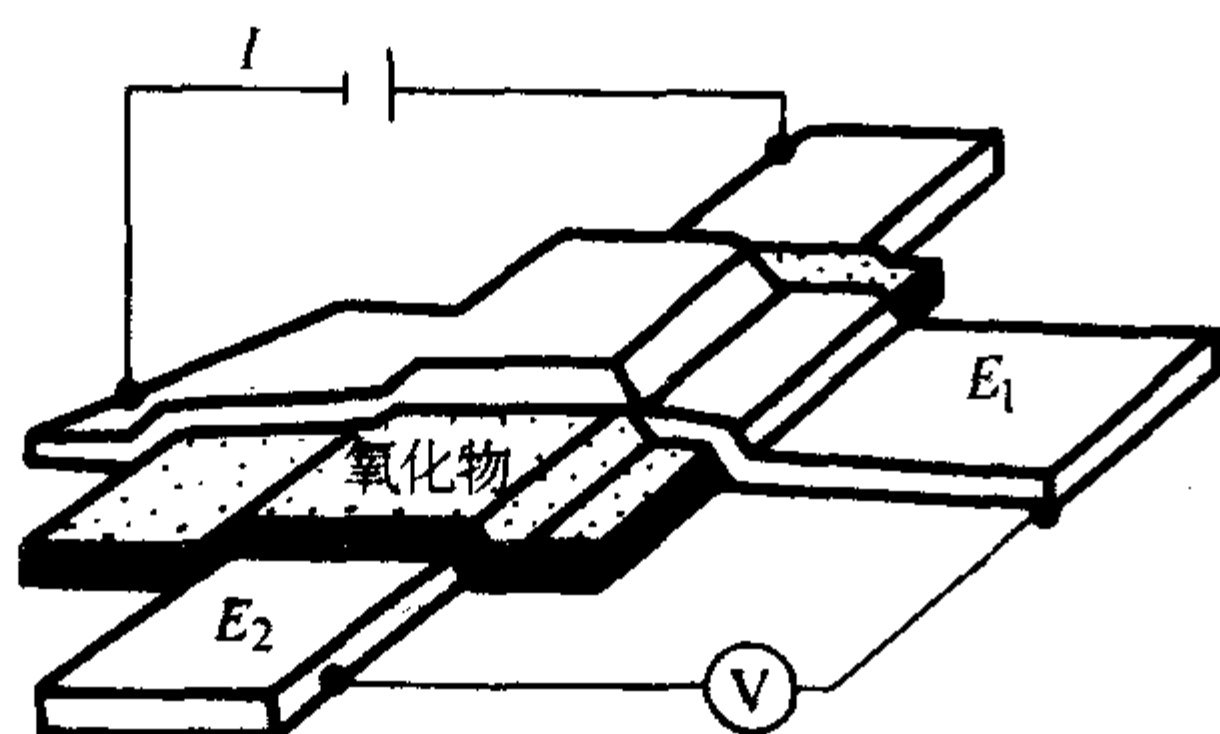


图 12.5-12 自旋隧道结结构的示意图

TMR 的基本原理就是隧穿几率对两个电极中磁化强度相对取向的依赖性。由于铁磁体在费米面处的能态密度是和自旋有关的, 因此隧穿电导也就依赖于自旋。当外加电压足够小使费米面附近的自旋发生隧穿时, 如果不考虑隧穿几率的自旋相关性, 则在自旋隧道结中的隧穿电导  $G$  可以写成

$$G = R^{-1} = \sum_{\sigma} |T|^2 D_{1\sigma}(E_F) D_{2\sigma}(E_F) \quad (12.5-10)$$

$$|T|^2 \propto \exp(-2s\chi) \quad (12.5-11)$$

$$\chi = [8\pi^2 m^* (\phi - E_F)/h^2] \quad (12.5-12)$$

式中,  $R$ 、 $T$ 、 $D_{i\sigma}(E_F)$  分别是第  $i$  个铁磁体自旋为  $\sigma$  能带的结电阻、隧穿几率和费米面处的能态密度; 而  $\phi$ 、 $s$ 、 $\chi$  和  $h$  则是势垒高度和厚度、势垒中的波矢量和普朗克常数。

TMR 被定义如下:

$$\text{TMR} = (R_{\text{AP}} - R_{\text{P}})/R_{\text{P}} \quad (12.5-13)$$

式中,  $R_{\text{P}}$  和  $R_{\text{AP}}$  分别是平行和反平行自旋结构的电阻。如果假定自旋在隧穿期间是保守的(取向不变), 可得出 Julliere 模型

$$\text{TMR} = 2P_1 P_2 / (1 - P_1 P_2) \quad (12.5-14)$$

$P_i$  是铁磁体  $i$  的隧穿电子的自旋极化率, 由下式给出

$$P_i = (D_{i\uparrow} - D_{i\downarrow}) / (D_{i\uparrow} + D_{i\downarrow}) \quad (12.5-15)$$

由于铁磁体的  $P$  值不同, TMR 可以在一个很大的范围内变化。从式 (12.5-14) 可以看到, 如果电极之一的极化率为零, 磁电阻将消失, 而如果两个电极的隧穿电子都是完全极化的 ( $P_1 = P_2 = 1$ ), 则 TMR 效应变为无限大。表 12.5-1 列出了一些磁性材料的自旋极化率。表中右边最后几种材料属于半金属材料, 它们的能带结构中, 少数自旋(向下自旋)能带有一能隙, 因而自旋极化率的理论预期值  $P = 1$ 。在 Ni-Fe 合金中, 隧穿电子的自旋极化率似乎是近似正比于电极的磁矩  $\mu$ 。

表 12.5-1 一些磁性材料的自旋极化率

| 磁性材料                              | 自旋极化率        | 磁性材料                           | 自旋极化率    |
|-----------------------------------|--------------|--------------------------------|----------|
| Fe                                | +0.44        | NiMnSb                         | 1, +0.58 |
| Co                                | +0.35        | PtMnSb                         | 1        |
| Ni                                | +0.23        | CrO <sub>2</sub>               | 1        |
| Ni <sub>80</sub> Fe <sub>20</sub> | +0.25, +0.45 | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 1        |
| Fe <sub>30</sub> Co <sub>70</sub> | +0.53        | (La, Sr)MnO <sub>3</sub>       | 1        |

Moodera 和 Kinder 等利用矫顽力不同的铁磁材料 CoFe 和 Co 作为铁磁层制作了隧道结。图 12.5-13 比较了室温下测得的 Co 膜、CoFe 膜和 CoFe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Co 隧道结的磁电阻曲线。可

以看到, Co 膜显示的是各向异性磁电阻 (AMR); 从 Co 膜和 CoFe 膜的曲线上两个峰值之间的距离大致可以估计出矫顽力, 显然两种薄膜的矫顽力是不同的。由于 AMR 并不大, 对隧道结的磁电阻效应几乎没有贡献。该图清楚地说明两个铁磁层和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  绝缘层组成隧道结后, 磁电阻效应并不等于两个铁磁层磁电阻效应的简单叠加。

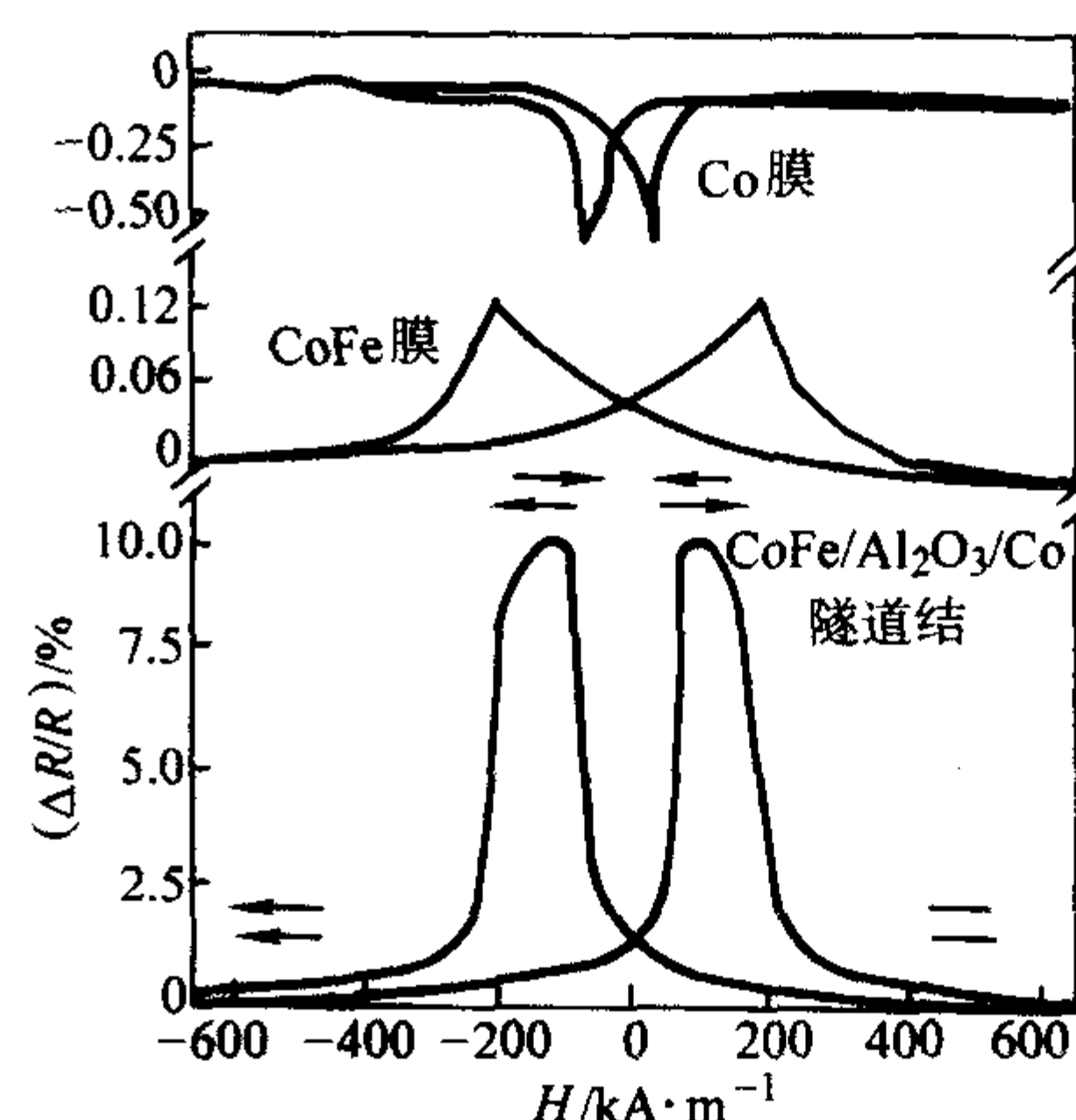


图 12.5-13 Co 膜、CoFe 膜和 CoFe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Co 隧道结的磁电阻效应比较

大多数对自旋隧道结的研究都采用两个铁磁层的结构, 它们用矫顽力不同的铁磁材料作成。其中一个电极经常采用 Co, 其好处是可以得到较高的磁电阻效应, 这是因为 Co 是强铁磁体, 按能带结构, 其中的空穴仅存在于少数自旋子能带中。Moodera 等人利用 Co 层作为电极之一制作隧道结, 在室温和 77 K 时的磁电阻可分别达到 20% 和 70%。在中等大小的磁场作用下, 隧道结的两个铁磁层的磁矩大致呈反平行分布。然而, 如果像自旋阀 GMR 结构那样, 采用一个铁磁层带有一个反铁磁层的结构对交换偏置是有利的, 可以改进对磁性层磁取向的控制。例如, 一种自旋阀型结构为 Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> (5 nm) / Ir<sub>23</sub>Mn<sub>77</sub> (12 nm) / CoFe (3 nm) /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / CoFe (5 nm) / Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> (15 nm), 其中 IrMn 层是反铁磁层, NiFe 底层被利用来生长 IrMn 层, 以保证有较好的晶体质量。注意磁性双层 NiFe 和 CoFe 有着不同的厚度, 使两个铁磁层具有不同的矫顽力, 以增强 TMR。这种结构的磁滞回线呈矩形, 室温时的 TMR 值高达 36%。

隧道结的结电阻依赖于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  势垒层的厚度。对于 Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /CoFe 隧道结, Yuasa 等曾报道, 当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  势垒层的厚度从 1 nm 变到 3 nm 时, 结电阻  $R$  几乎线性地从  $10^2$  变到  $10^9 \Omega$  ( $\mu\text{m}$ )<sup>2</sup>。

磁性隧道结的磁电阻依赖于温度, 一般随温度的升高而减小。主要原因是由于电极的表面磁化强度随温度升高而减小的缘故, 而表面磁化强度随温度的变化可能与自旋波的激发有关。

### 3 材料和应用

在硬盘记录技术中信息是存储在磁性薄膜的磁化区域中的, 这些区域的过渡区称为“磁位”。当磁盘在磁头下方转动时, 通过探测区周围的杂散磁场而检测到这些磁位。磁头实际上就是探测磁场的传感器, 由读、写磁头组合而成。随着记录密度的提高, 每个信息位在记录媒体上所占面积便随着相应减小, 这是就要求磁头的尺寸也要相应减小。自从将巨磁电阻材料应用到磁记录读出磁头后, 单位面积的磁位数(面密度)在最近 10 年来, 以年均大于 100% 的复式增长率增加。磁电阻磁头在使用中对外磁场的响应必须是高度可重复和无磁滞的。1997 年, 美国 IBM 公司推出了基于自旋阀



结构的 GMR 读出磁头。其自由层的初始磁化方向是由形状各向异性场、被钉扎层的静磁耦合场和读出电流感生的自偏置场的矢量和决定的,而被钉扎层的磁化方向是由反铁磁层决定的。记录位的杂散磁场作用在自旋阀的薄膜上使得两个磁层的磁化方向夹角发生改变而造成电阻的变化,并通过传感电流转化为电压变化,记录数据便可读出。因为 GMR 效应和两个铁磁层磁化方向之间的夹角的余弦有关,而且磁电阻值又大,所以这种磁头可以测量很小的磁场变化,比起各向异性磁电阻磁头,能够测到更小的磁记录位,从而加快了磁记录面密度的迅速增长。

图 12.5-14 比较了 GMR 磁头和 AMR (各向异性磁电阻) 磁头的性能,即使是双层结构 GMR 也已经强于 AMR 磁头,况且, GMR 磁头还具有较高灵敏度和较好的信噪比。

图 12.5-15 示出了应用于各种 GMR 读出磁头、存储器、磁传感器的三明治结构工作原理示意图。图 12.5-15a 就是前面讨论过的自旋阀,依靠交换偏置层的钉扎作用,底部磁性层的磁矩固定取向,然后选择适当外场使两个磁性层的磁化强度保持反平行状态,再改变磁场大小,从磁化强度的反平行状态变成平行状态,以获得较大的磁电阻。在图 12.5-15b 中用做传感器时,自由层的易磁化轴平行于参考层(或被钉扎层)。图 12.5-15c 则是在用做传感器时,自由层的易磁化轴

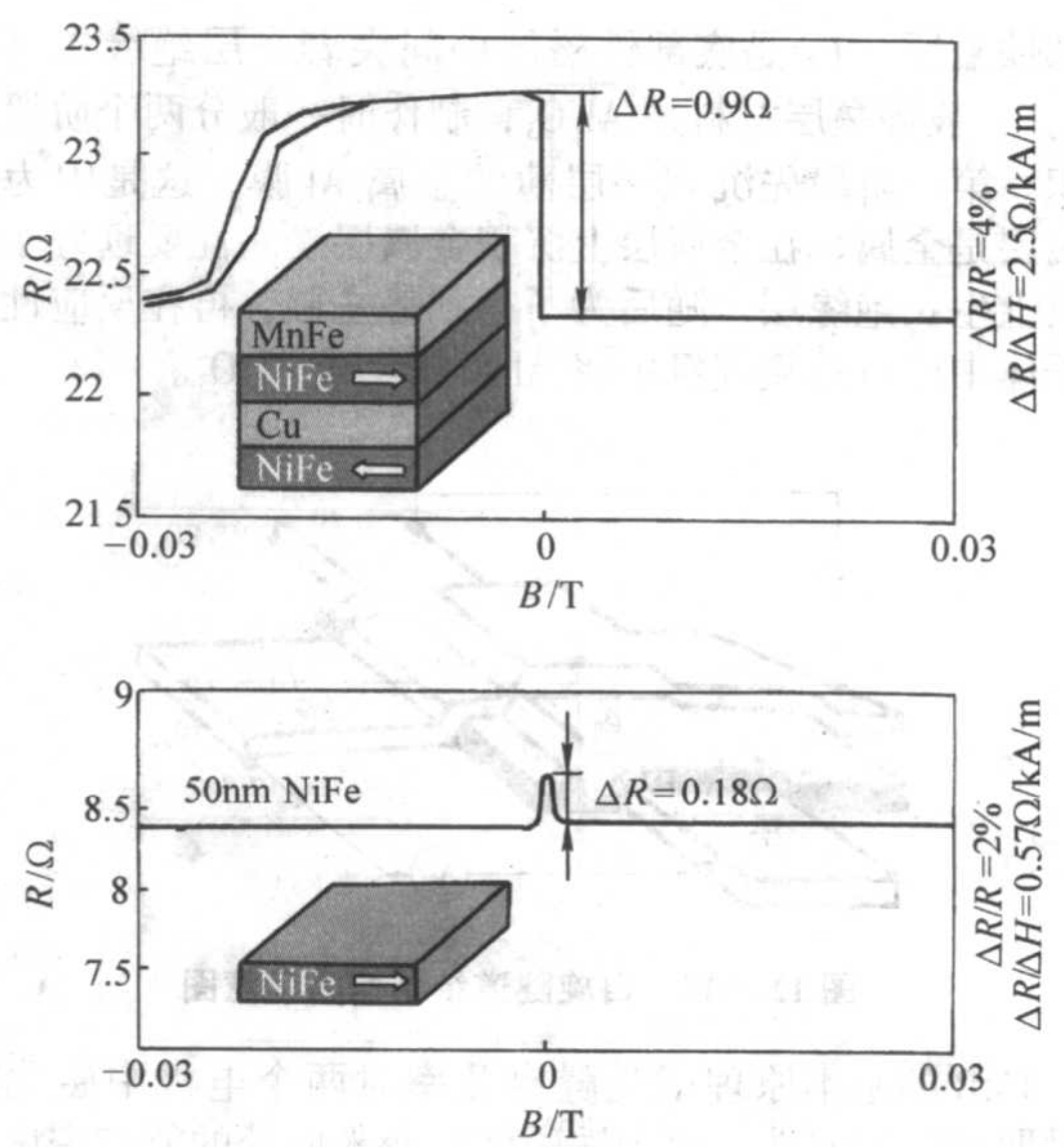


图 12.5-14 基于 GMR 和 AMR 效应的磁场传感器的性能比较 则是在膜面内垂直于参考层的磁化强度。

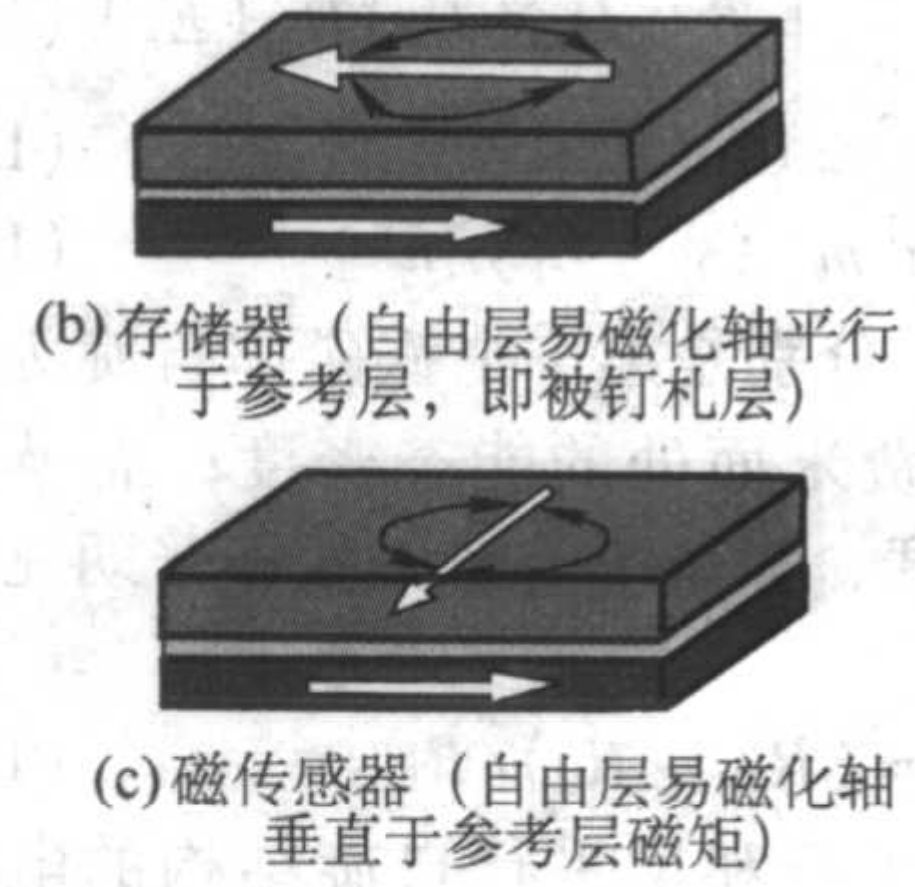
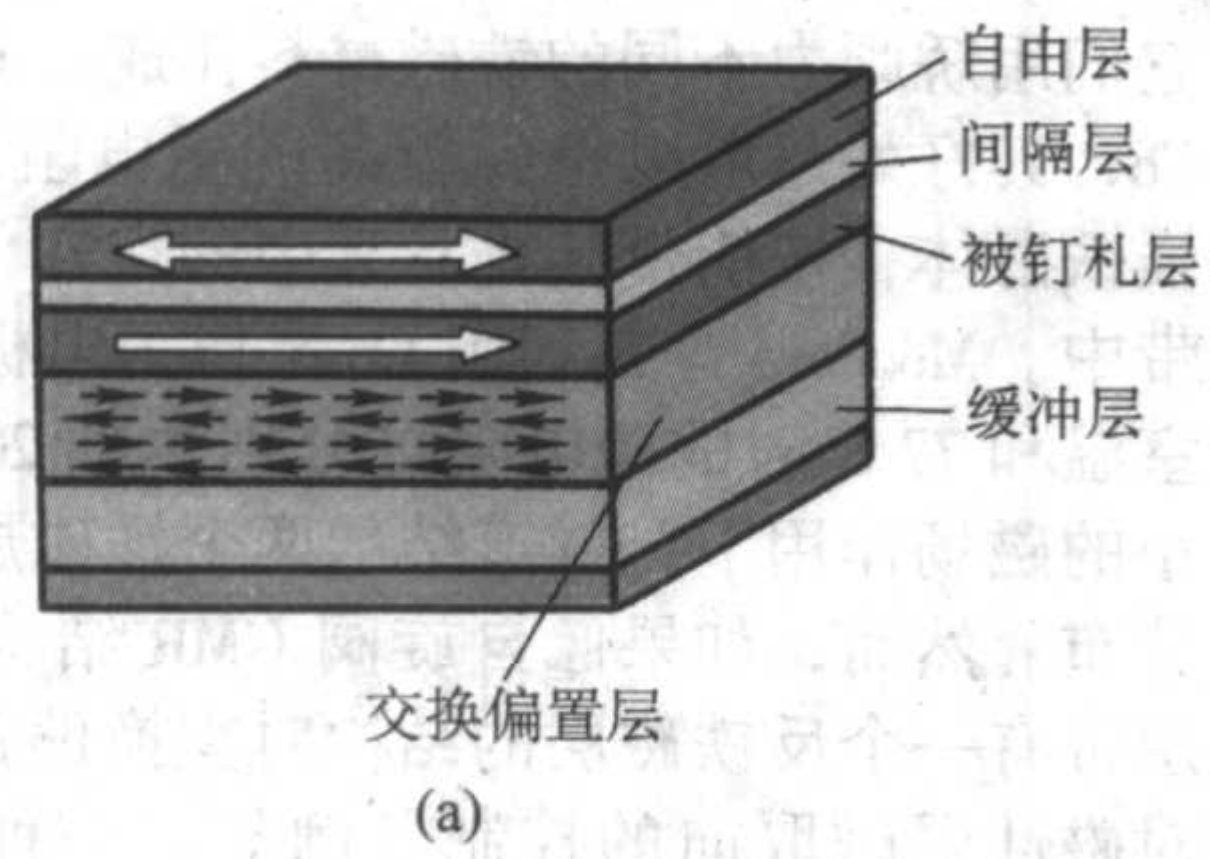


图 12.5-15 应用于各种 (a) GMR 读出磁头、(b) 存储器、(c) 磁传感器的三明治结构

磁性随机存取存储器,简称 MRAM,是利用磁性多层膜进行数据存储,并用 GMR 磁头读出存储信息的非易失性随机存储器。目前,存储单元主要有:自旋阀、赝自旋阀和磁性隧道结三种结构。赝自旋阀指的是由铁磁层/非磁性层/铁磁层构成的三明治结构,两个铁磁层的矫顽力不同。磁性隧道结简称 MTJ,磁电阻较大,可达 20% ~ 40%,同时,在设

计上具有优势,由于电流只流过一个 MTJ 单元,该单元可以做得很小,有利于提高集成密度。目前 GMR 和 MTJ 都在发展中。表 12.5-2 中比较了各种存储器的性能。其中,FRAM 是铁电存储器,DRAM 是动态存储器。可以看到,自旋阀 MRAM 和赝自旋阀 MRAM 具有很多优点。

表 12.5-2 各种存储器性能比较

| 性能                   | 赝自旋阀 MRAM   | 自旋阀 MRAM    | EEPROM           | Flash EEPROM     | FRAM        | DRAM    |
|----------------------|-------------|-------------|------------------|------------------|-------------|---------|
| 非易失性                 | 是           | 是           | 是                | 是                | 是           | 不       |
| 读出非破坏性               | 是           | 是           | 是                | 是                | 不           | 不       |
| 写/读次数                | $> 10^{15}$ | $> 10^{15}$ | $10^4 \sim 10^5$ | $10^5 \sim 10^6$ | $< 10^{13}$ | 无限制     |
| 单元尺寸 ( $\lambda^2$ ) | 12 ~ 21     | 120 ~ 200   | 30 ~ 80          | 4 ~ 10           | —           | 8 ~ 12  |
| 读取时间/ns              | 75 ~ 150    | 15 ~ 25     | 60 ~ 150         | 20 ~ 100         | 50 ~ 150    | 30 ~ 70 |
| 写存时间/ns              | 25 ~ 100    | 15 ~ 25     | $10^6 \sim 10^7$ | $10^4 \sim 10^5$ | 50 ~ 100    | 30 ~ 70 |
| 写入电压/V               | 1.8 ~ 5     | 1.8 ~ 5     | 12 ~ 18          | 10 ~ 12          | 3.3 ~ 5     | 1.8 ~ 5 |
| 写入能量/nJ              | 1 ~ 5       | 0.5 ~ 1     | $10^3 \sim 10^4$ | $10^2 \sim 10^3$ | 0.1 ~ 1     | DRAM    |
| 抗辐射                  | 是           | 是           | 不                | 不                | —           | 不       |



## 4 磁性颗粒膜的巨磁电阻效应

### 4.1 自旋相关散射

颗粒膜是指微细颗粒弥散地镶嵌于与其不可固溶的薄膜基体中所构成的复合材料，属于非均匀颗粒复合系统。对于由两相组成的颗粒膜，在成分上可以有很多的组合。表12.5-3中举出了一些例子都可基本上满足两相互不可溶的条件，都能用溅射、蒸发等手段制备成颗粒膜。由此看出，颗粒膜是一个大家族，包含着丰富的研究内涵。在这里，要深入讨论的是磁性颗粒膜，一般指的是由微细的金属磁性颗粒与其互不固溶的金属或绝缘体基体所组成的系统，如Co/Ag、Co/Cu、Fe/SiO<sub>2</sub>、Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等，它们和上面讨论的磁性多层膜一样，也可以显示出明显的巨磁电阻效应。

表 12.5-3 两相颗粒膜举实例

|     | 金属   | 半导体                  | 绝缘体   | 超导体   |
|-----|--|----------------------|---|-------|
| 金属  | Fe-Cu, Co-Ag   | Ge-Al                | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe<br>SiO <sub>2</sub> -Ni  |       |
| 半导体 | GaMn-GaAs<br>Pb-Ge   | GaAs-AlGaAs          | SiO <sub>2</sub> -Ge  | Bi-Ge |
| 绝缘体 | Au-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                            | CdS-SiO <sub>2</sub> | MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>  | Bi-Kr |
| 超导体 | Co-Bi<br>YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> -Ag |                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Bi<br>YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> -<br>(LaSr)MnO <sub>3</sub> |       |

颗粒膜的物理性质除了与成分有关外，还与颗粒膜的微结构，诸如颗粒尺寸、形态、颗粒相所占的体积分数和界面特性等密切相关。控制组成比例与制备工艺可以获得纳米尺寸的颗粒，从而出现量子限域效应。此外，颗粒膜中丰富的界面对电子输运性质、光学性质、磁学性质等有着明显的影响，因此使人们有可能对颗粒膜的物理、化学性质进行人工剪裁，使其成为新型的、有潜在应用背景的人工功能材料。

对于A、B二组元的薄膜而言，当A组成的体积分数远比B小时，A将以微细颗粒的形式镶嵌于B的基体薄膜中，反之亦然。当A、B组元的体积分数相近时， $p = p_c \sim 0.5$ ，两者在结构上可以形成网络状的迷宫图形，通常在该组成区域会产生反常的电性、光性、磁性等现象。 $p_c$ 称为逾渗阈值(percolation threshold)。目前人们的研究工作大多集中于纳米微粒( $p < p_c$ )与 $p \sim p_c$ 的逾渗阈值附近。

自从20世纪90年代初，由钱嘉陵和Berkowitz等分别领导的科研组发现了Co/Cu和Co/Ag颗粒膜的巨磁电阻效应以来，颗粒膜的输运性质的研究已经引起了人们的广泛关注。

从输运性质上说，磁性颗粒膜与磁性多层膜在原则上是非常相似的。自旋向上和自旋向下的传导电子在输运过程中，遇到磁化矢量取向一定的磁性颗粒时，在颗粒与基体的界面处同样会受到自旋相关散射。从简单的物理图像，很容易理解这一点。一般情况下，不同磁性单畴颗粒的磁化矢量在退磁状态时各自沿着自己的磁晶各向异性决定的易磁化方向上，是混乱分布的，因而自旋向上和自旋向下的传导电子

平均来说受到的散射程度是相同的，各自对总电阻的贡献是相同的；将磁场施加到颗粒膜上后，随着磁场的增强，各颗粒的磁化矢量通过转动过程，逐步转向外加磁场方向，最后成平行排列，这时自旋向上的传导电子所受到的散射小，很容易穿过颗粒，而自旋向下的的传导电子在界面处散射大。这样，和存在层间耦合的磁性多层膜情况类似，也会显示巨磁电阻效应。不同的是，磁性多层膜零场下的初始状态总是力图作成使相邻磁性层的磁矩成反平行排列，以得到最大的磁电阻。

桑海等利用透射电子显微镜原位观察了Co<sub>22</sub>Ag<sub>78</sub>颗粒膜在不同退火温度下颗粒的生长过程，如图12.5-16所示。杜剑华等利用高分辨电镜研究了Co<sub>22</sub>Ag<sub>78</sub>颗粒膜中的微结构和巨磁电阻效应的关系。系统的实验研究表明，磁性Co颗粒直径在10~15 nm时有最大的磁电阻，大致对应于500 K×0.5 h退火后薄膜的性能。随着退火温度的提高，颗粒尺寸和形态发生变化。退火温度低于500 K，颗粒尺寸变化不大，但可通过界面原子的扩散，导致Co、Ag原子从原先制备态时的亚稳混合态到两相进一步分离，改善界面粗糙度，提高磁电阻。但退火温度大于500 K时，晶粒粗化明显。铁磁共振实验证实，Co颗粒有球状变成平行膜面的片状，因此，测量时决定巨磁电阻和自旋相关散射将由接近于CPP(电流垂直于膜面)变成CIP(电流平行于膜面)机制，从而导致词典组的迅速减小。高分辨电镜图像表明，颗粒膜在制备态时实际上已经产生相分离，但两相的分离并不完全，在Co、Ag相界面处存在着两种原子的混合无序区，界面不清晰，磁电阻小，500 K退火以后，界面变得清晰了，相界变薄，界面共格性变好，大量晶粒显示[110]择优取向，磁电阻增大(MR约为14%)。显然，控制微结构对提高颗粒膜的磁电阻非常重要。

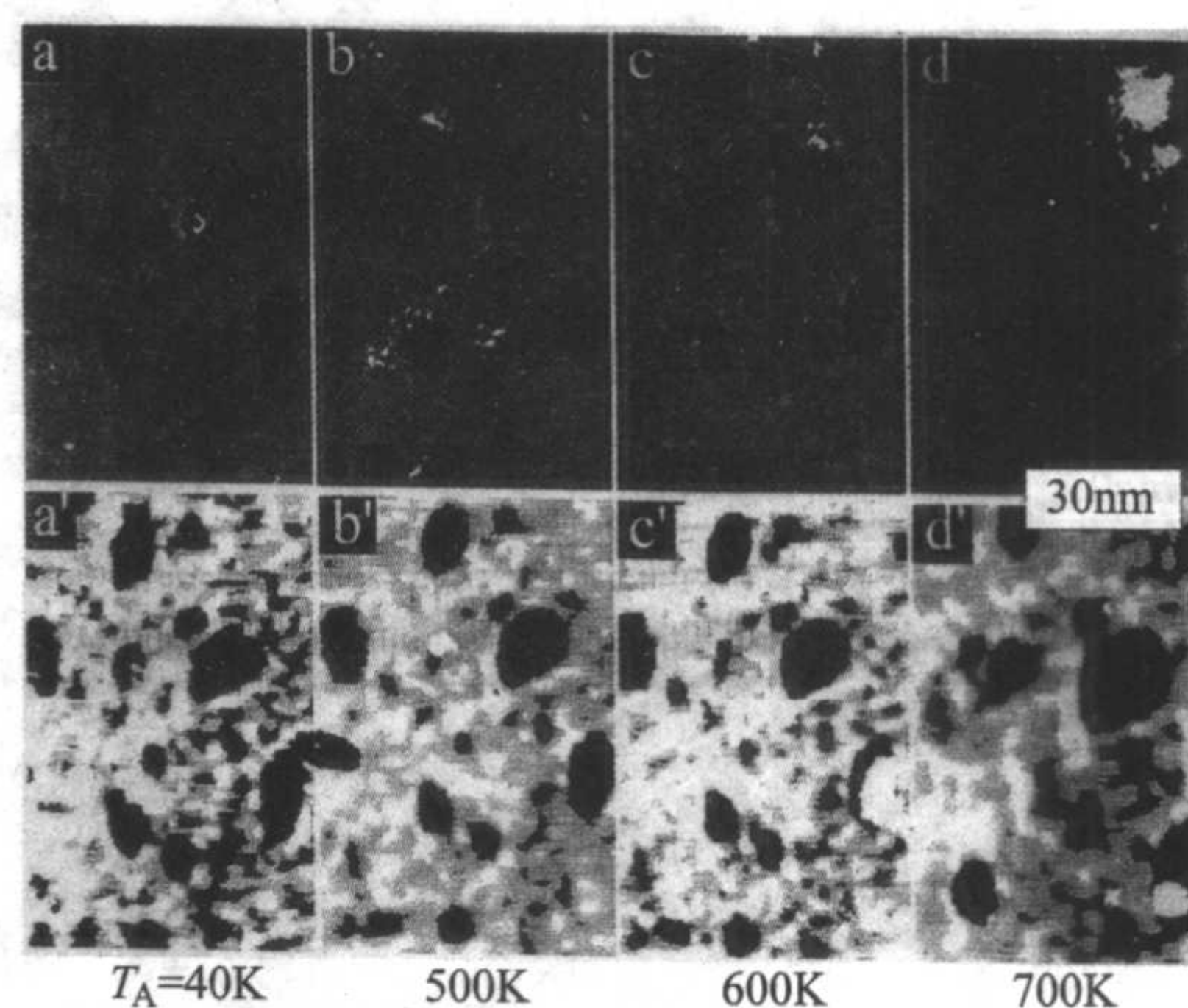


图 12.5-16 Co-Ag 颗粒膜退火期间颗粒生长电镜原位观察

图12.5-17示出了利用离子束溅射法制得的制备态颗粒膜Fe<sub>45.51</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>54.49</sub>的霍尔电阻率 $\rho_{xy}$ 随磁场的变化，插图是该样品的磁滞回线，磁场垂直于膜面施加。样品中Fe颗粒直径约1 nm左右，它们弥散地分布在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基体中。室温时测得的饱和霍尔电阻率 $\rho_{xy}$ 约为12.5  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ，饱和磁化场是1.3 T。电阻率-温度曲线表明，这种巨霍尔效应的产生可能来自渗逾转变。该颗粒膜具有良好的热稳定性，在300℃以下退火时，霍尔电阻率基本不变。



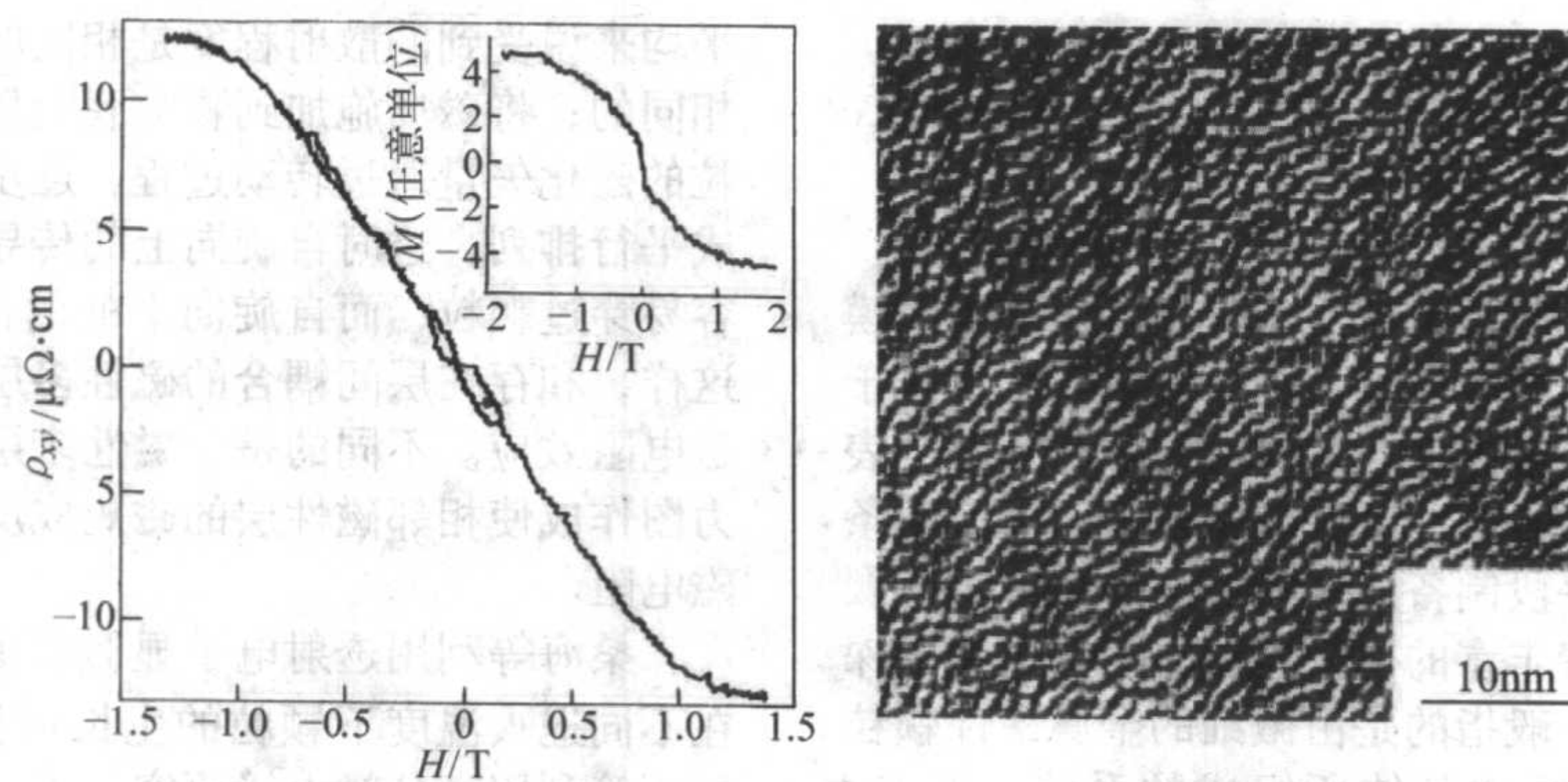


图 12.5-17 制备态纳米颗粒膜  $\text{Fe}_{45.51}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{54.49}$  的霍尔电阻率随磁场的变化及其 TEM 明场像

编写：张世远（南京大学）

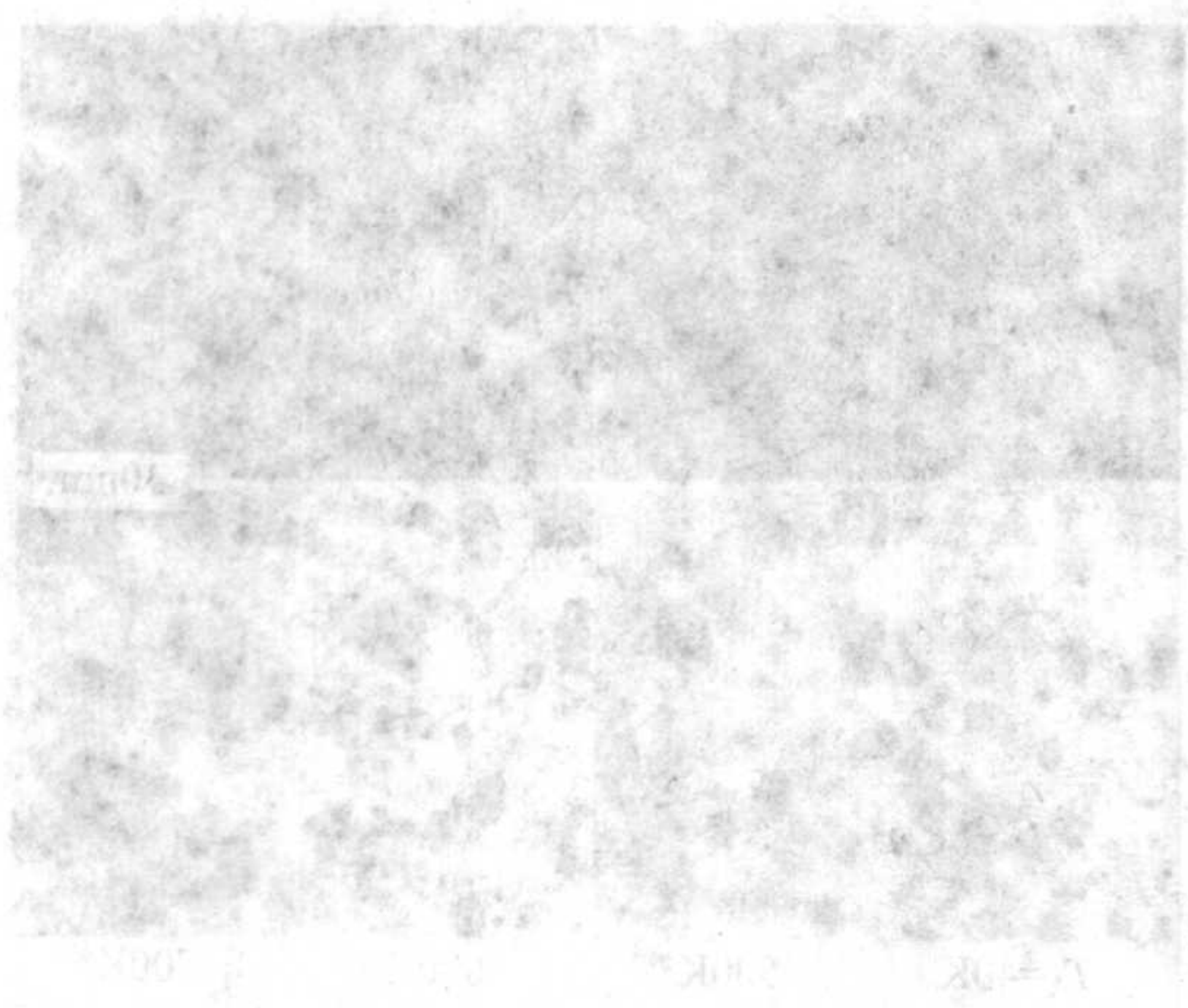


图 12.5-18 制备态纳米颗粒膜  $\text{Fe}_{45.51}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{54.49}$  的 TEM 明场像

制备态纳米颗粒膜  $\text{Fe}_{45.51}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{54.49}$  的 TEM 明场像。图中显示了纳米颗粒的分布和形貌。颗粒呈现出典型的纳米尺度，且分布较为均匀。背景为氧化铝衬底，颗粒的对比度较高，易于识别。

制备态纳米颗粒膜  $\text{Fe}_{45.51}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{54.49}$  的 TEM 明场像。图中显示了纳米颗粒的分布和形貌。颗粒呈现出典型的纳米尺度，且分布较为均匀。背景为氧化铝衬底，颗粒的对比度较高，易于识别。

制备态纳米颗粒膜  $\text{Fe}_{45.51}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{54.49}$  的 TEM 明场像。图中显示了纳米颗粒的分布和形貌。颗粒呈现出典型的纳米尺度，且分布较为均匀。背景为氧化铝衬底，颗粒的对比度较高，易于识别。

制备态纳米颗粒膜  $\text{Fe}_{45.51}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{54.49}$  的 TEM 明场像。图中显示了纳米颗粒的分布和形貌。颗粒呈现出典型的纳米尺度，且分布较为均匀。背景为氧化铝衬底，颗粒的对比度较高，易于识别。

制备态纳米颗粒膜  $\text{Fe}_{45.51}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{54.49}$  的 TEM 明场像。图中显示了纳米颗粒的分布和形貌。颗粒呈现出典型的纳米尺度，且分布较为均匀。背景为氧化铝衬底，颗粒的对比度较高，易于识别。



## 第6章 庞磁电阻材料

磁性氧化物作为材料科学领域中的一个庞大家族, 由于包含了极其丰富的物理及化学效应而备受科学界的广泛关注。特别是自 1994 年发现了掺杂钙钛矿型锰氧化物  $R_{1-x}A_xBO_3$  (式中 R 为三价稀土离子, A 离子一般为二价碱土金属离子, 如  $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$  等, 但也可以是一价的碱金属离子, 如  $K^+$ 、 $Na^+$  等, B 离子为 Mn 离子) 的薄膜具有庞磁电阻效应 (Colossal Magnetoresistance, CMR) 以来, 其所包含的深刻的物理内涵 (如金属-绝缘体相变所涉及的强关联效应) 及其在磁记录、磁传感器方面潜在的应用前景而重新燃起了人们对这类在 20 世纪 50 年代就已经被发现的磁性化合物的强烈兴趣, 从而在全世界掀起了对这类化合物的结构、磁性和磁输运性质的研究热潮。

实际上, 对于这些钙钛矿锰氧化物的研究要追溯到 20 世纪 50 年代 Jonker 和 Van Santen 等的开创性工作。他们对掺有二价碱土金属 Ca、Sr、Ba 离子的  $LaMnO_3$  系列的磁性和电性进行了研究, 发现了掺杂导致的低温下的反铁磁-铁磁、绝缘体-金属导电性质转变的现象。Zener 明确指出参与该类化合物导电的载流子为  $Mn^{3+}$  离子的 3d 壳层中  $e_g$  电子, 并提出用双交换 (double exchange) 模型来定性解释这种磁性和电性的转变现象, 从而开创了一类自旋相关输运机理的研究。其后, 在 50 年代中期, Anderson 和 de Gennes 等分别从量子力学观点出发对双交换相互作用进行了详细的计算。与此同时, Goodenough 提出了 Mn 的 d 电子和 O 中的 p 电子杂化的半共价键耦合理论, 定性地解释了磁有序、晶体结构与导电性之间的关系。在这一阶段, 由于实验条件的限制, 当时所有观察到的实验结果都能用以上的理论进行解释, 也许正是由于理论上的成功, 使得在随后的年代里对锰氧化物的研究进展变得缓慢起来。1970 年 Searl 和 Wang 报道, 在  $(La, Pb)MnO_3$  材料中观测到了高达 20% 的磁电阻效应, 这一数值比之传统上由 Fe-Ni 合金显示的各向异性磁电阻效应要高出一个数量级, 但是, 当时这一结果并未引起人们足够的重视。

20 世纪 90 年代重新兴起的对钙钛矿锰氧化物的研究热潮开始于 1989 年。当时, Kusters 等在  $Nd_{0.5}Pb_{0.5}MnO_3$  单晶的居里温度附近观察到高达 50% 的磁电阻效应, 这一现象开始引起了物理学界的普遍关注。随后, Helmolt 等在  $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3$  薄膜中, 在 5 T 的磁场下观测到 60% 的室温磁电阻, 远远超过了磁性多层膜、颗粒膜等材料的巨磁电阻 (GMR), 使得人们对这类材料的研究兴趣更为增强。1994 年, Jin 等在  $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$  薄膜中在 6 T 磁场下观察到  $\Delta R/R_0$  为 99.9% 的庞磁电阻效应, 其  $\Delta R/R_H$  值可达 127 000%。这一数值如此之大, 为了和磁性多层膜、颗粒膜等材料的巨磁电阻进行区分, 被命名为庞磁电阻效应 (CMR)。随后, 人们相继在多晶钙钛矿锰氧化物中也发现了数值很大的庞磁电阻。随着研究工作的进一步深入, 该类化合物的物理性质也被一一揭示出来。Asamitsu 等在  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  单晶样品中观测到外磁场导致结构相变, 即加上外磁场后, 样品由正交结构 (低温相) 转变为菱面体结构 (高温相)。Radaelli 等利用同步辐射的 X 射线衍射发现了  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  系列在居里温度附近的晶格热膨胀, 发现在磁相变点附近, 晶格常数有一个小的跳跃性改变。在  $(Nd_{1-y}Sm_y)_{1/2}Sr_{1/2}MnO_3$  ( $0.5 \leq y \leq 0.95$ )

单晶体中, Kuwahara 等观测到巨磁致伸缩。这些事实都反映了钙钛矿锰氧化物中存在着磁性和晶格的强烈耦合。在晶格效应研究方面, Hwang 和 Fontcuberta 等发现 A 位平均离子半径减少导致居里温度明显下降, 而电阻率和最大磁电阻则增大。等静压研究发现, 外加压力引起居里温度升高, 电阻率下降。在反铁磁、自旋玻璃态样品的研究中, 发现磁场诱导反铁磁-铁磁、自旋玻璃态-铁磁态的相变以及电荷有序态崩裂的现象。实验中也发现了存在于该类化合物中的 Jahn-Teller 效应。

最初的工作基本上集中于对掺杂量为  $x = 0.3$  材料的研究, 因为在这一掺杂浓度下材料的居里温度最高。然而, 更近的工作已逐渐转向其他掺杂范围, 如  $x < 0.2$  或  $x > 0.5$ , 对于位于这些成分范围材料的研究有利于对不同磁性态之间的竞争进行更好的分析。在一些带宽比  $LaSrMnO$  系窄的锰氧化物中, 由于双交换作用和其他的不稳定性, 如反铁磁超交换、轨道有序、电荷有序以及轨道-晶格 Jahn-Teller 型轨道-晶格相互作用之间的竞争会出现一些既复杂又饶有兴趣的特征。在当  $x$  约为 0.5 时, 甚至会出现电荷/轨道/自旋有序。外加磁场可以造成材料内部从电荷/轨道有序态到铁磁金属态的相变。而其他一些外界因数, 如将  $Cr^{3+}$  离子注入到 Mn 座上, 利用电流注入、光辐照或 X 射线辐照都可以促使这样的相变发生。这样一些物理现象的发现对于精密控制钙钛矿锰氧化物中的磁性和电子状态以及实现其潜在的应用价值显然具有重要的意义。

一般而言, 如果将双交换作用 (包括考虑电子-声子相互作用) 引起的磁电阻效应称为本征磁电阻效应的话, 那么在锰氧化物中还存在由材料内部的晶界和相界等非均匀界面造成的磁电阻效应。这些效应统称非本征磁电阻效应。非本征磁电阻效应的最大特点是在较低的磁场下就可以获得较大的磁电阻值。按 Ziese 等的观点, 非本征磁电阻效应主要来自自旋相关散射、自旋极化隧穿和自旋的畴壁散射。由于非本征磁电阻效应都涉及电子的自旋散射, 一般说来, 自旋极化率越高, 由此导致的非本征磁电阻效应就越大。这样, 研究非本征磁电阻效应有助于了解电子的自旋极化率和电子在颗粒边界的输运, 而且在实际应用上由于只需较低的磁场就可以获得较大的磁电阻效应, 从而使得这种非本征磁电阻效应的研究在实验和理论上都成为一个热点。在理论上, Hwang 等提出了基于电子通过铁磁颗粒绝缘层的自旋极化隧穿模型。邢定钰等计算了通过晶界层中局域自旋的集体激发导致的晶粒间的非弹性隧穿和电子自旋极化的改变对低场下, 磁电阻随温度上升而快速下降共同起作用。这样的理论模型很多, 这里不再一一列举。

除了上面所说的钙钛矿材料的磁电阻效应外, 还有一大类半金属氧化物材料, 比如  $CrO_2$ 、 $Fe_3O_4$ 、 $SrRuO_3$ 、 $Sr_2FeMoO_6$ 、 $Ti_2Mn_2O_7$  等材料的磁电阻效应也引起了人们的注意。其中,  $Fe_3O_4$  在所有半金属材料中具有最高的居里温度 (858 K), 因而引起人们更多的注意。

### 1 钙钛矿锰氧化物的庞磁电阻效应

#### 1.1 晶体结构和磁结构

理想的  $ABO_3$  型 (A 为稀土或碱土金属离子、B 为 Mn 离



子) 钙钛矿具有空间群为  $Pm\bar{3}m$  的立方结构, 如以稀土离子 A 作为立方晶格的顶点, 则 B 离子和 O 离子分别处在体心和面心的位置, 六个  $O^{2-}$  离子组成八面体,  $Mn^{3+}$  则占据氧八面体的空位, 构成  $MnO_6$  八面体, 如图 12.6-1 所示。

$ABO_3$  型正交对称性可具有两种类型: 一种是 O-orthorhombic ( $a < c/\sqrt{2}$ ,  $b$ ); 另一种称为 O'-orthorhombic ( $c/\sqrt{2} < a$ ,  $b$ )。LaMnO<sub>3</sub> 属于后一种。

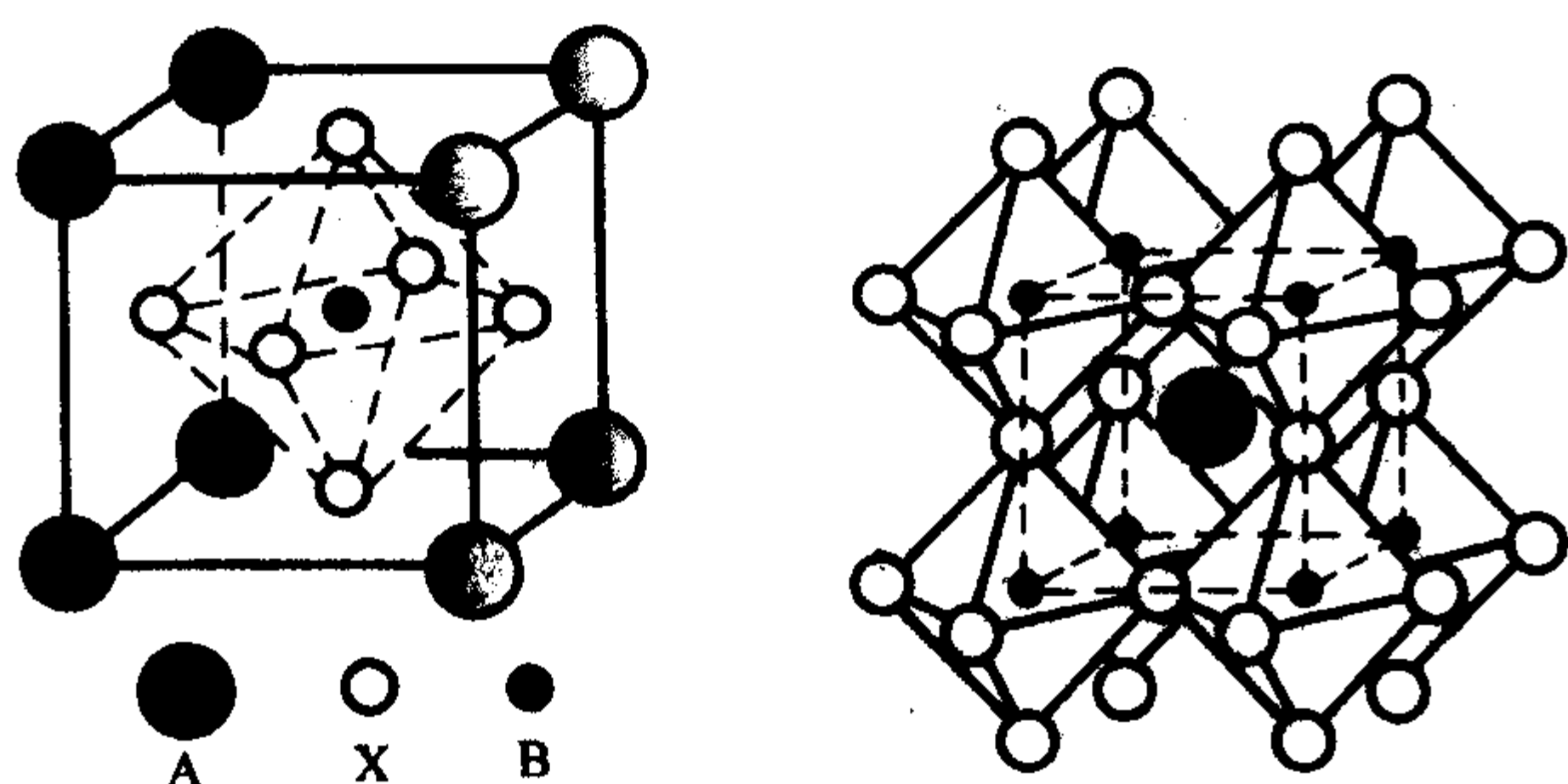


图 12.6-1 理想的  $ABO_3$  钙钛矿结构, 其中 X 代表 O 离子

图 12.6-2 (上图) 示出了 Mn 离子的 3d 能级示意图。在自由离子态, Mn 的 5 个 3d 电子轨道态具有相同的能量, 即它们是五重简并的。如果钙钛矿晶格是理想的立方结构, Mn 离子位于由其周围的六个氧离子构筑的  $MnO_6$  八面体中心。这六个氧离子会对 Mn 离子产生具有立方对称的晶体电场。按量子力学, 在该晶体电场作用下, 描述电子运动状态的本征波函数将是球谐函数  $Y_l^m$  的线性组合, 共有 5 个新的

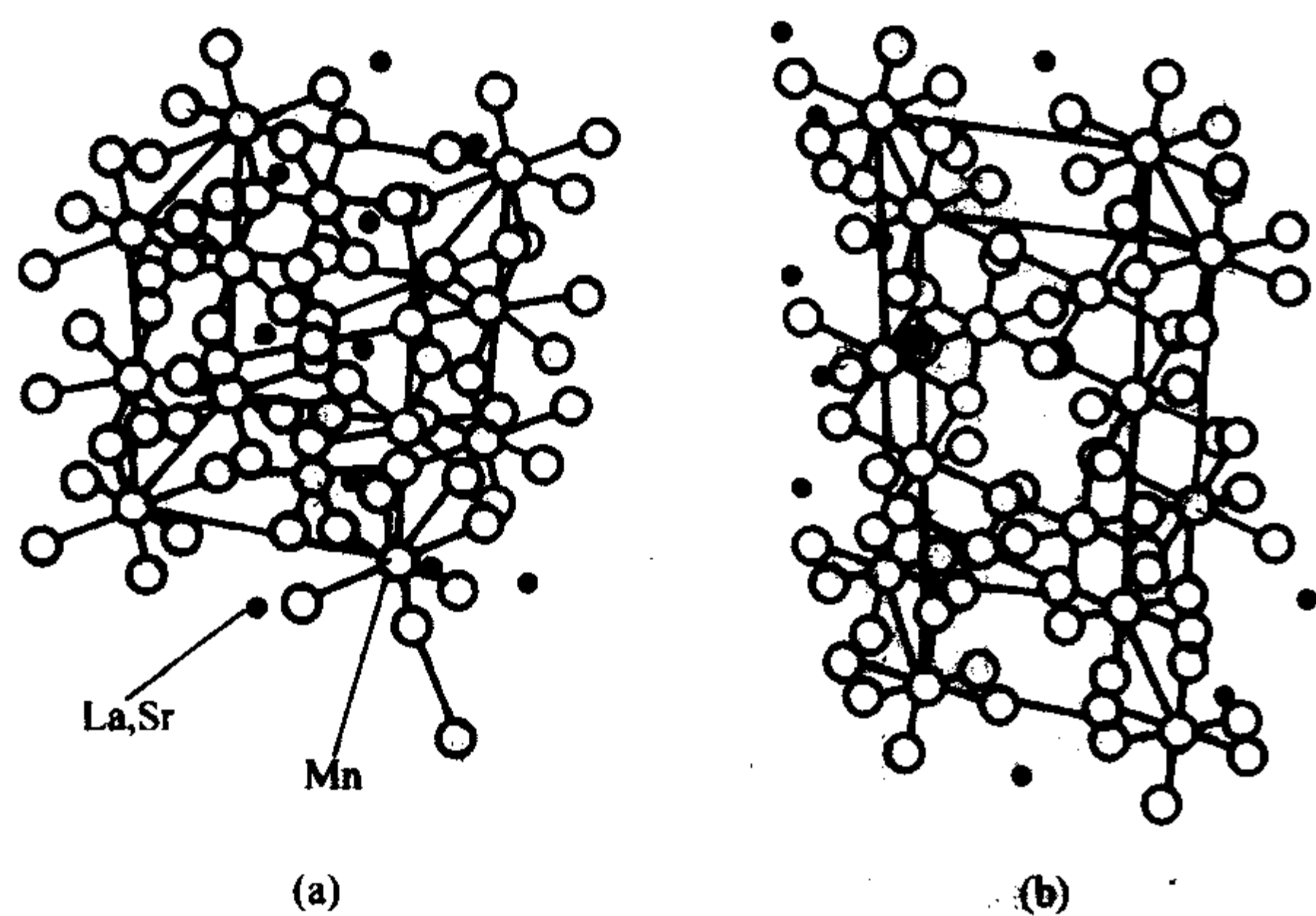
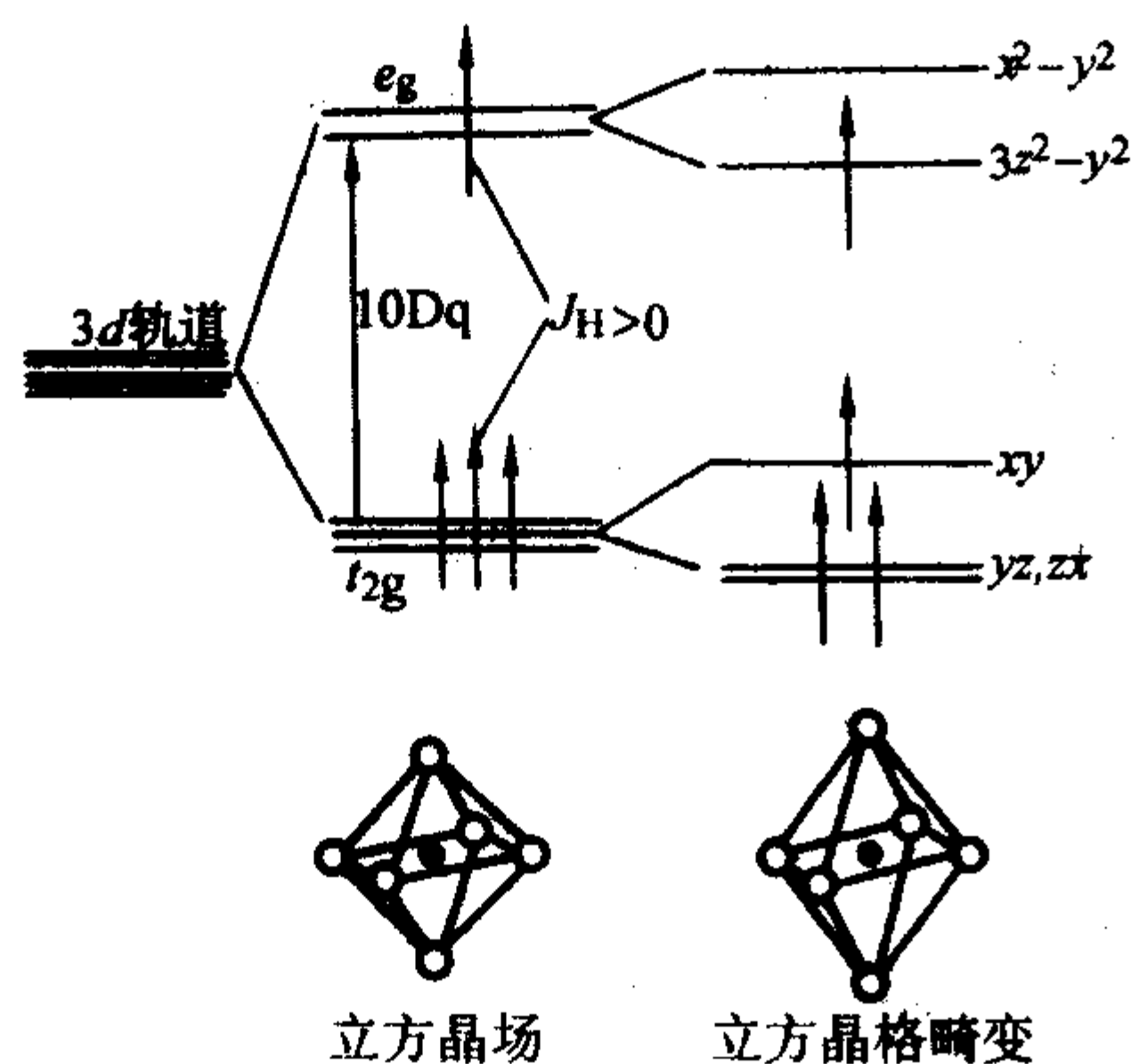


图 12.6-2 立方晶场和 Jahn-Teller 畸变对 Mn 离子 3d 能级劈裂的影响 (a) 和钙钛矿锰氧化物中的正交结构 (b) 和菱面体结构 (c) 示意图

本征波函数:  $\psi_{xy}, \psi_{yz}, \psi_{zx}, \psi_{x^2-y^2}, \psi_{3z^2-y^2}$ 。而且 Mn 离子原先五重简并的 3d 轨道被劈裂成两组: 一组是能量较低的重态 ( $\psi_{xy}, \psi_{yz}, \psi_{zx}$ ), 通常称之为 “ $t_{2g}$ ” 态; 另一组是能量较高的双重态 ( $\psi_{x^2-y^2}$  和  $\psi_{3z^2-y^2}$ ), 称之为 “ $e_g$ ”。两组之间的 Hund 耦合能  $J_H > 0$ , 能量差约为 10 Dq。如果钙钛矿晶格发生畸变 (如沿  $z$  方向伸长), 则这两组能级将进一步分裂, 这时基态是双重简并的 ( $\psi_{yz}, \psi_{zx}$ )。Elemans 在对 LaMnO<sub>3</sub> 的研究中发现实际的掺杂钙钛矿材料的晶体结构属畸变的正交结构 (Orthorhombic, 空间群为  $Pbnm$ ,  $D_{2h}^6$ ), 晶格常数  $\sqrt{2}a \approx \sqrt{2}b \approx c$  或菱面体型 (Rhombic, 空间群为  $R\bar{3}C$ ) 结构。它们的结构示意图分别如图 12.6-2a 和 b 所示。

钙钛矿晶格发生畸变的主要原因有两种解释: 一种是认为 Mn 离子中  $e_g$  电子使氧形成的八面体发生畸变, 统称为 Jahn-Teller 畸变。掺杂钙钛矿  $R_{1-x}A_xMnO_3$  中 Mn 的价态或为四价 ( $Mn^{3+}$ ) 或为三价 ( $Mn^{4+}$ ), 其相对比例取决于化学掺杂。由于 Hund 法则的存在, 使得三个电子占据  $t_{2g}$  能级形成自旋为 3/2 的状态。 $e_g$  能级则由一个电子占据 ( $Mn^{3+}$ ) 或为空的轨道 ( $Mn^{4+}$ )。畸变使  $e_g$  态的简并解除, 从而导致不稳定性, 这一 Jahn-Teller 不稳定性有助于使  $MnO_6$  八面体从立方结构畸变为四方结构。另一种解释是认为由于 A 离子半径和 B 离子半径不一样大, 使 A-O 层与 B-O 层离子直径之和有较大的差别, 引起相邻层量上的失配, 这种失配导致了立方结构的不稳定性。可用公差因子  $t$  (goldsmith tolerance factor) 来描述上述情形。

$$t = (r_a + r_b) / \sqrt{2}(r_b + r_o)$$

式中,  $r_a$ 、 $r_b$  和  $r_o$  分别为稀土或碱土金属离子、Mn 离子和 O 离子的平均半径。当  $t$  在 0.75 ~ 1.00 之间时, 可以形成稳定的钙钛矿结构。例如: LaMnO<sub>3</sub> 0.89; SmMnO<sub>3</sub> 0.86; (Pr, Nd) MnO<sub>3</sub> 0.86; GdMnO<sub>3</sub> 0.85; YMnO<sub>3</sub> 0.83; CaMnO<sub>3</sub> 0.91; SrMnO<sub>3</sub> 0.99; BaMnO<sub>3</sub> 1.05; PbMnO<sub>3</sub> 1.01。

未掺杂的稀土锰氧化物多具有正交对称性。掺杂的稀土锰氧化物  $R_{1-x}A_xMnO_3$ , 由于出现  $Mn^{4+}$  离子, 其结构可能随掺杂量  $x$  的增加而从低对称向高对称性转变。

在钙钛矿锰氧化物 Mn 元胞中的自旋分布有 7 种类型, 即 A、B、C、D、E、F 以及 G 型自旋结构, 如图 12.6-3 所示。图中所指的自旋是锰氧化物中锰离子的自旋。在所有这些自旋分布中, 只有 B 型结构呈现完全的铁磁性。图 12.6-4 示出了母体锰氧化物  $RMnO_3$  中最常见的两种反铁磁结构: A 型磁结构 (a) 和 G 型磁结构 (b)。可以看到, 在 A 型磁结构中, 同一 Mn 层的中的 Mn 离子磁矩取向相同, 而相邻两层之间的 Mn 离子磁矩取向相反; 在 G 型磁结构中, 则是最近邻的 Mn 离子磁矩呈反平行排列。1955 年, Wollen 和 Koehler 等人利用中子散射技术对  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  的自旋分布进行了研究, 发现  $x = 0.5$  结构中存在 C 型和 E 型磁性原胞的混合物, 从而把这一掺杂浓度下的绝缘态命名为 “CE” 型。

由于潜在的反铁磁超交换背景和二价离子注入引起的铁磁双交换之间的竞争, 实验中已发现钙钛矿锰氧化物中除铁磁态和反铁磁态以外还存在其他一些磁结构, 如自旋玻璃态 (SG)。例如, De Teresa 等曾利用中子衍射、 $\mu$  介子自旋弛豫和磁测量技术研究了  $(La_{1-x}Tb_x)_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$  的电子和磁性相图, 发现在低温时,  $x < 0.33$  时出现铁磁金属态,  $x > 0.75$  时是反铁磁绝缘体状态, 而  $0.33 < x < 0.75$  时则是典型的自旋玻璃绝缘体, 不显示任何长程铁磁性。

对铁磁性基态, 外加磁场引起居里温度升高, 其特征表现为外加磁场引起电阻率的下降, 同时, 金属-绝缘体转变



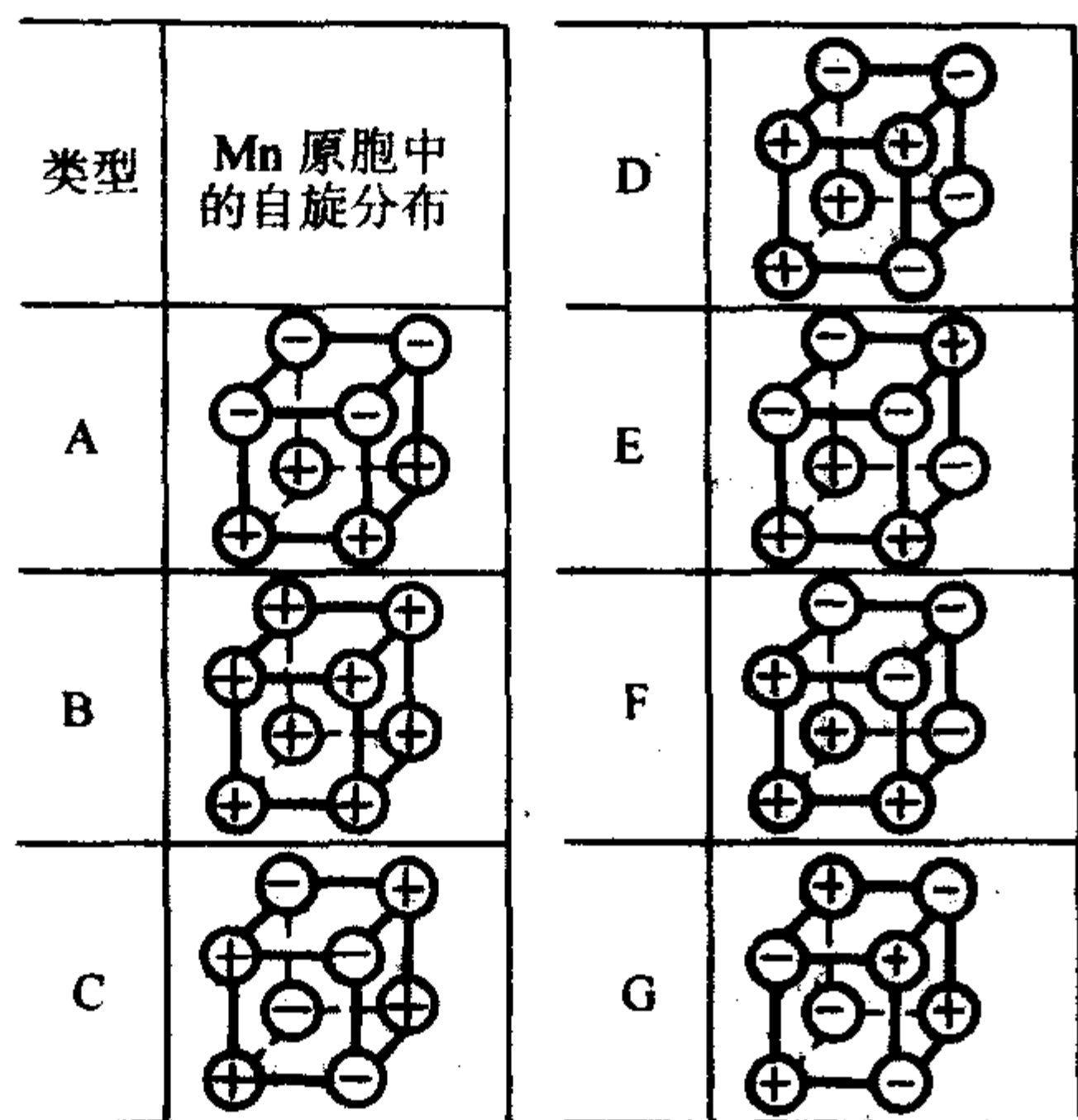


图 12.6-3 钙钛矿元胞中 7 种磁结构  
其中圆圈代表 Mn 离子的位置，  
正负符号代表其自旋沿 z 轴的投影

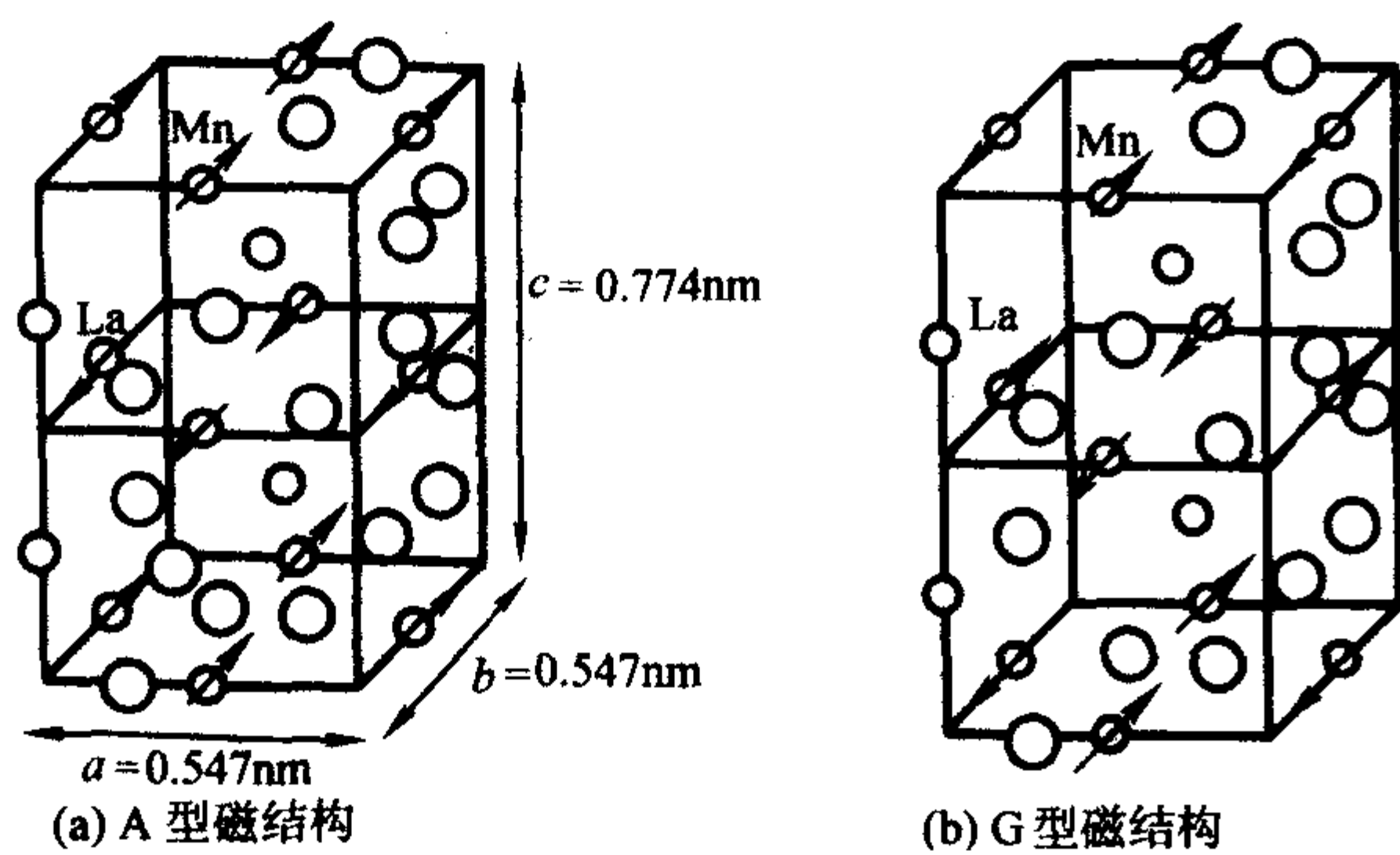


图 12.6-4 母体锰氧化物  $\text{RMnO}_3$  中最常见的两种反铁磁结构

温度向高温移动。在对反铁磁基态的掺杂钙钛矿化合物的研究中发现了磁场诱导的反铁磁-铁磁性转变，伴随着导电性的绝缘体-金属转变，观测到相当大的磁电阻。这种同时出现磁性和导电性的转变说明了钙钛矿锰氧化物中潜在的磁性与电性质的关联。

## 1.2 磁性相图

根据 Mn 离子中的  $e_g$  电子的带宽与相应出现的电磁性质的差别，Dagotto 等将现有的  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  化合物划分为以下三种类型：

### (1) 大带宽锰氧化物

以  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  为典型代表。在这种化合物中， $e_g$  电子的跳跃振幅 (hopping amplitude) 大于其他锰氧化物，同时居里温度相当高。图 12.6-5 给出了  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  的相图。 $x=0.5$  时，出现稳定的 A 型反铁磁金属态 (A-type antiferromagnetic) 这时，在同一 Mn 层内离子自旋平行排列，呈铁磁性，但不同 Mn 层之间离子自旋反平行取向，呈反铁磁性。在  $x$  略低于 0.30 时， $T_c$  以上出现顺磁绝缘态，随着温度下降，转变为金属态。当  $x < 0.17$ ，即使在低温下也是绝缘态。目前大量的研究工作关注  $x=0.12$  区域，在此区域材料处于铁磁绝缘态，而且已发现电荷有序的迹象。具有大带宽材料的磁输运行为更符合通常的双交换模型。

### (2) 中等带宽锰氧化物，如 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

中等带宽和小带宽材料是人们研究得最多的锰氧化物材料，因为它们显示最大的 CMR 效应，这和材料中存在电荷有序趋势有关。遗憾的是，随着 MR 的增大，居里温度是下

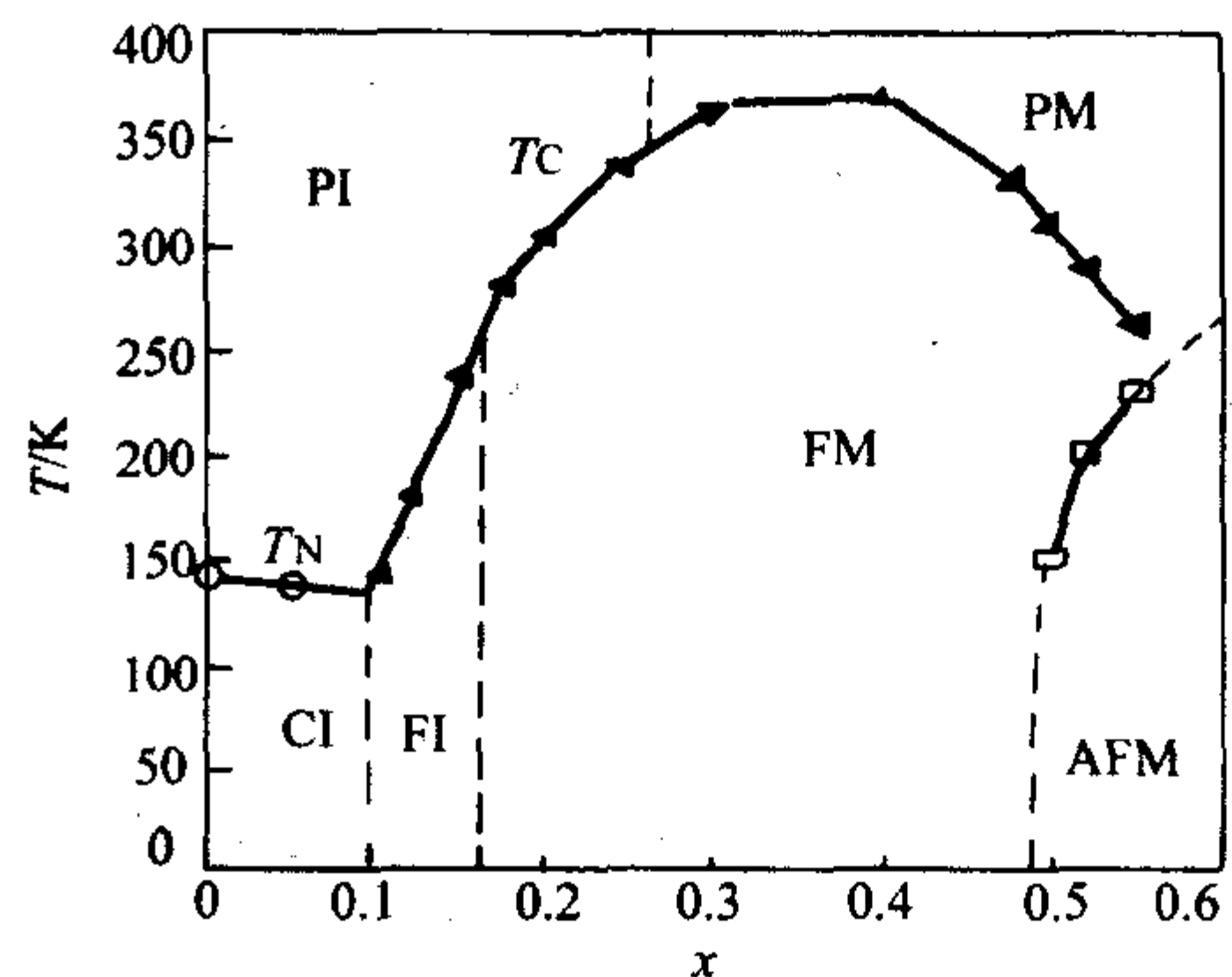


图 12.6-5  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  的相图

降的，因而出现最大 CMR 的温度也相应下降。

图 12.6-6 是  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  的相图。这一相图的特点是在公度载流子浓度  $x = N/8$  处存在一些典型的特征。在早期研究中，普遍认为  $x=0.30$  是出现铁磁性的最佳浓度，有最高的居里温度。但是，图 12.6-6 表明， $x=3/8$  的样品有最高的居里温度。Cheong 和 Hwang 等认为，这种现象是普遍存在的，因为他们对  $\text{LaSrMnO}$  系统的研究也证实了这一点。另外， $x=5/8$  处有最高的电荷有序化温度； $x=4/8$  时，可以发生从铁磁基态到反铁磁基态的急剧转变； $x=1/8$  的样品有可能出现从电荷有序态到铁磁绝缘体的转变； $x=7/8$  附近电荷有序态消失，转变成成角的反铁磁态。 $x=0$  时，基态为 A 型反铁磁态；而当  $x=1$  时，为 G 型反铁磁体，这两者均为绝缘体相。

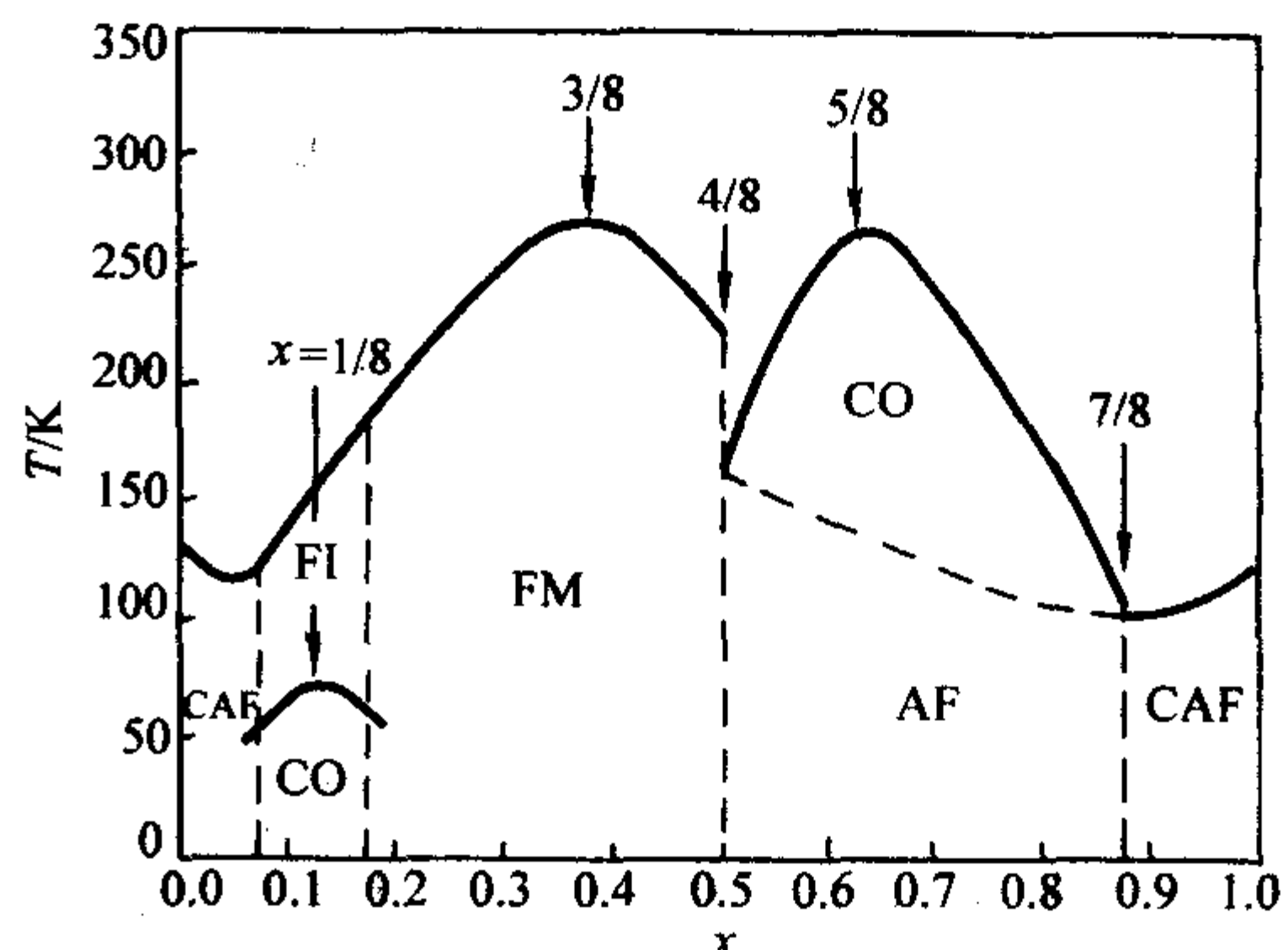


图 12.6-6  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  的相图

图 12.6-7 示出了不同成分的  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  中电荷/轨道排列模型。图 12.6-7a 展示了  $x=0$  时轨道有序的 A 型自旋状态；在  $x=0.5$  时，早期发现的著名的 CE 型结构是稳定的，这一结构最近在实验上利用 X 射线共振散射实验已经观察到；在  $x=2/3$  以及  $x=3/4$  时，发现了一种新颖的“双条纹”排列结构。当  $x=0.65$  时，材料的结构在施加一个很高的磁场作用下仍非常稳定。图 12.6-7c 显示的双条纹相是很明显的，但是 Hotta 等的理论工作认为从垂直于该图的条纹平面看进去，把电荷排列想像成一种 FM 耦合的 zigzag 链状结构是更合适的。基于电镜观察结果，Choeng 与 Hwang 等人认为，例如在  $x=5/8$ ，应该是  $x=1/2$  和  $x=2/3$  的混合相构成基态，共存团簇的尺寸约为 10 nm，这再一次展示了相分离趋势在锰氧化物中所起的作用。

### (3) 小带宽锰氧化物， $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

在小带宽材料中， $x=0.5$  时出现稳定的电荷有序相，而大带宽材料在这一掺杂浓度却是金属相。对  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  而言，Jirak 等工作显示在较宽的范围 ( $0.3 < x < 0.75$ ) 内



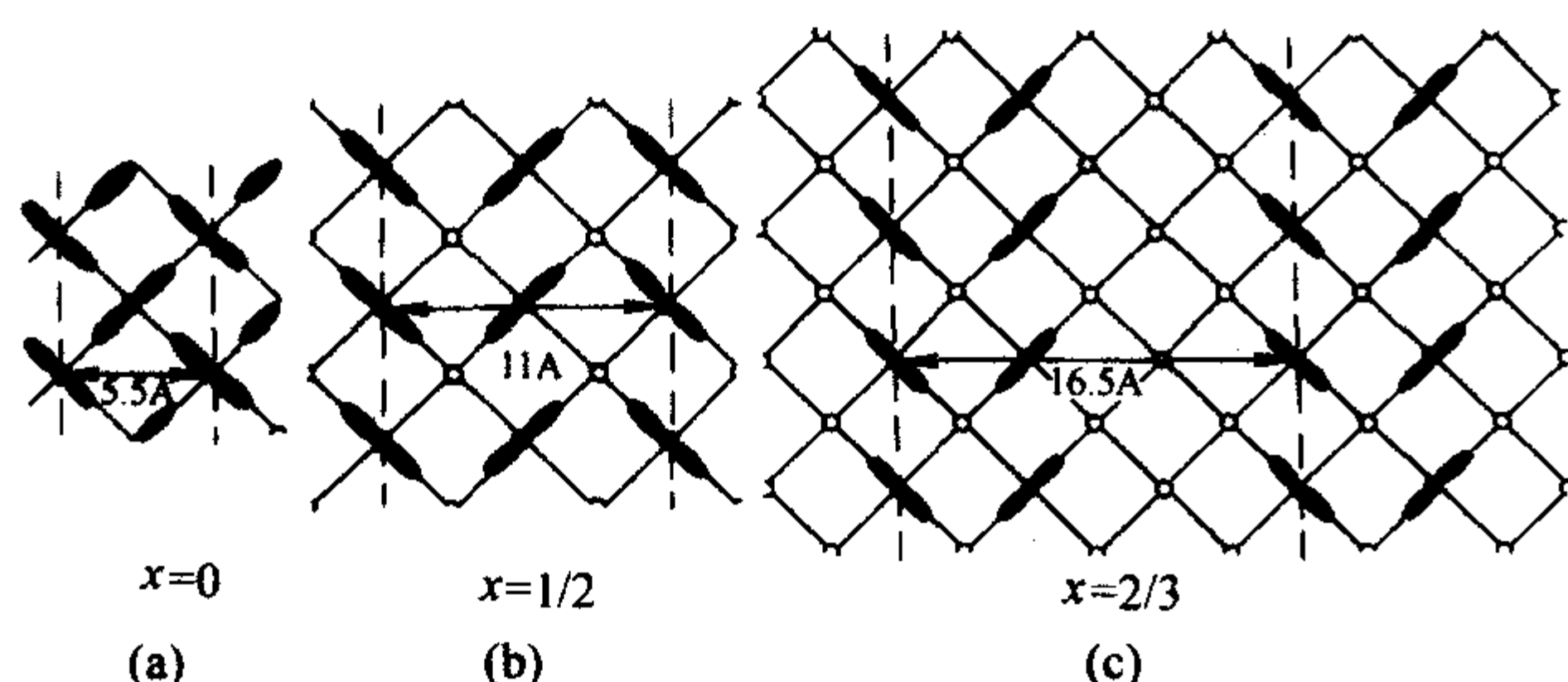


图 12.6-7  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  中电荷/轨道排列模型  
( $x=0, 1/2$  以及  $2/3$ )

材料都有电荷有序态存在。材料的部分相图如图 12.6-8 所示。

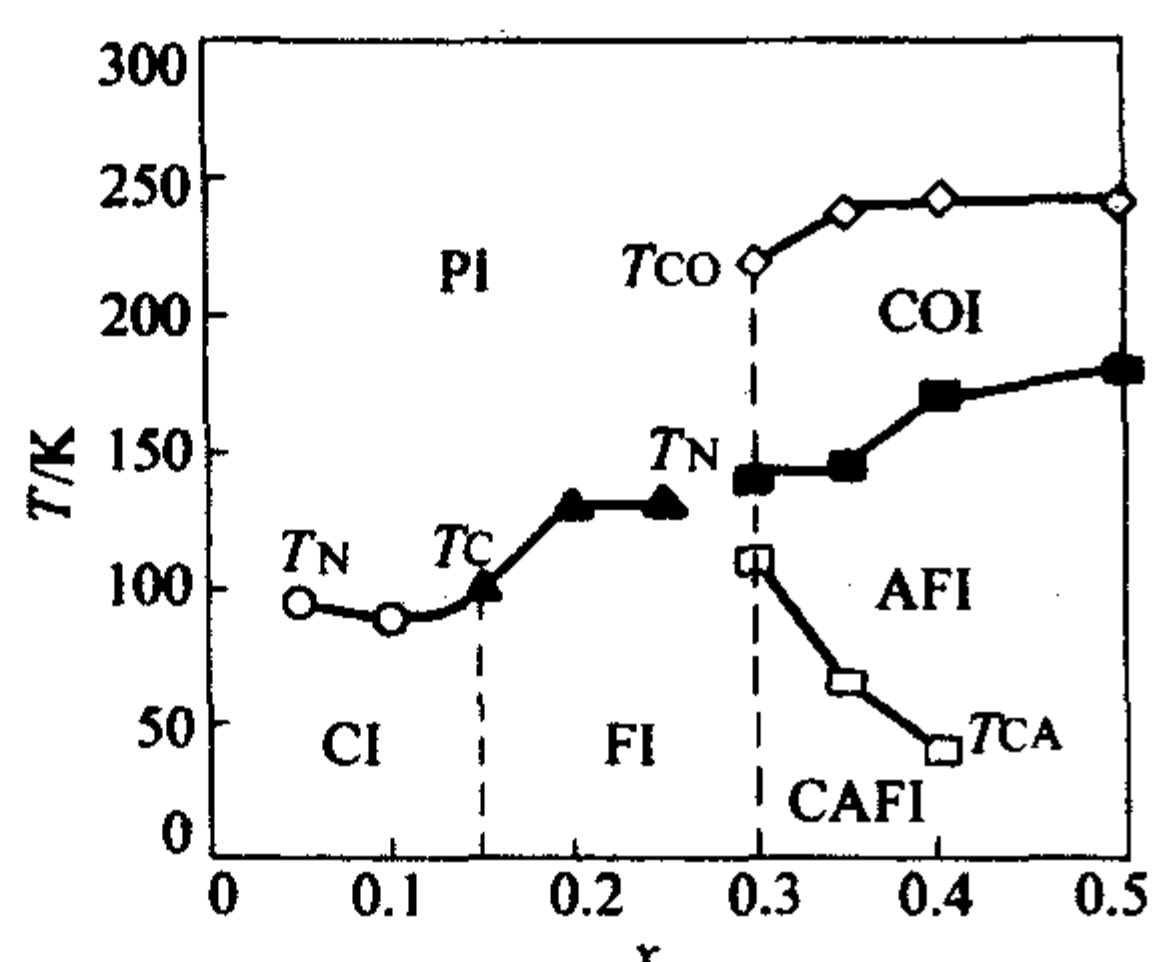


图 12.6-8  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  的相图

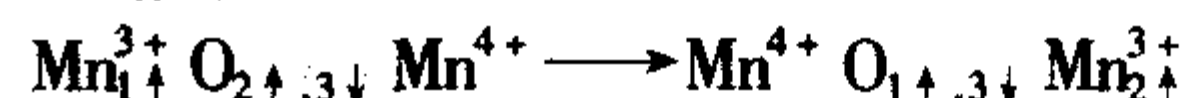
图中可以看到在零场下和无外界压力情况下铁磁金属态在这一小带宽材料中是不存在的，代之以在  $x=0.15 \sim 0.3$  区间出现一种铁磁绝缘相。这种铁磁绝缘相到现在为止仍然没有被很好地认识，最近的理论工作认为它本身具有一种电荷有序行为。对于  $x>0.3$ ，反铁磁电荷有序态是稳定的。中子衍射实验显示材料在整个  $0.3 \sim 0.75$  的区间，电荷/自旋/轨道的排列方式都与 La-Ca 系列的 0.5 时的 CE 型结构类似。

### 1.3 理论概述

如上所述，未掺杂的母体钙钛矿锰氧化物  $\text{RMnO}_3$  中 Mn 离子只是以  $\text{Mn}^{3+}$  的形式出现。位于六个氧离子组成的八面体中心的  $\text{Mn}^{3+}$  离子，如图 12.6-2 所示，它的未被填满的 3d 壳层有 4 个电子，三个处于  $t_{2g}$  态，一个处于  $e_g$  态，按 Hund 法则，这四个电子的自旋是平行取向的。由于  $t_{2g}$  电子是局域的，可以认为是具有自旋量子数  $S=3/2$  的局域电子，而  $\text{Mn}^{3+}$  的  $e_g$  电子因为和氧的 2p 电子杂化较强，而且 d-d 电子之间的库仑作用能  $U$  也较大，因此  $e_g$  电子不容易在  $\text{Mn}^{3+}$  之间跳跃。所以未掺杂的钙钛矿锰氧化物呈现半导体或绝缘体导电性，磁性则显示反铁磁性。掺入二价碱土金属离子后，为了保持电中性，一部分  $\text{Mn}^{3+}$  开始变为  $\text{Mn}^{4+}$ ，于是就出现了 Mn 离子的混合价态。在  $\text{MnO}_6$  晶格中， $e_g$  电子退局域，由局域电子变成巡游电子。由于  $\text{Mn}^{4+}$  的  $e_g$  态是空态，容易出现  $e_g$  电子由  $\text{Mn}^{3+}$  跃迁到  $\text{Mn}^{4+}$ ，导电性增强，从而在电阻率随之下落的同时，绝缘体导电性转变成金属导电性。在  $t_{2g}$  和  $e_g$  电子之间，由于强烈的耦合行为（Hund 耦合），使得它们的自旋相互平行排列，说明了局域的  $t_{2g}$  电子自旋之间的铁磁相互作用是以退局域的  $e_g$  电子作为媒介。因此，用二价碱土金属离子  $\text{A}^{2+}$  替代  $\text{R}^{3+}$  将导致空穴进入  $e_g$  轨道，从而可以调节 Mn 离子的铁磁相互作用。

1951 年，Zener 提出了双交换作用模型。它可定性解释

钙钛矿锰氧化物中磁与电的强关联。在此模型中，钙钛矿材料的微观状态被简化为均匀分布，电荷在材料里的移动伴随着自旋极化状态的产生。在历史上，双交换作用的过程有两种不同的描述方法。最初，Zener 把这种作用过程写成电子通过如下路径进行



式中，标以 1、2、3 的电子是属于 Mn 之间的氧的 2p 轨道，或属于 Mn 离子的  $e_g$  能级。在这个过程中，有两个同时发生的跳跃动作（所以叫作双交换），一是氧的 2p 电子 2 从氧离子跳到右边的锰离子，二是左边 Mn 离子的  $e_g$  电子 1 跳到氧离子的 2p 轨道，如图 12.6-9 所示。这要求两个同时发生转移的电子自旋相同，同时电子的自旋排列遵循 Hund 法则。这样，在氧左边的 Mn 离子有五个电子，而右边的 Mn 离子只有三个电子，由于左右可以交换，概率相同，因而在同一锰氧层上的锰离子平行排列，呈铁磁结构。但由于在锰氧层之间，锰离子和氧离子的直接交换作用  $J<0$ ，导致不同锰氧层之间锰离子磁矩反平行排列，所以表现为 A 型反铁磁结构。

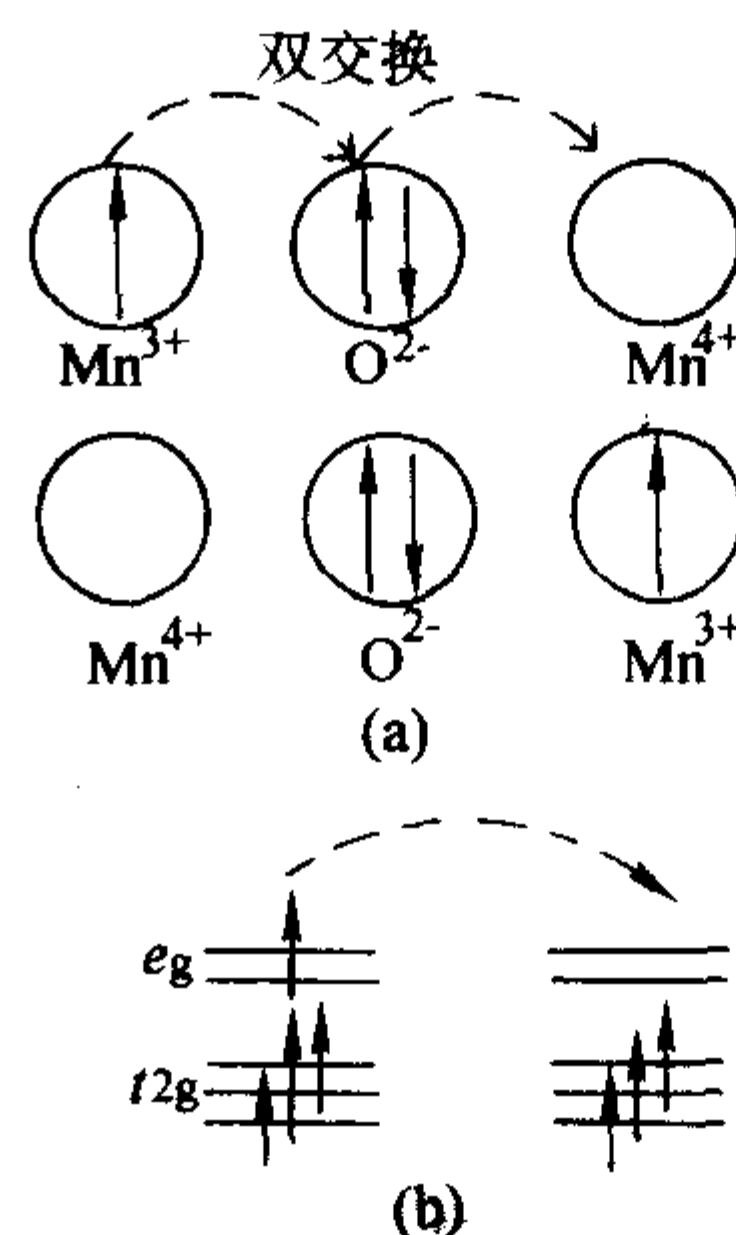


图 12.6-9 (a) 包含两个 Mn 离子和一个 O 离子的双交换机理示意图；(b) 如果局域化自旋被极化， $e_g$  电子的迁移率增大

第二种描述方法是由 Anderson 和 Hasegawa 提出的，上述电子的转移过程是通过另外一个中间状态的二级转移过程实现的。这个中间状态就是



在这个过程中，从一个 Mn 位跃迁到下一个邻近 Mn 位的有效电子跃迁正比于电子从 O 的 p 轨道到 Mn 的 d 轨道跃迁的平方 ( $t_{pd}^2$ )。而且，如果采用经典的电子自旋图像，相邻的自旋夹角为  $\theta$  时，Mn 离子之间的有效电子（空穴）跃迁概率  $\tilde{t}_{ij}$  和  $\cos\theta$  成正比。具体关系式可表示为如下形式

$$\tilde{t}_{ij} = t_{ij} \cos(\theta_{ij}/2)$$

式中， $t_{ij}$  与锰的 d 轨道电子跃迁到氧的 p 轨道的跃迁概率  $t_{pd}$  有关，如果  $\theta_{ij}=0$ ，跃迁具有最大概率，而如果  $\theta_{ij}=\pi$ ，对应于反铁磁情况，则跃迁几率为零。这就将钙钛矿材料中最突出的特征“电与磁的关联性”作出了很好的解释。有关双交换过程的量子力学描述可参看 Kubo 和 Ohata 等的研究。

在靠近铁磁序温度 ( $T_c$ ) 时，外场能或多或少地有利于局域电子向铁磁序排列转变。这样，可以使得已经自旋极化的电子（空穴）受到的散射减少，巡游性增强，导电性增强。这就是磁电阻产生的模型。从而在一般情况下铁磁序 ( $\theta_{ij}=0^\circ$ ) 趋于增大导电性，造成金属导电行为。反之，反铁磁序 ( $\theta_{ij}=180^\circ$ ) 导致绝缘体行为。

理论研究表明，双交换模型并不能使人清楚地理解锰氧



化物中的物理性质。例如, Millis 等曾采用双交换模型估算材料的居里温度和电阻率。结果发现居里温度  $T_c$  的计算值比实验结果约大一个数量级而电阻率却小一、二个数量级。他们发现即使在居里温度以下, 随着温度降低, 电阻率也是上升的(绝缘体行为)。据此他们认为, 对锰氧化物而言仅仅考虑一个大的 Hund 耦合  $J_H$  是不够的, 而应该考虑电子-声子相互作用的影响, 即锰氧化物材料的性质应该由强烈的电子-声子耦合及强的 Hund 效应之间的相互作用所决定。实际上, 即使在无掺杂  $x=0$  或在比较小的掺杂时, 在锰化合物中也存在着强的结构畸变。在  $x=0.2$  以下范围, 电子-声子耦合比较明显, 静态的 Jahn-Teller 畸变对材料物性起关键作用, 而在较高的掺杂范围, 动态 Jahn-Teller 畸变仍可能存在, 但这时不会导致一种长程序, 只是通过使给定的  $\text{MnO}_6$  八面体中退局域的  $e_g$  能级劈裂而造成一种能量的涨落使电子局域化。

Kusters 等认为, 在  $T_c$  以上的顺磁态存在着类似于磁性半导体材料的、由磁性和晶格畸变耦合而成的磁极化子。这些磁极化子是由电子或电子波包在局域化以后会对它邻近的离子自旋产生极化而形成有磁性的团簇所造成的。这个假设可由居里温度以上电阻率曲线遵循指数规律变化, 从而导电是由热激活过程决定而得到证明, 这个图像已被广泛采纳, 但其不能直接观测到磁极化子。De Teresa 等用小角度中子散射在  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  观测到居里温度以上顺磁态中较宽的温度范围内存在磁极化子。Coey 等曾经指出, 磁极化子不像其他粒子那样可以作为一个整体粒子发生散射。而是电子在不同相邻的磁极化子之间发生跳跃。用磁极化子理论可以方便地解释温度由高到低变化时, 电阻率靠近居里温度附近急剧增加和居里温度以上的顺磁绝缘态。

最近的实验及理论的结果都显示, 与人们以往认识的钙钛矿材料的金属-绝缘体转变等性质相比, 钙钛矿材料中应该存在一种内幕的不均匀性质, 即材料的金属性或绝缘性等都不是纯粹的单相性质, 主张相分离的观点在锰氧化物的研究中占据了重要的位置。人们在不同的材料中观察到不同的相分离及相共存的现象, 特别是 Kapusta 等在用 NMR 研究  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  材料 ( $x=0.65$ ) 低温行为时, 在电荷有序/反铁磁性 (CO/AF) 的基体上发现了铁磁金属 (FM) 相, 这一有趣的现象使人们相信对  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  材料其很久以前已经被公认的相图可能也需要进一步进行修正。在人们最感兴趣的 CMR 效应出现的范围, 传统的均匀性质的描述已经被证明是不正确的。不均匀性甚至在  $T_c$  以上仍然存在。因此, Dagotto 等认为应该引入一个新的温度标度  $T^*$ , 分离的共存团簇存在于  $T^*$  以下到低温时真正的长程序出现温度之间的一个温度范围, 其中部分团簇是金属性质的。

最近, Dagotto 等在全面评述了相分离在 CMR 材料中所起的作用后总结说道, 总而言之, 对锰氧化物早期研究中所提出的一些理论可能早已表明是不正确的, 其中包括简单的双交换思想、Anderson 局域化和极化子思想等。尽管近年来无论在理论研究方面还是在实验研究方面, 对锰氧化物的分析都已经取得了相当大的进展, 然而仍然面临大量的问题需要去解决。

#### 1.4 输运性质和磁电阻效应

所谓的磁电阻效应就是指由磁场引起的材料的电阻率发生变化的现象。磁电阻效应的强弱用磁电阻比 MR 表示, 其值由下式定义

$$\text{MR} = \Delta\rho/\rho \times 100\%$$

$$\Delta\rho = \rho(H) - \rho(0)$$

式中,  $\rho(H)$  和  $\rho(0)$  分别表示材料在磁场  $H$  中和磁场为

零时的电阻率。作为分母的电阻率  $\rho$  可以是  $\rho(0)$  或  $\rho(H)$ 。如果  $\rho = \rho(0)$ ,  $\text{MR} \leq 100\%$ ; 如果  $\rho = \rho(H)$ , MR 可以大于 100%, 如在许多掺杂稀土锰氧化物中 MR 可高达  $10^3\% \sim 10^6\%$ 。

对于掺杂碱土金属的稀土锰氧化物, 如  $\text{LaSrMnO}$  系列或  $\text{LaCaMnO}$  系列, 其磁电阻特征表现为外加磁场引起电阻率的下降, 同时金属-绝缘体转变温度及居里温度向高温方向移动, 巨磁电阻效应在居里温度附近达到极大值。但对于小带宽材料, 零场下不存在金属-绝缘体转变, 因此在磁场诱导下产生金属-绝缘体转变同时导致大的 CMR 效应时, 更低温度下再次出现的电荷有序(绝缘态)转变对应的温度才是磁电阻峰值所在。

Urushibara 等比较详细地研究了  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  单晶体在不同 Sr 注入量时, 电阻率随温度的变化, 图 12.6-10 示出了他们得到的单晶体的电阻率  $\rho$  随温度的变化。箭头符号表示居里温度, 倒三角符号表示菱面体到正交结构转变的反常温度。从图中可以看到, 随着 Sr 的掺杂量  $x$  的增大, 样品的电阻率下降, 同时出现从半导体导电行为到金属导电行为和从反铁磁性到铁磁性的转变。当 Sr 的掺杂量  $x$  在  $0.175 \sim 0.4$  之间时,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  的电阻率很低, 在  $\rho \sim T$  曲线上, 随着温度的下降, 明显出现从半导体到金属导电行为的转变。但是, 当  $x=0.1$  和  $0.15$  时, 在居里温度  $T_c$  下降的同时, 在  $T_c$  附近一个较小的温度范围内, 有半导体-金属转变产生, 随着温度的进一步下降, 显示出半导体导电行为, 电阻率急剧增大。对于  $x \leq 0.05$  的样品, 不再出现半导体-金属转变, 这时的导电行为可用公式  $\rho \propto \exp(E/kT)$  来描述, 表明此时样品为载流子热激活的导电过程。实验表明, 当  $0.2 \leq x \leq 0.4$  时, 低温下的电阻率随温度上升的变化服从关系式  $\rho = \rho_0 + aT^2$ , 此时样品显示金属导电特性。在其他的钙钛矿材料中这种现象也极为普遍。总的来说, 对  $\text{La-Sr-Mn-O}$  二价碱土金属的注入杂质量大约在  $0.2 \sim 0.5$  的范围时, 氧化物在较低温度下具有金属导电性质, 在高温时具有半导体导电特性。在某一温度(相应为电阻率的峰值  $T_p$ )附近将发生金属-半导体转变。

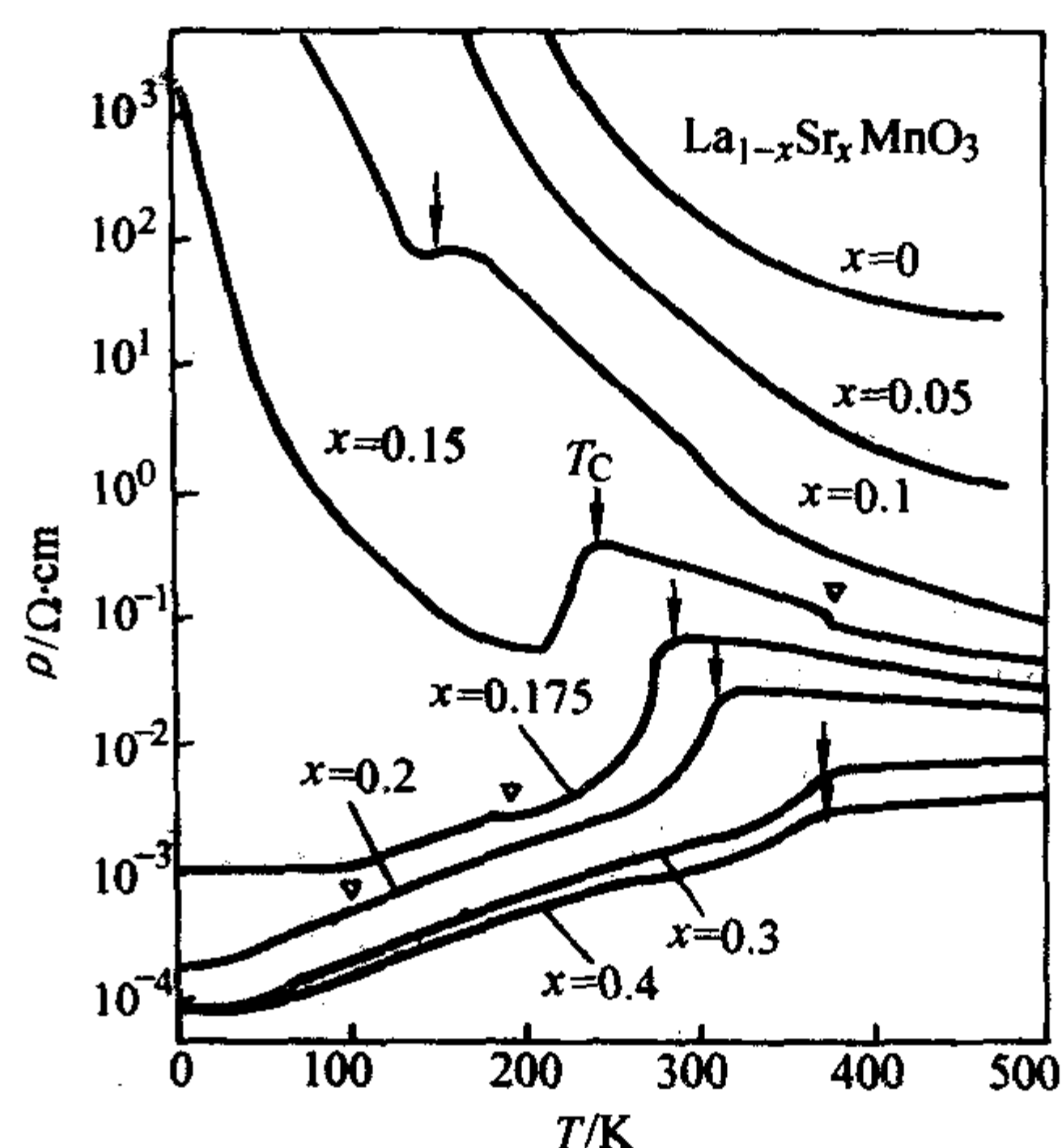


图 12.6-10  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  单晶体的电阻率 ~ 温度曲线

图 12.6-11 是由 Schiffer 等给出的  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  在不同磁场作用下磁化强度  $M$ 、电阻率  $\rho$  和磁电阻 MR 随温度的变化。这些曲线在众多的  $\text{LaSrMnO}$  系和  $\text{LaCaMnO}$  系材料中是非常典型的。上图的  $M \sim T$  曲线表明, 随着磁场的增大, 铁磁转变温度  $T_c$  上升。一般来说, 实验上精确测定钙钛矿锰氧化物的  $T_c$  时, 要求在较低的磁场强度下进行。从中图显示



的  $\rho \sim T$  曲线可以看到, 电阻率在  $T_c$  附近变化最大。在磁场作用下, 电阻率峰值随磁场强度的增大向高温方向移动, 同时, 电阻率值则减小, 从而导致大的磁电阻效应。在 250 K 和 4 T 磁场下 MR 值大于 80%。中图的插图绘出了零磁场和 4 T 磁场下低温电阻率随  $T^{2.5}$  的变化关系, 它们的直线性反映了金属导电行为。在居里温度以上的高温区, 不同磁场下的  $\rho \sim T$  曲线几乎是重合在一起的, 呈绝缘体行为。如果将位于磁性相图 12.6-5 和图 12.6-6 所示的铁磁金属相区中样品的磁电阻效应作一比较, 则可以看到, LaSrMnO 系样品的磁电阻在  $T_c$  以下很快趋近于零, 而正如图 12.6-11 所示, LaCaMnO 系样品即使在接近于 0 K 时, 仍有较大的磁电阻。对于大带宽的 LaSrMnO 系材料而言,  $T_c$  以下的铁磁性可以较好地用双交换作用模型进行解释。对于 LaCaMnO 系材料的铁磁性, 尽管也可用双交换作用模型进行解释, 然而, 实验表明, 由双交换作用决定的铁磁金属态处于和其他状态 (如反铁磁态) 的竞争之中, 从而产生混合相趋势, 造成物理特性上的特殊性。至今, 人们已采用各种手段对  $x = 0.33$  的 LaCaMnO 系材料进行了广泛的研究。

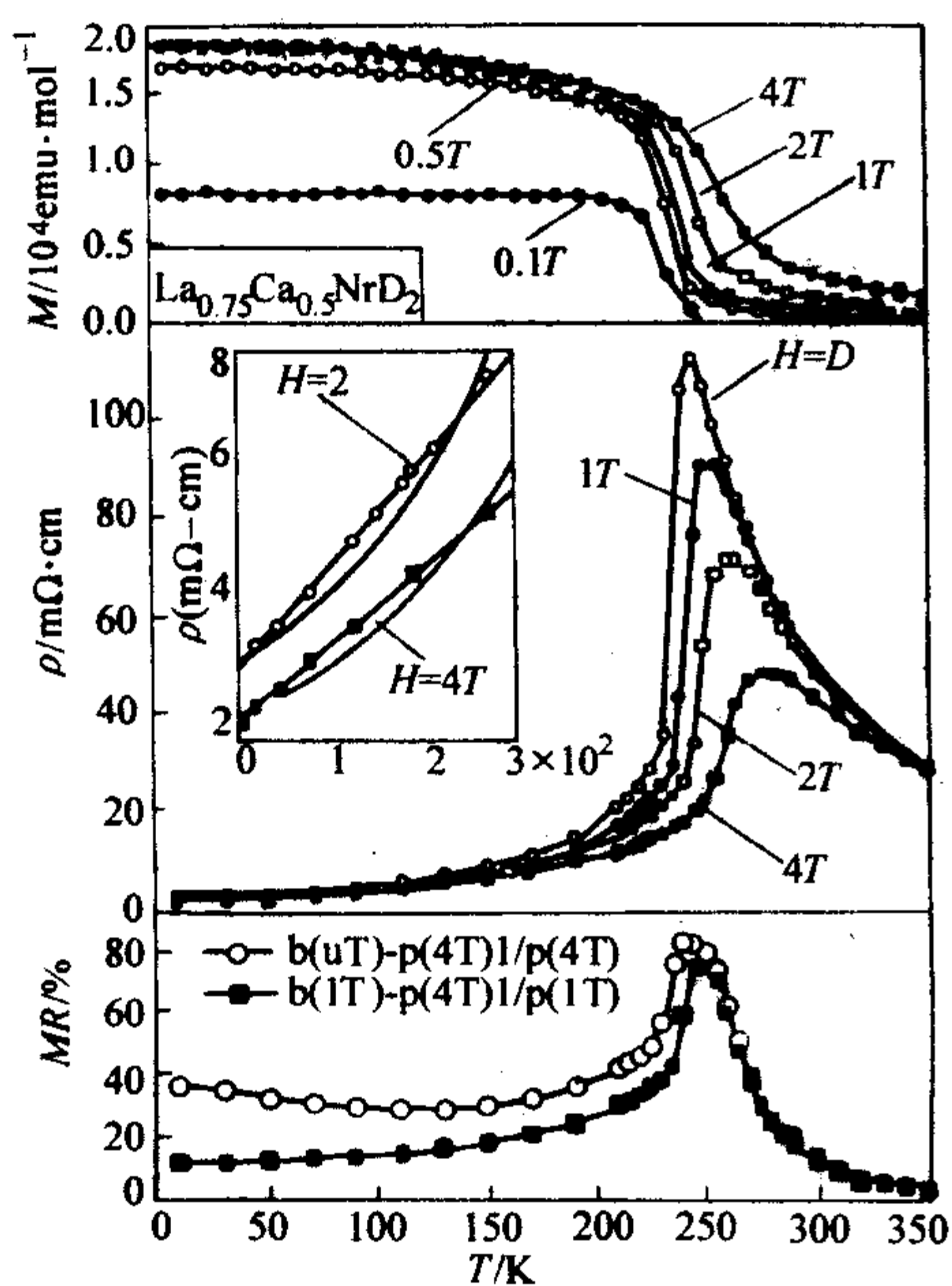


图 12.6-11  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  在不同磁场作用下磁化强度  $M$ 、电阻率  $\rho$  和磁电阻  $MR$  随温度的变化

对于  $\text{ABO}_3$  型钙钛矿, 由于 A 位离子位于  $\text{MnO}_6$  八面体形成的网络中 (图 12.6-1), 因离子半径不同产生的内应力会造成  $\text{MnO}_6$  八面体扭曲的程度不同。Torrance 等较早研究了 A 位平均离子半径  $\langle r_A \rangle$  对钙钛矿结构的影响, 发现  $\text{RNiO}_3$  ( $R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$  等) 的绝缘体-金属转变的温度与 A 位平均离子半径  $\langle r_A \rangle$  密切相关, 较小的  $\langle r_A \rangle$  会导致 Ni-O-Ni 键的扭曲 (相对  $180^\circ$ ), 导致导带带宽变窄。而对于钙钛矿型锰氧化物  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ , A 位平均离子半径  $\langle r_A \rangle$  对于改变磁性和输运性质、调节能带宽度同样起着很重要的作用。Hwang 和 Fontcuberta 等分别以 La-Ca-Mn-O 系统作为研究对象, 通过改变掺杂量系统地研究了  $\langle r_A \rangle$  对磁电阻、电阻率、居里温度的影响, 表明随着  $\langle r_A \rangle$  减小, 锰氧化物的电阻、磁电阻效应急剧增大, 但是居里温度会减小。

图 12.6-12 是  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.3, 0.35, 0.4, 0.5$ ) 在不同磁场中的电阻率-温度曲线。如 2.2 节中所述,  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  属于小带宽材料。从图 12.6-12 可以看到, 这些材

料在零场下呈现绝缘态。在外加磁场作用下, 可以出现陡峭的金属-绝缘体转变。对照图 12.6-8 所示的磁性相图, 这一成分范围内的材料有反铁磁的电荷有序态存在。随着 Ca 含量  $x$  的增大, 为了使这种电荷有序态去稳定化以产生绝缘体-金属的转变, 需要施加更强的磁场。另外, 施加磁场前后, 电阻率有几个数量级的变化, 特别是在低温区。如果用 Sr 取代 Ca, 同样也可观察到类似的金属-绝缘体转变。

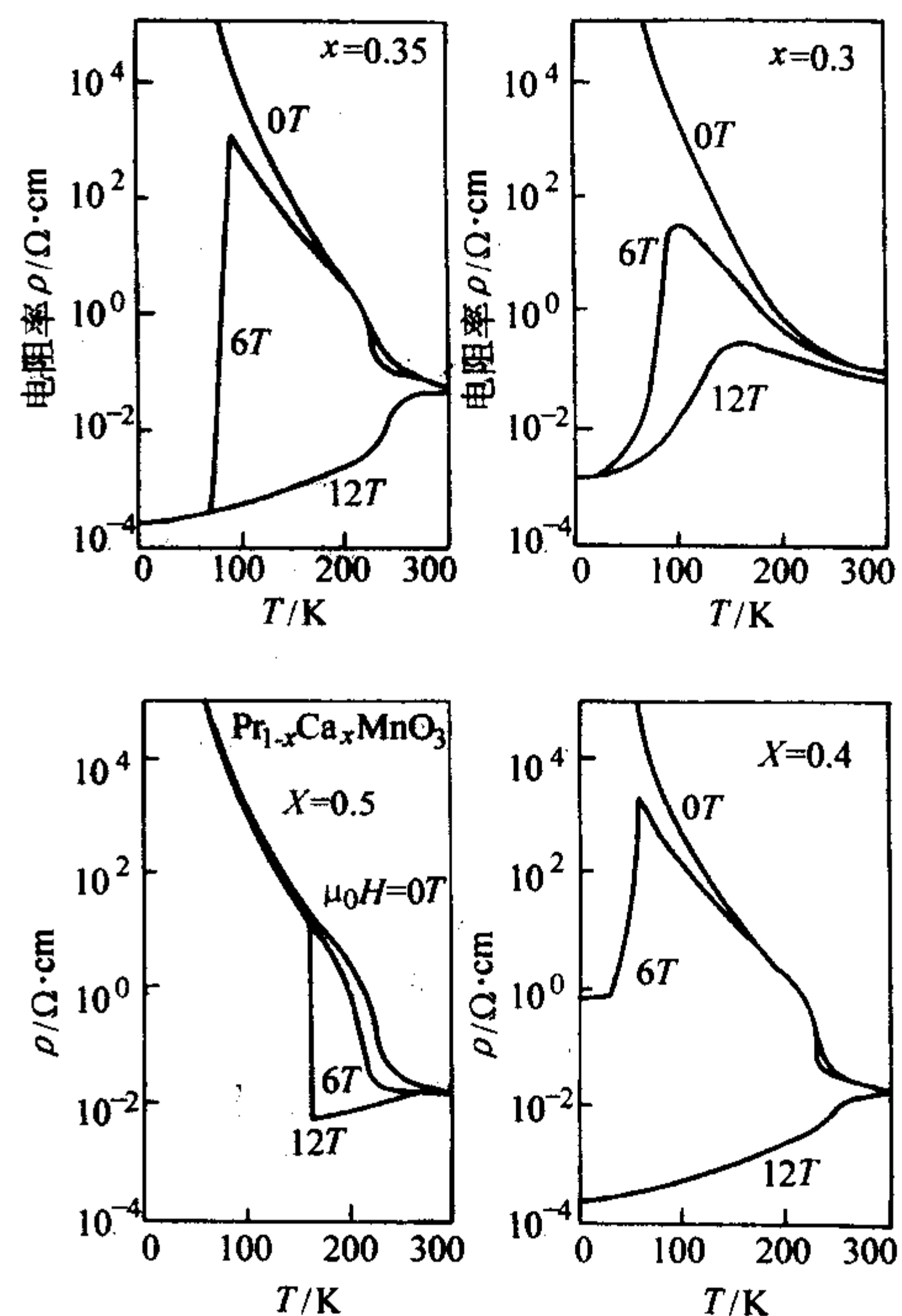


图 12.6-12  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  的电阻率-温度曲线

$\text{NdSrMnO}$  系统也是一种中等带宽的钙钛矿材料, 低温下在 Sr 含量  $x = 0.5$  附近的一个很小的成分范围内存在一稳定的电荷有序相, 但在一级相变时很容易被磁场所破坏。在  $\text{NdSrMnO}$  系统的磁性相图的其他部分, 和图 12.6-5 所示的  $\text{LaSrMnO}$  系统相图十分相似, 在该电荷有序区的左侧是铁磁金属相区, 右侧则是反铁磁金属区。图 12.6-13 是  $\text{Nd}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$  和  $\text{Pr}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$  的电阻率-温度曲线图。它们在输运行为上非常相似, 随着温度的下降, 在  $T_c$  以下出现半导体-金属转变, 电阻率也跟着减小, 到奈尔温度  $T_N$  时, 发生铁磁金属态到电荷有序态的转变, 因而电阻率出现台阶跳跃式的急剧增大。有趣的是, Tokura 等通过研究无序钙钛矿  $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$  的相互竞争的不稳定性和亚稳态发现铁磁性的双交换作用和反铁磁电荷有序不稳定性之间的竞争会引起热感生和磁场感生的绝缘体-金属转变。对于  $x \leq 0.75$  样品, 在高温区和低温区均有磁电阻效应出现, 特别是在低温范围内, 磁电阻值更大 (图 12.6-14)。

近年来, 由于基础研究的需要和潜在应用的驱使, 大量的庞磁电阻效应的研究对象都集中在薄膜样品上, 磁电阻值很大。图 12.6-15 是迄今为止报道具有最大 MR 值的  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜的  $\rho \sim T$  曲线和  $MR \sim T$  曲线。膜厚为 200 nm 的薄膜是在 (100)  $\text{LaAlO}_3$  衬底上利用脉冲激光沉积法在  $300 \times 0.133 \text{ Pa N}_2\text{O}$  气氛中制备的, 衬底温度保持在  $600 \sim 800^\circ\text{C}$ , 随后在  $400 \times 133.3 \text{ Pa O}_2$  中冷却到室温。最后经 1 大气压  $\text{O}_2$  中退火 0.5 h。这样制得的薄膜, 60 K 和 8 T 时的 MR 值大于  $-10^6\%$ 。



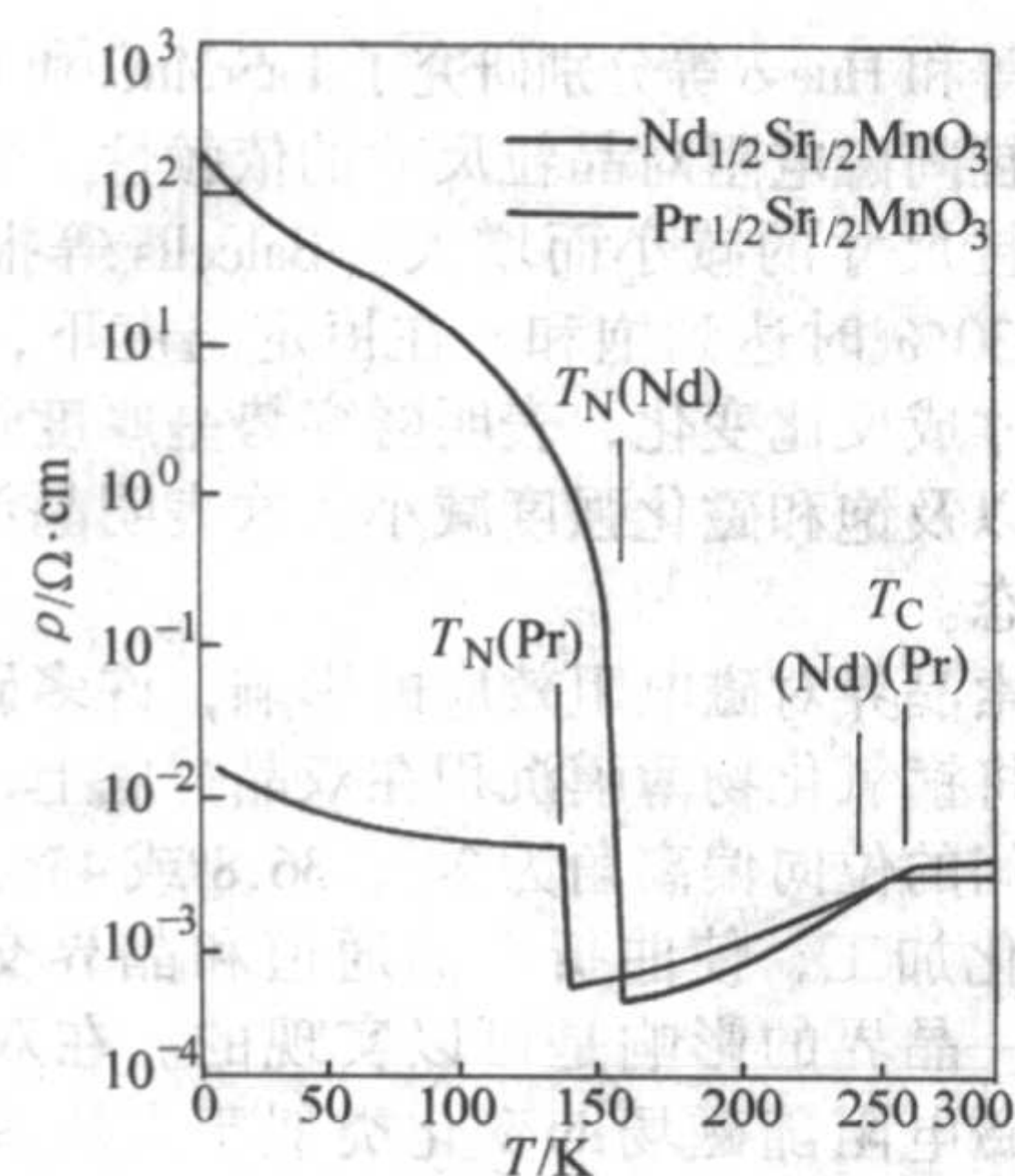


图 12.6-13  $\text{Nd}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$  和  $\text{Pr}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$  的零场电阻率-温度曲线

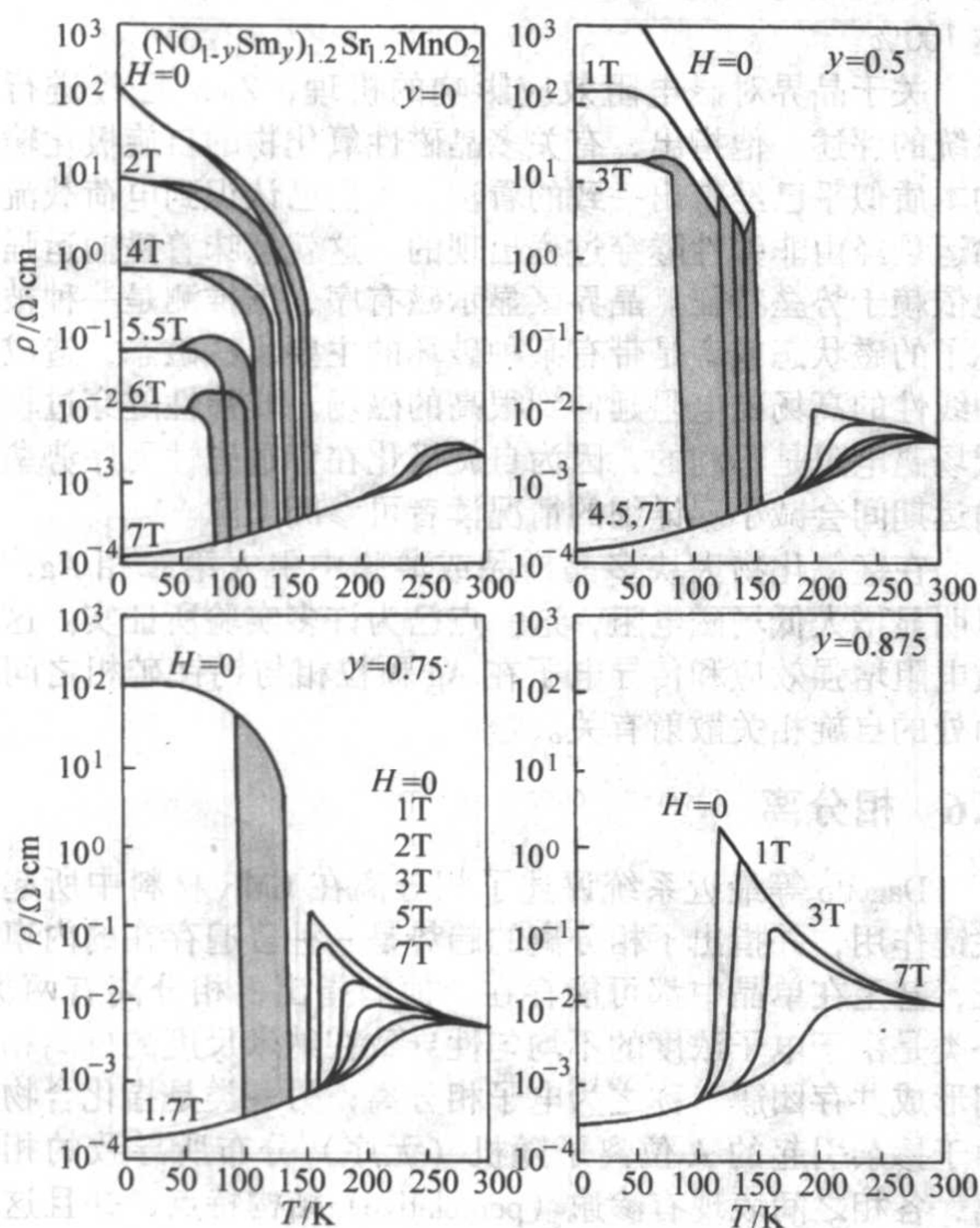


图 12.6-14 不同磁场下  $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$  单晶的电阻率的温度依赖性

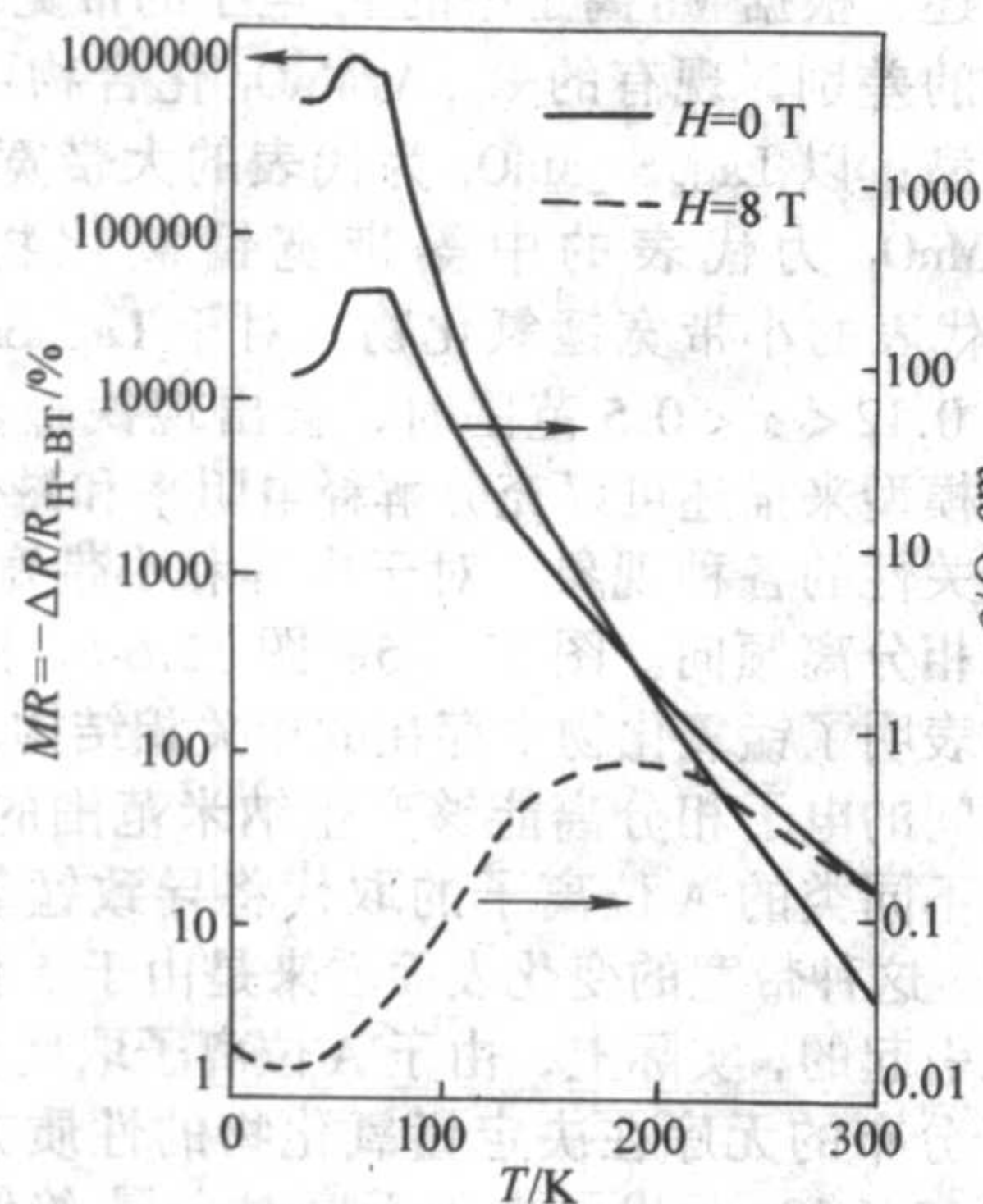


图 12.6-15  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜经氧气热处理以后在零场和 8 T 磁场时的  $\rho$ - $T$  曲线和  $\text{MR}$ - $T$  曲线

在钙钛矿锰氧化物中, 磁性与晶格之间往往有着强烈的耦合。例如, Moritomo 等用施加等静压方法发现  $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$  样品在压力和磁场作用下输运行为是等效的, 它们有相似的  $\rho \sim T$  曲线。这种相似性可能和在  $T_c$  附近具有较大磁致伸缩或与晶格结构畸变有关联。Asamitsu 等在  $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$  单晶中发现外磁场可以诱导结构相变。在磁场作用下, 菱面体-正交结构的转变温度可以下降 50 ~ 60 K。例如零场时, 结构转变温度为 280 K; 在 4 T 磁场中, 只有 230 K。伴随这种结构相变, 同时产生大的磁电阻效应和磁致伸缩效应。Kuwahara 等在  $(\text{Nd}_{0.062}\text{Sm}_{0.938})_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$  中观测到电荷有序转变温度 ( $T_{\text{co}}$ ) 附近有大的磁致伸缩。此外, Ibarra 等发现  $\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  样品在居里温度附近有体积异常热膨胀。所有这些实验都表明磁电阻和晶格或磁致伸缩有着异常紧密的联系。

### 1.5 非本征磁输运现象

在文献中, 锰氧化物的磁电阻效应有本征和非本征之分。本征磁电阻效应指的是在大块铁磁材料中发现的并由材料本身的物理参数所决定电阻随磁场而改变的现象, 而非本征效应仅是指在某些人工异质结构和器件中由缺陷结构所造成的效应。这种区分并不十分严格, 例如杂质散射可能起着很大的作用, 而它本身就是一种非本征效应。

按照 Ziese 的评述, 铁磁氧化物的非本征磁电阻效应分为三大类, 即晶界磁电阻、铁磁隧道结中的自旋极化磁电阻和畴壁磁电阻。Hwang 和 Gupta 等最早报道在钙钛矿材料中, 在较低的外加磁场下, 界面的非本征磁电阻效应一般要大于本征磁电阻效应。至今, 人们对不同种类样品的非本征磁电阻效应均已进行过研究, 如多晶陶瓷和薄膜、压结粉末、双晶衬底上的单一晶界、划痕衬底、台阶和激光图形化结等。由此在文献中出现了名称不同的非本征效应, 如晶界磁电阻、结磁电阻 (JMR)、粉末磁电阻 (PMR) 等。然而, 这些现象背后的物理机理似乎是相同的。这一机理很可能就是自旋极化隧穿。因此, 近年来, 人们对由一绝缘层隔开的两个铁磁层所组成的异质结构中的自旋极化隧穿也开展了深入的研究。据发现, 隧穿电流灵敏地依赖于铁磁电极中的相对磁化方向。这和 Fermi 能级处的自旋相关的状态密度有关。通常定义 Fermi 能级处的自旋极化率, 使巡游铁磁体中的自旋不平衡得到量化; 元素铁磁体 Fe、Co 和 Ni 的自旋极化率分别为 45%、42% 和 31%。图 12.6-16 比较了  $\text{LaSrMnO}$  和 Ni 的能带结构图。能带结构的计算结果表明铁磁锰氧化物具有半金属本质。所谓半金属, 被定义为在一个自旋通道中具有金属的能态密度, 而在另一个自旋通道中能态密度上有一能隙; 这样的能带结构对应于 100% 的自旋极化率。 $\text{LaSrMnO}$  的能带结构图显然符合半金属的这个定义, 因为它的 Fermi 能级只位于一个多数子能带中。

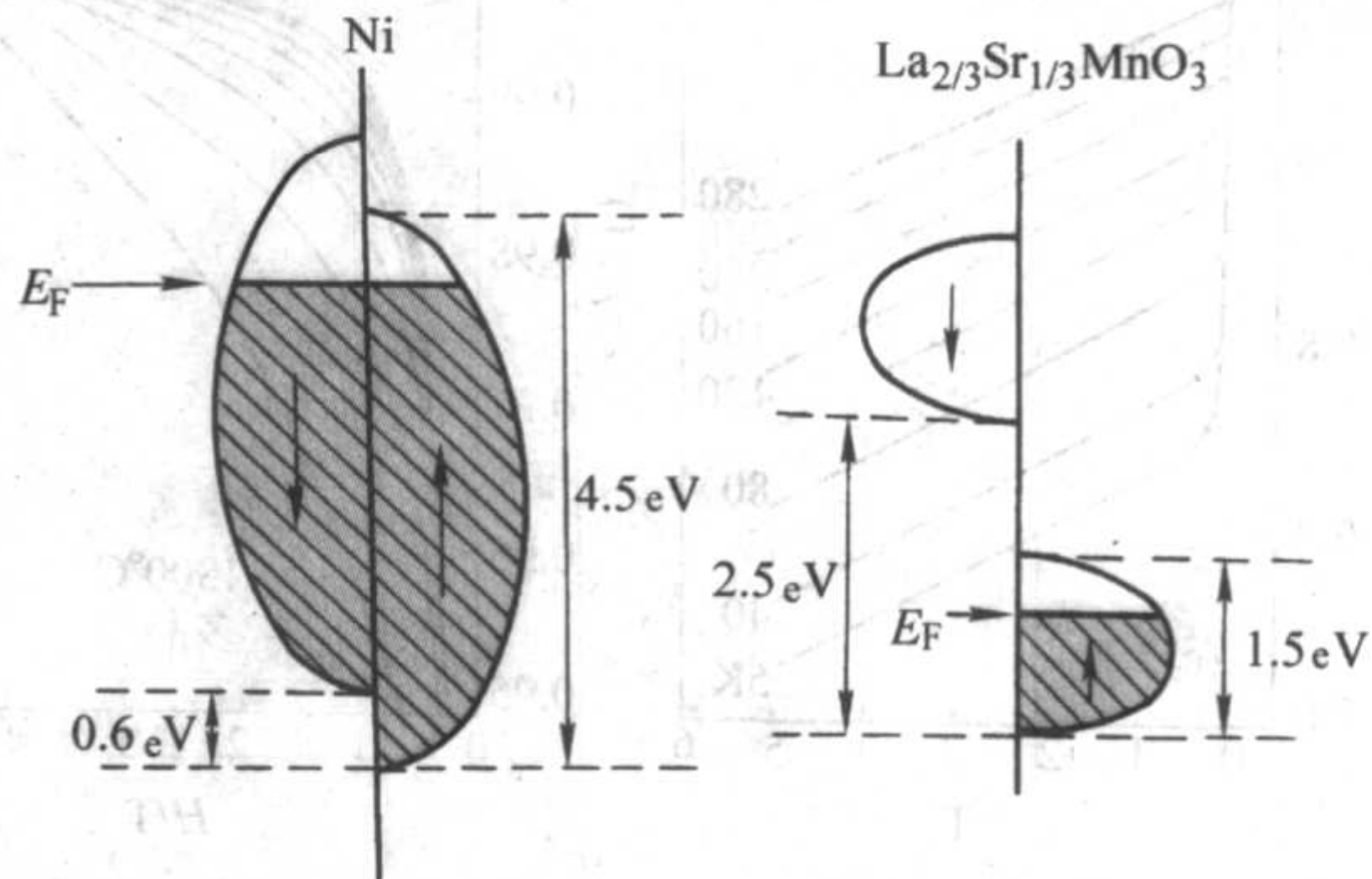


图 12.6-16 Ni 和  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  的能带结构示意图



图 12.6-17 示出了 Hwang 等对  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  的一个单晶样品和两个多晶样品测得的磁化强度和相对电阻率随磁场的变化。两个多晶样品是利用固态反应法分别在 1300℃ 和 1700℃ 烧结得到的，由于烧结温度相差很大，1700℃ 烧结样品内部晶粒直径大于 1300℃ 烧结样品。他们测得的  $\rho \sim T$  曲线表明，随着温度的下降，在  $T_c = 365\text{ K}$  处，三个样品的电阻率都有较陡峭的下降。在 5 K 时，单晶样品的电阻率最低 ( $35\text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}$ )，1700℃ 烧结样品的电阻率比单晶大一个数量级，1300℃ 烧结样品的电阻率又比 1700℃ 烧结样品差不多大一个数量级。三个样品在 0.5 T 磁场下测得的  $M \sim T$  曲线差别很小。但是，图 12.6-17 显示的磁电阻效应却有着很大的差别。比较图 12.6-17a、c、e 可知，单晶的磁电阻在低温时最小，如 5 K 时几乎为零；在 280 K 和 5 T 时，磁电阻为 4% 左右。两个多晶样品的行为正好相反，低温的磁电阻最大，280 K 时则最小，而且它们都显示出同样的特点， $\rho/\rho_0$  值随着磁场的增大，在低场下有一较陡峭的下降，随后再有比较平缓的增大，整个曲线明显可以分为两个阶段。他们认为，单晶样品所显示的负的 MR 是由本征磁电阻效应决定的，可以应用双交换模型加以解释。而两个多晶样品的输运特性和较大的低场磁电阻则是由晶粒间效应所决定，也即由自旋极化电子在晶粒之间的隧穿所决定的。这一研究阐明了体特性和界面特性的相对效应。在随后大量开展的对锰氧化物的磁电阻效应的研究中，证实了自旋极化隧穿机理对于获得较大低场磁电阻的重要性。Gupta 等人研究了外延膜和多晶膜中的磁电阻效应，结果和大块多晶样品是一致的。

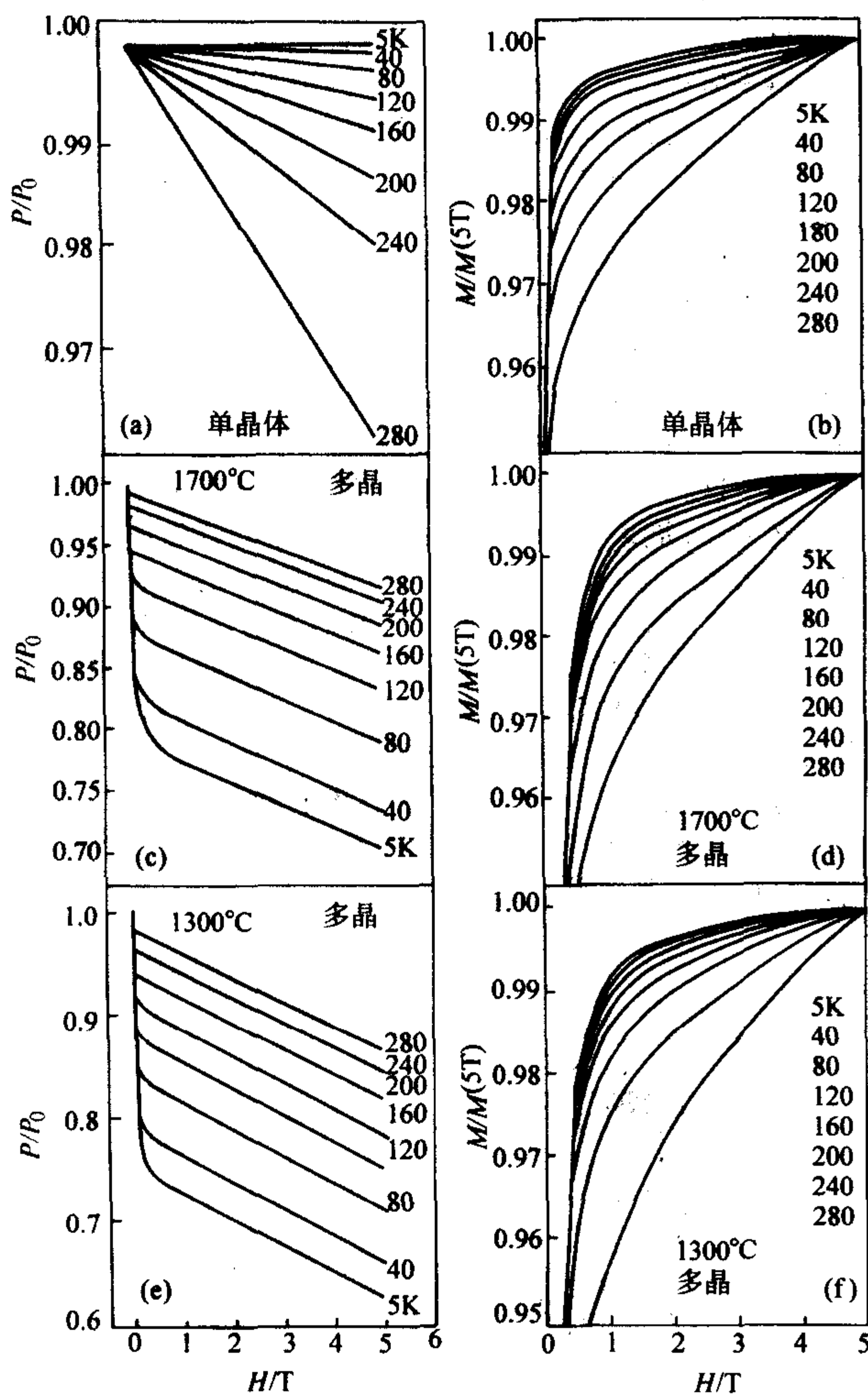


图 12.6-17  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  单晶和多晶样品的磁化强度  $M$  和相对电阻率  $\rho/\rho_0$  随磁场的变化

Balcells 等和 Hueso 等分别研究了  $\text{LaSrMnO}$  和  $\text{LaCaMnO}$  大块多晶样品晶粒间磁电阻对晶粒尺寸的依赖性。发现晶粒间磁电阻随着晶粒尺寸的减小而增大。Balcells 等报道晶粒间磁电阻在大约 30% 时达到饱和。在恒定温度下，电阻率的对数和晶粒尺寸成反比变化，表明隧穿势垒厚度随晶粒尺寸的减小而增大以及饱和磁化强度减小。这表明晶粒的表面层是处于磁无序态。

为了探索晶界对磁电阻效应的影响，许多研究小组制备了双晶结。将锰氧化物薄膜沉积在双晶衬底上，双晶衬底结晶学方向之间的位向偏离角为  $24^\circ$ 、 $36.8^\circ$  或  $45^\circ$ 。沉积后，薄膜进行图形化加工，使曲折形的通道和晶界交叉几次。因此，研究单一晶界的影响是可以实现的。在双晶结中看到的电阻率和磁电阻随磁场的变化类似于大块多晶样品的行为，明显可以分为两个阶段。电阻率在远低于居里温度时显示一个最大值，并且在小的外加磁场作用下有急剧下降。这一低场磁电阻随着温度的上升而增大，在低温下几乎高达 100%。

关于晶界对磁电阻效应影响的机理，Zieze 已经进行了系统的评述。他指出，有关多晶磁性氧化物的自旋极化输运的本质似乎已经得出一致的看法。人们已认识到电荷载流子输运是经由非弹性隧穿过程出现的。这就意味着磁输运强烈地依赖于势垒特征。晶界区显示磁有序，据推测是一种被破坏了的磁状态或者是带有某种破坏的主要反铁磁态，造成一种线性的高场磁电阻延伸到很高的磁场。非弹性隧穿过程对低场磁电阻是不利的，因为自旋极化在穿过磁性无序势垒的输运期间会减小。详细的情况读者可参阅文献。

在锰氧化物大块多晶样品或薄膜中引入第二相 Ag，可以明显增大低场磁电阻，这一点已为许多实验所证实。这种磁电阻增强效应和传导电子在 Ag 颗粒相与钙钛矿相之间界面处的自旋相关散射有关。

## 1.6 相分离

Dagotto 等最近系统评述了相分离在 CMR 材料中所起的关键作用，并指出了相分离的趋势是一种普遍存在的内禀特征，甚至在单晶中都可能存在。他们指出，相分离有两类：一类是由于电子浓度的不均匀性导致在纳米尺度的分离相之间形成共存团簇，称之为电子相分离；另一类是指化合物中由于掺杂引起的 A 位离子随机（无序）分布所导致的相分离，各相之间表现有渗逾（percolative）结构特点，并且这种混合相之间的转变是一级相变，在具有渗逾掺杂值时，对于外加磁场特别敏感，从而可以出现巨磁电阻效应。

如前所述，根据 Mn 离子中的  $e_g$  电子的带宽与相应出现的电磁性质的差别，现有的  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  化合物可以划分为以下三种类型：以  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  为代表的大带宽锰氧化物、以  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  为代表的中等带宽锰氧化物和以  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  为代表的小带宽锰氧化物。对于  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ，当其成分位于  $0.12 < x < 0.5$  范围时，会出现铁磁金属相，这时用双交换模型来描述可以充分解释电阻率和磁化强度之间存在简单相关性的各种现象。对于中等和小带宽锰氧化物，具有明显的相分离倾向。图 12.6-5、图 12.6-6、图 12.6-8 所示的相图中表明了锰氧化物中存在的相关相结构，具有不同浓度的相之间的电子相分离能够产生纳米范围的共存团簇。另一方面，不同类的 A 位离子的取代将导致锰氧化物的带宽发生变化，这种带宽的变化表面看来是由于 A 位平均离子半径的变化引起的，实际上，由于 A 位离子取代会导致不同的 A 位离子分布的无序在决定锰氧化物的性质方面同样非常重要。图 12.6-18a 示出了由于无序对金属-绝缘体相变的影响最终形成两相大团簇的示意图。如果在金属-绝缘体一级相变时，没有无序存在，系统处于“混乱”状态（con-



fused), 因而无法分辨是金属态还是绝缘态; 如果无序强烈到占优势的程度, 则两个竞争相的细小团簇就会形成, 这时晶格常数为典型的长度标度。如果无序不为零但适当弱, 由于空间无序的涨落就可在大范围内钉扎住一个相或另一个相, 导致它们成为尺寸长大到微米级的大团簇。由此根据渗逾特征算出的电阻率-温度曲线与实验十分相符 (图 12.6-18b)。

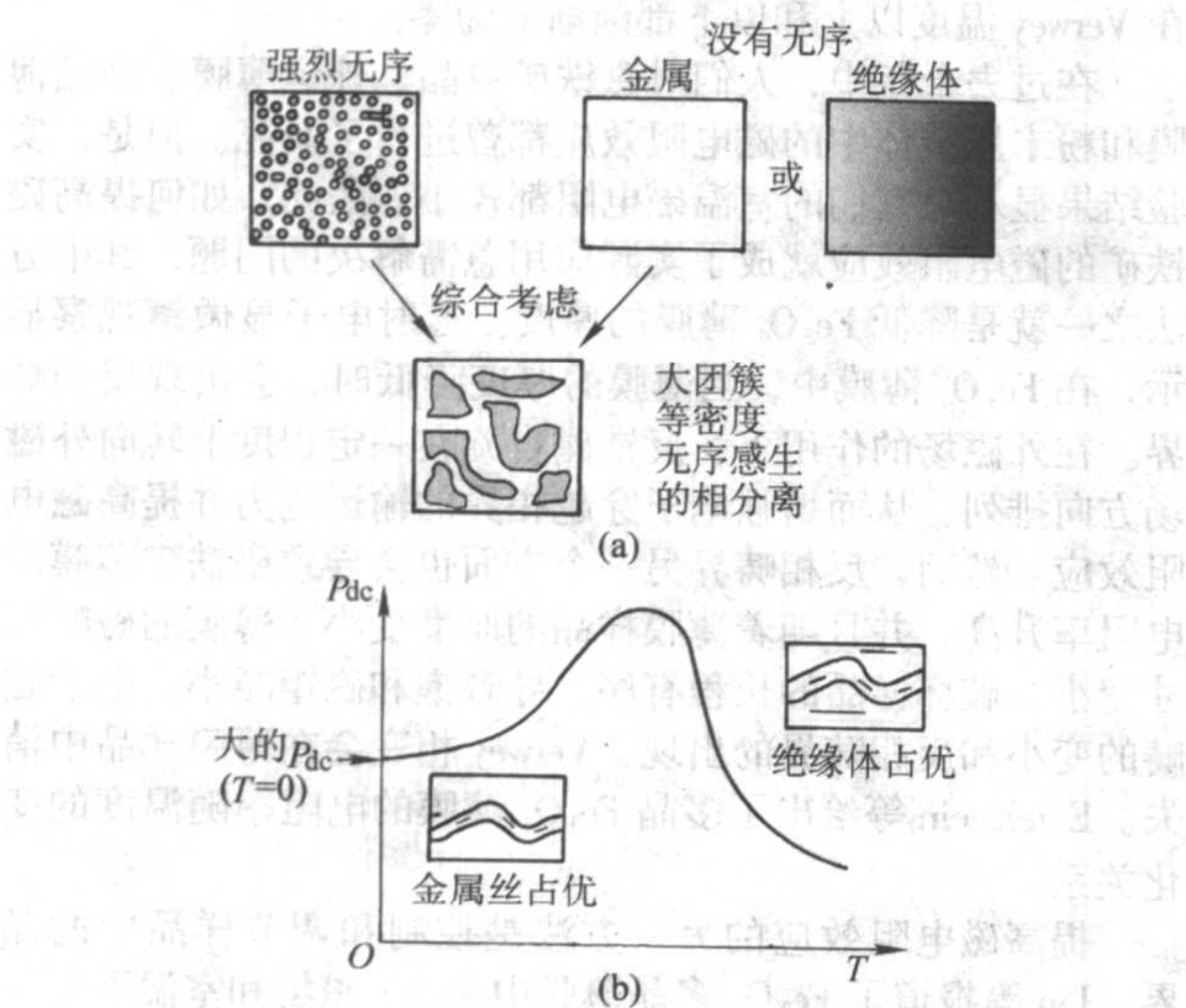


图 12.6-18 无序导致相分离示意图

关于相分离的最有说服力的证据是由 Uehara 等对  $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  系统进行研究而给出的, 如图 12.6-19 所示。该图表明了  $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  的输运和磁性能。12.6-19c 图中的实心圆或实心三角形表示铁磁转变温度  $T_c$ , 空心圆表示电荷有序转变温度  $T_{CO}$ ,  $s-r$  表示短程。注意该图中随着  $y$  的增大, 对应于电阻率峰值的温度急剧下降。还可看到电阻率在加热和冷却过程中显示出明显的滞后行为, 标志着化合物中存在一级相变的特征。此外, 图中还显示在低温下有特别大的剩余电阻率, 尽管这时有  $d\rho/dT > 0$ , 表明呈现金属行为。图 12.6-19b 显示 MR 值很大, 而且随着下降而急剧增大。即使在低温下电阻率已经不随温度变化的情况下 MR 仍然很大, 即大的 MR 不是在  $T_c$  时所特有的。Uehara 等将实验结果解释成存在两相共存的证据, 包含在小的  $y$  值时的稳定的铁磁金属相和在大  $y$  时 ( $\text{PrCaMnO}$ ) 稳定的电荷有序相。他们提出在中等成分区有一个渗逾转变。图 12.6-19c 中, 在低温和很窄的 Pr 含量范围内包含着一个标为“CO + FM”的相, 这相应于两相区。在其他区域已经观察到短程的铁磁有序和电荷有序。电子显微镜研究证实, 对于  $y = 0.375$  样品, 在 20 K 时共存区的畴尺寸大到 500 nm, 在 120 K 时, 团簇尺寸变成纳米量级大小。这些实验结果和 Moreo 等利用 Monte-Carlo 模拟计算而提出的思想符合得非常好。这种锰氧化物中由本征化学成分的无序而导致的两相共存现象被 Moreo 等人称之为无序诱导的相分离, 这种相分离的一个很明显的特征就是相互竞争的相具有相同的空穴掺杂密度。

最直接的混合相实验证据是由 Fath 等利用扫描隧道显微镜技术给出的, 他们指出在  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x \sim 0.3$ ) 薄膜样品中存在着微米尺寸的共存团簇, 实验结果如图 12.6-20 所示。图中由上到下由左至右磁场分别为 0 T、0.3 T、1 T、3 T、5 T、9 T, 在外磁场的作用下, 代表金属相的黑色区域逐渐由最初的小岛状合并为占主要地位的相, 如果表现为实际的有效电阻率, 应该在其中某个值 (金属相的渗流通路形成) 时发生磁场诱导的绝缘体-金属转变。样品的电导性质就来源于金属相与绝缘相的相互竞争的结果。他们的

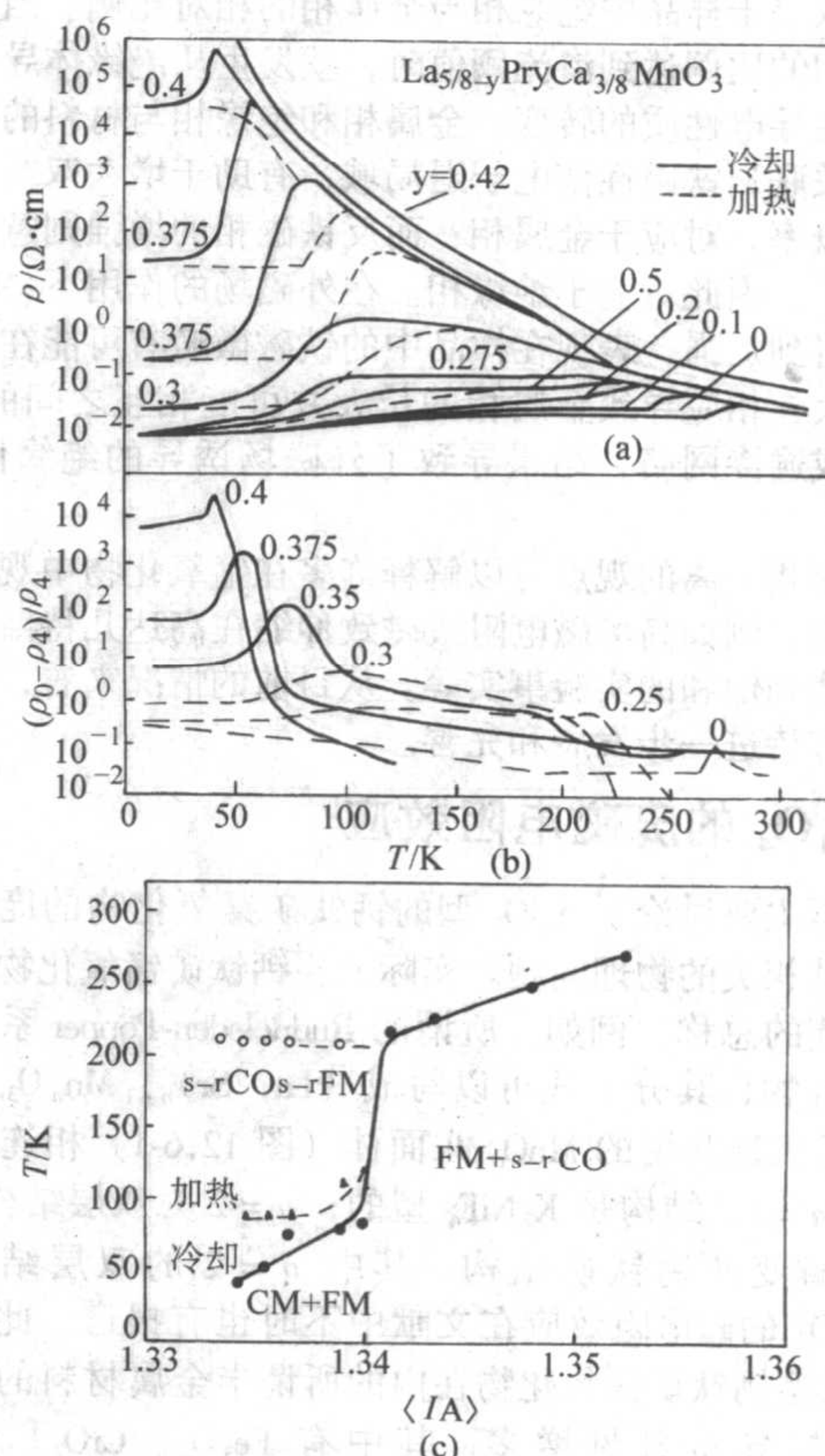


图 12.6-19  $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  的输运和磁性能  
(a) 为温度依赖性; (b) 有代表性样品的磁电阻;  
(c)  $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  的相作为  $(\text{La}, \text{Pr}, \text{Ca})$  的平均离子半径的函数

上述结果也可以用这种观点来解释。如果认定样品中是一种金属相和绝缘相的分离共存的形式, 则样品的电导应该为金属相和绝缘相渗流 (percolative) 导电所造成, 其电磁性质应

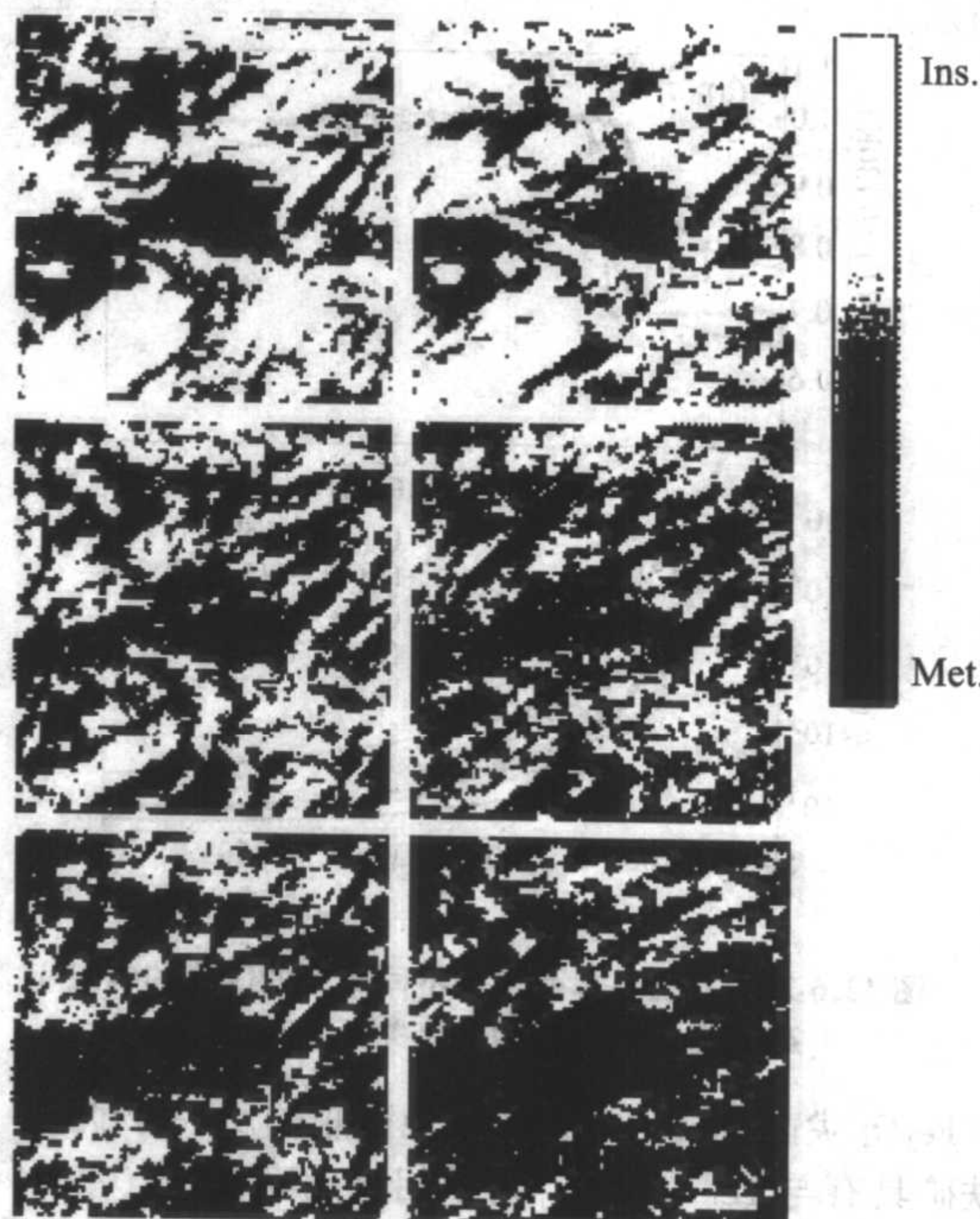


图 12.6-20 用扫描隧道显微镜  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x \sim 0.3$ ) 膜恰在居里温度以下不同磁场时观察到的影像图



强烈地依赖于样品中绝缘相与金属相的相对比例。当金属相与绝缘相的比例达到渗流阈值时,就发生从绝缘体导电性质到金属性导电性质的转变。金属相和绝缘相与材料的磁性相也紧密关联,铁磁性使电子退局域,有助于增大双交换中电子跃迁概率,对应于金属相;而反铁磁相的增强则意味着磁相的减弱,因此对应于绝缘相。在外磁场的作用下,样品的铁磁性得到加强,表现在样品中的铁磁微畴有可能在磁场作用下长大,相应导致金属相的长大并可能相互之间的连通、合并形成逾渗网络,结果导致了外磁场诱导的绝缘体-金属转变。

利用相分离的观点可以解释许多在锰氧化物中观察到的实验现象,例如高场磁电阻或磁致伸缩在高达几特斯拉磁场下仍未达到饱和的实验事实等。从目前的情况来看,相分离理论仍有待进一步发展和完善。

## 2 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的庞磁电阻效应

前面主要讨论了  $\text{ABO}_3$  型的钙钛矿锰氧化物的庞磁电阻效应及其相关的物理问题。实际上,钙钛矿锰氧化物是一个材料家族的总称。例如,所谓的 Ruddelsden-Popper 系列层状结构化合物,其分子式可以写成  $(\text{La}, \text{Sr})_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ , 其中,  $n$  是角顶共用的  $\text{MnO}_6$  八面体(图 12.6-1)相连层的数目。如  $n=1$ , 结构是  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型的;  $n=2$  为双层结构;  $n=\infty$  就是畸变的钙钛矿结构。其中  $n=2$  的双层结构,如  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  的磁电阻效应在文献中不时也有报道。此外,包括  $\text{ABO}_3$  型钙钛矿锰氧化物在内的所谓半金属材料的磁电阻效应的报导也日见增多,其中有  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CrO}_2$ 、 $\text{SrRuO}_3$ 、 $\text{Ti}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ (焦绿石)等。在这里,因篇幅有限,只能重点选择  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  作为例子进行讨论。关于其他一些材料的磁电阻效应,有兴趣的读者可以参阅 Ziese 的述评。

众所周知,磁铁矿  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  是一种具有反型尖晶石结构的亚铁磁体,居里温度高达 858 K。随着温度的下降,在 Verwey 温度  $T_v=120$  K 左右会发生无序-有序转变,体现在电阻率增大两个数量级和在磁场中磁化强度出现突然下降的现象。典型的磁铁矿单晶和薄膜的 Verwey 相变特征如图 12.6-21 所示。

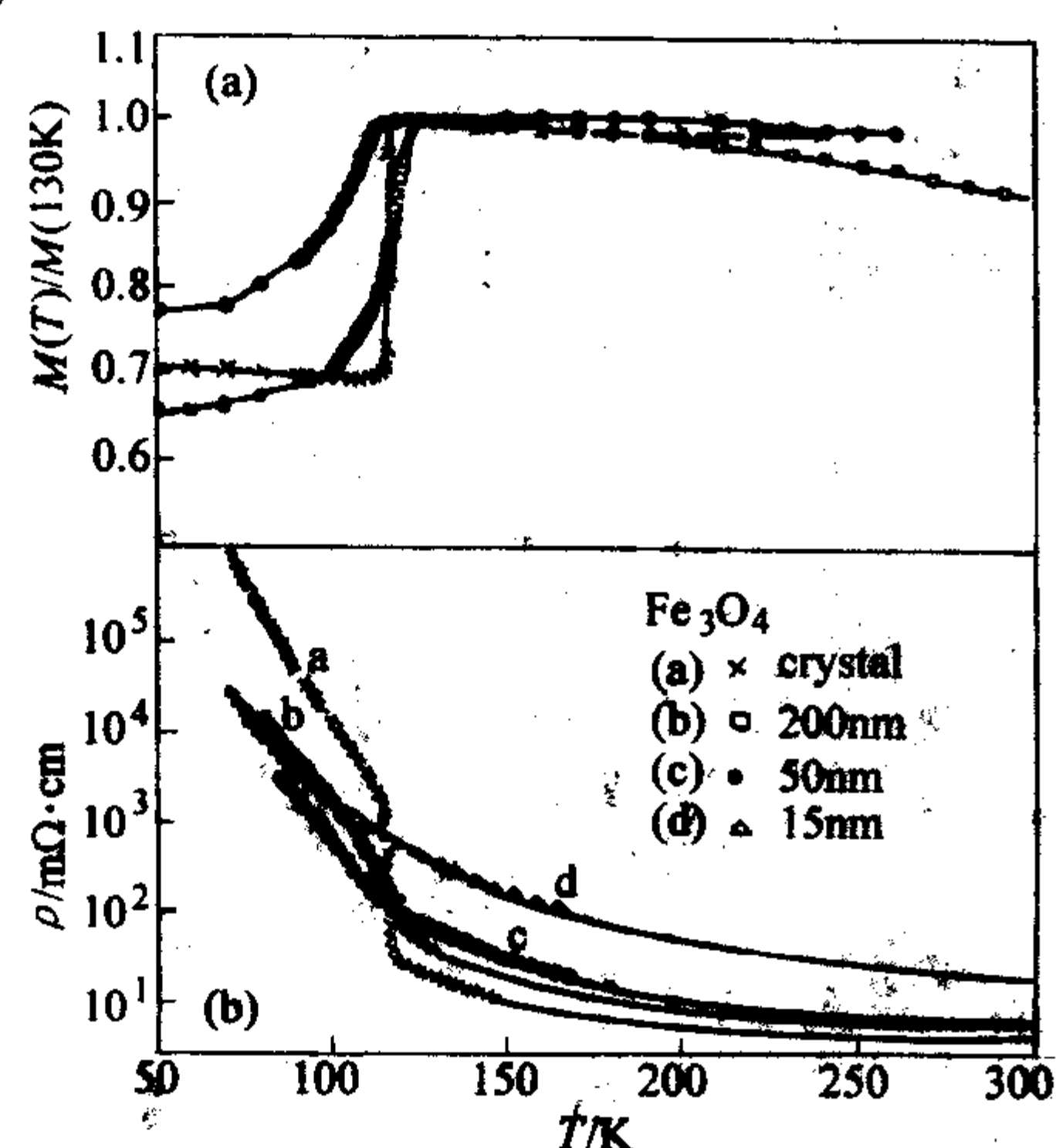


图 12.6-21 磁铁矿单晶和各不同厚度的薄膜的电阻和磁化强度随温度的变化关系 (Ziese 等)

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  尖晶石结构 A 位和 B 位磁矩的反平行排列,使得磁铁矿具有与  $\text{Fe}^{2+}$  ( $3d^6$ ) 离子相等的净磁矩 ( $\mu=4\mu_B$ )。它的导电机理在于占据 B 位的  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  离子间电子的跳跃。能带结构计算表明,磁铁矿是费米能级附近电荷载流子 100% 极化的半金属材料。

高居里温度使得磁铁矿成为最有希望实际应用于自旋电子学和隧道磁电阻器件的材料。因此,长时间以来磁铁矿的磁电阻效应备受关注。早在 1975 年,就已发现,多晶  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜在 Verwey 温度 (130 K) 附近具有最大的负的磁电阻,在 2.3 T 磁场下大约为 -7.4%。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  单晶的磁电阻效应一般也是在 Verwey 点附近有极大值,7.7 T 时 MR 约为 -16%,在 Verwey 温度以上和以下都渐渐变为零。

在过去十年中,人们对磁铁矿单晶、外延薄膜、多晶薄膜和粉末压结体中的磁电阻效应都曾进行了研究。但是,实验结果显示,它们的室温磁电阻都较小。因此,如何提高磁铁矿的磁电阻效应就成了实际应用急需解决的问题,其中方法之一就是降低  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜的厚度。透射电子显微镜观察显示,在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜中,当薄膜的厚度降低时,会出现反相畴界。在外磁场的作用下,反铁磁自旋在一定程度上转向外磁场方向排列,从而增强电子穿越相界的输运能力并提高磁电阻效应。然而,反相畴界另一个方面也会导致磁铁矿薄膜的电阻率升高,并且随着薄膜样品的厚度变小,薄膜的磁畴尺寸变小,破坏样品的长程有序,导致饱和磁矩减小。由于磁畴的变小和反相畴界的出现,Verwey 相变会在薄膜样品中消失。Eerenstein 等给出了多晶  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜的电阻率随温度的变化关系。

提高磁电阻效应的另一方法是控制和调节样品中的晶界。Liu 等报道了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  多晶薄膜中在 5 T 磁场和室温下有 -7.4% 的磁电阻,然而在 1 T 的低场下磁电阻仅为 -3% 左右。作者认为这种薄膜的磁电阻是由晶粒间自旋相关隧穿引起的。Hsu 等研究了成分为  $\text{Ag}_x(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x}$  的 ( $x$  为体积分数) 具有  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  相和金属 Ag 相的薄膜的磁电阻效应,发现了异常的磁电阻行为:即 0.8 T 磁场下室温磁电阻由纯  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜的 -1.25% 跳跃到  $x=0.005$  时的正值 (约 +0.4%),然后再跳回到  $x=0.02$  时的负值 -0.4%,最后随着  $x$  的增加逐渐趋近于 0。

Coey 等系统研究了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的粉末压结体、多晶薄膜和单晶的巨磁电阻效应。图 12.6-22 为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  三种形态的室温电阻和磁电阻随磁场的变化关系。从图中可以看出,室温磁电阻效应都很小。但是,他们通过将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉末在较高的压力下直接成型得到的样品(粉末压结体)却有 1.2% 的磁电阻。多晶薄膜的磁电阻为 1.6%,而单晶却是接近于零。注意图中三种样品的电阻差别是很大的。

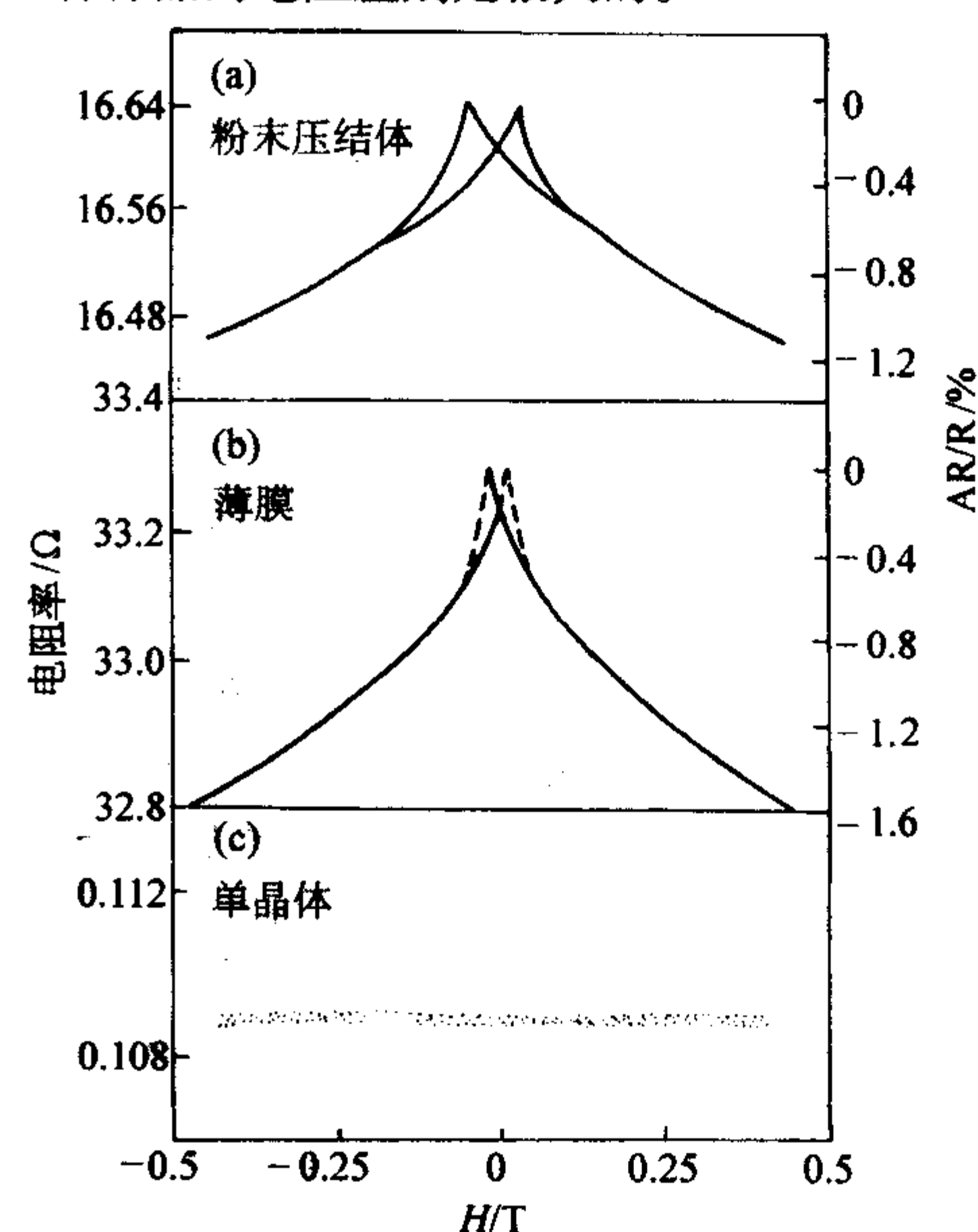


图 12.6-22 不同形式的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的室温磁电阻效应



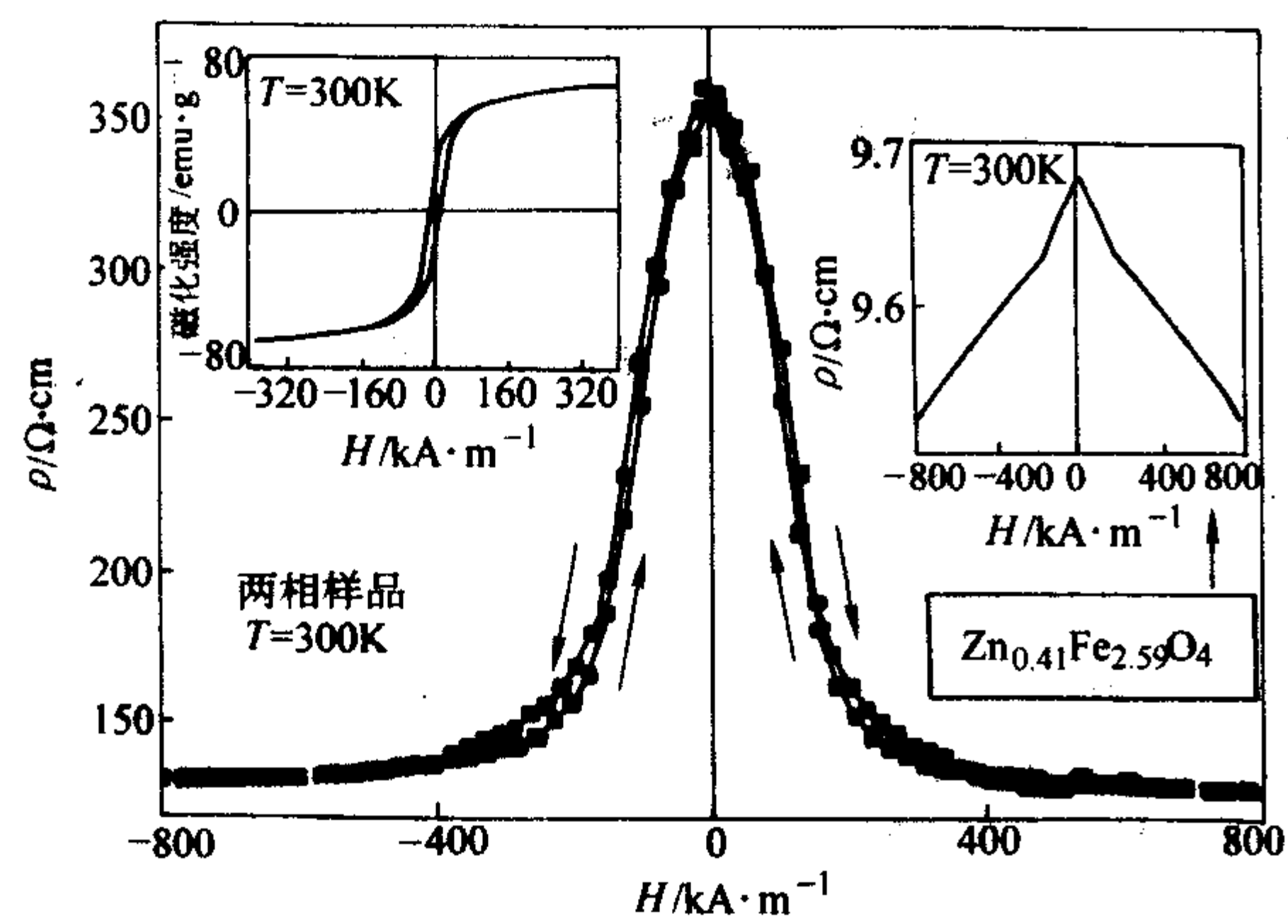


图 12.6-23  $(\text{ZnFe})_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  两相复合物室温下的电阻率随磁场的变化  
左插图是磁滞回线，右插图是单相  $(\text{ZnFe})_3\text{O}_4$  的电阻率随磁场的变化

Ziese 等报道了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  单晶在沿  $[110]$  方向通以电流进行磁电阻测量时可得 1 T 磁场下高达 70% 磁电阻，其温度范

围很窄，而且是在低温 Verwey 相变点附近才能得到。

最近，发现了用传统的固相反应法制备的大块多晶  $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x}\text{Ag}_x$  ( $x$  为摩尔分数) 存在显著增强的室温磁电阻效应。该系列样品的空泡率约为 22%。在 300 K 时， $x=0.3$  样品的最大磁电阻在 1 T 磁场下可达到 -5.1%，在 5 T 磁场下达到 -6.8%，而未掺 Ag 的大块多晶样品 ( $x=0$ ) 相应的磁电阻却只有 -1.8% 和 -2.4%。现在看来， $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的本征磁电阻效应确实很小，而非本征磁电阻效应不同作者报道的数值差别又很大，究其原因，微结构的差别可能是引起磁电阻效应差别的重要因素。今后，如果要想利用高居里温度的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  作为磁性传感器的材料，必须改善微结构，以获得最大的非本征磁电阻。在这方面，陈鹏等的结果就是一个最好的证明。最近，他们报道了用  $\text{Zn}^{2+}$  离子部分取代 Fe 离子，用溶胶-凝胶法制备了  $\text{Zn}_{0.41}\text{Fe}_{2.59}\text{O}_4$  和  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的复合物，其中， $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  处于晶界的位置，结果在 1 T 磁场下，室温和 4.2 K 时的磁电阻高达 158% 和 1 280%。图 12.6-23 示出了两相复合物的室温电阻率随磁场的变化，明显和右插图的单相  $\text{Zn}_{0.41}\text{Fe}_{2.59}\text{O}_4$  化合物的曲线不同。 $I$ - $U$  曲线的非线性证实这样大的磁电阻并非来自  $\text{Zn}_{0.41}\text{Fe}_{2.59}\text{O}_4$  的体特性，而是来自晶界处的隧穿型磁电阻。

编写：张世远（南京大学）



## 第7章 稀释磁性半导体材料

稀释磁性半导体 (DMS) 材料又叫做半导体自旋电子材料。在过去的十几年里, 自旋电子学大大地提高了硬盘的容量, 迅速进入计算机应用领域。在下一个十年, 半导体自旋电子学有潜力在微电子和光电子技术中获得重要的应用。从长远来看, 更具有革命性的应用是在量子计算中, 这涉及领域体系中自旋相干耦合的量子力学规律的应用。

金属自旋电子器件提供了存储和阅读硬盘、磁带或者 MRAM 上信息的新方法, 而半导体自旋电子学则提供更加丰富的应用方式。应用半导体自旋电子学能够发展一种集成存储、探测、逻辑和通信功能于一体的单个芯片, 来代替多个部件。例如, 它可以比现在的 MRAM 原型更好地集成 MTJ 和硅基电子学器件。半导体的光学性质也特别有利于转换磁学信息成为光学信号。同时, 自旋的操控比传统电子学中电荷的操控在速度和需要的能量方面更具有优势, 开发这些优点的概念性器件已经被提出。

对半导体中自旋操控的兴趣可以上溯到从铁磁金属向半导体注入自旋的最早探索, 这项工作起源于在半导体衬底上外延铁磁性金属的研究。Schmidt 等提出的理论指出, 由于金属和半导体的材料性质不同, 在扩散输运过程中产生有效的自旋注入是很困难的, 除非磁性材料存在几乎 100% 的自旋极化, 如半金属。尽管最近很多报道通过弹道输运 (如 Schottky 栅和隧道) 甚至在室温下成功实现了从金属到半导体中的有效自旋注入, 真正的功能性自旋电子器件的实现仍然需要在操作温度下具有铁磁性并和现有半导体材料相匹配的材料。

半导体自旋电子学最有吸引力的性质是长电子自旋寿命。Santa Barbara 大学进行了精细时间分辨磁光效应试验, 结果表明低温下的半导体中电子自旋寿命超过 100 ns。在异质结和量子点中, 纳秒动力学性质可以持续到室温。在大多数自旋动力学的实验中, 自旋极化都是通过光激发来实现的。但是, 对于实际的应用, 自旋电流的电注入和检测是最需要的。在金属-半导体异质结构中注入电子自旋的困难促进了有关稀释磁性半导体的研究, 因为 DMS 更容易和非磁性半导体联系起来用于自旋注入。GaAs: Mn 是研究得比较早的 DMS 材料之一, 它的铁磁性质可以延续到 170 K。一些材料则具有室温铁磁性, 如 GaN 和 ZnO 基的 DMS。

自旋电子学研究的领域是探索半导体中载流子的自旋运动规律及其应用, 其最主要的目标是通过在高于室温的条件下控制载流子自旋的注入, 输运和探测来获得电子学和光子学的新功能。一种典型的这类器件就是自旋晶体管, 这种晶体管与普通晶体管最大的不同就是用电的方法控制载流子的自旋极化方向, 从而实现晶体管的功能, 因而有非常高的速度而只消耗非常少的能量。在大多数情况下, 铁磁半导体的磁学性质是载流子的函数, 因此通过场控晶体管结构或者光激发来改变载流子密度就可能获得电学或光学控制的磁性。这种新型的磁性控制方式已经获得成功, 比如低温下光学和电学控制的 InMnAs 金属-绝缘体-半导体结构和电学控制的 Mn:Ge 结构。近来发表的综述性论文已经包括了很多材料体系的自旋注入、相干长度和磁学性质, 如 (Ga, Mn) As, (In, Mn) As 和 (Co, Ti) O<sub>2</sub>, 也包括从金属到半导体的自旋注入和自旋现象的应用研究。

### 1 稀释磁性半导体的磁性

稀释磁性半导体材料的磁有序机制目前存在两种理论模

型。第一种是基于 ZENER 模型的平均场理论。该理论假定稀磁半导体是一种随机的合金, 比如 (Ga, Mn) N 中 Mn 代替了 Ga 格子中的某个位置。第二种模型认为磁性原子形成了小的原子团簇从而产生了可以观察到的铁磁性。

Mn 在 II~VI 族化合物中一般是二价的, 并具有高自旋  $d^5$  ( $S=5/2$ ) 结构。这里, Mn 离子主要不是引入也不是束缚载流子, 而是产生局域自旋。对于低载流子密度, II~VI 稀磁半导体是顺磁性的, 但由于短程超交换相互作用, Mn-Mn 对呈反铁磁性。然而, 反铁磁耦合能够被以空穴为媒介的铁磁相互作用补偿掉。在 III~V 族化合物中, 替代三价金属的 Mn 原子提供局域自旋和空穴, 因此外在的共掺杂对于产生载流子自旋-自旋相互作用并非是永远必须的。

磁性金属中, 载流子在促进局域自旋之间的铁磁自旋有序的角色已经在 20 世纪 50 年代被 Zener 注意到。这种有序可以被观察到, 自旋子能态 (被局域自旋交换耦合所分裂) 之间载流子分布的总能量极小化导致了这种有序。然而, 一个更细致的量子处理表明, 根据著名的 Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) 模型, 局域自旋之间的相互作用强度随着它们之间的距离变化而振荡。由于大的态密度及阴离子 p 态和磁性离子 d 态之间的自旋依赖杂化, 在四面体排列的 DMS 中存在空穴的情况下, 载流子引起的自旋-自旋相互作用非常强。有趣的是, 这个载流子引起的 Zener/RKKY 铁磁性被载流子液体中的交换相互作用所增强, 因此, 在这些系统中, Stoner 机制对于居里温度的大小有很大的影响。

平均场理论主要假定, 铁磁性是以材料中的自由空穴为媒介, 通过磁性离子 (如 Mn) 之间的局域磁矩相互作用而产生的。在这里, 自旋-自旋耦合也被假定为一个长程相互作用, 可以应用平均场近似。

在平均场理论的基本构成中, 由于 Mn 离子的分布, 这个模型采用了一个有效晶体近似来计算有效的自旋密度。居里温度  $T_c$  相对于一个给定的具有特别 Mn 浓度和空穴密度的材料来说, 是由铁磁性或者反铁磁性相互作用之间的竞争来决定的。在存在载流子的情况下,  $T_c$  可以由下面公式来表示

$$T_c = [N_0 X_{\text{eff}} \cdot S(S+1) \beta^2 A_F P_S(T_c) / 12 k_B] - T_{\text{AF}}$$

这里  $N_0 X_{\text{eff}}$  是有效自旋浓度;  $S$  是局域自旋态;  $\beta$  是 p-d 交换积分;  $A_F$  是 Fermi 流体参量;  $P_S$  是总态密度;  $k_B$  是 Boltzmann 常数;  $T_{\text{AF}}$  描述了反铁磁相互作用的分布。这个理论考虑了位置无序效应, 非直接交换相互作用, 空间不均匀性和自由载流子自旋极化。

平均场模型和它的变体模型对于一些材料的  $T_c$ , 如 (Ga, Mn) As 和 (In, Mn) As, 提出了可靠的估计, 并且预言 (Ga, Mn) N 的居里温度将会超过室温。图 12.7-1 是四种不同的平均场理论变种预言的 (Ga, Mn) As 和 (Ga, Mn) N 的铁磁转变温度。这里一种是标准的平均场理论 ( $T_c^{\text{MF}}$ ), 一种理论是考虑了价带中空穴之间的库仑相互作用 (Exchange-enhanced,  $T_c^{\text{X}}$ ), 另一种理论是考虑到了 Mn 离子取向的相互关系 (Collective,  $T_c^{\text{coll}}$ ) 或者对基于激发的自旋波抵偿了基态的总自旋进行的估计 ( $T_c^{\text{ex}}$ )。需要指出的是, 对于 (Ga, Mn) As, 任何计算的  $T_c$  值对于材料中空穴密度的依赖性都要比 (Ga, Mn) N 更陡峭。预言的  $T_c$  值的范围, 对于 GaAs 比 GaN 有更宽的分布。这个数据强调了一点就是对于 (Ga, Mn) As, 平均场理论给出了相当可靠的预言, 对于 (Ga, Mn) N 而言, 在一定阶段却并不精确。



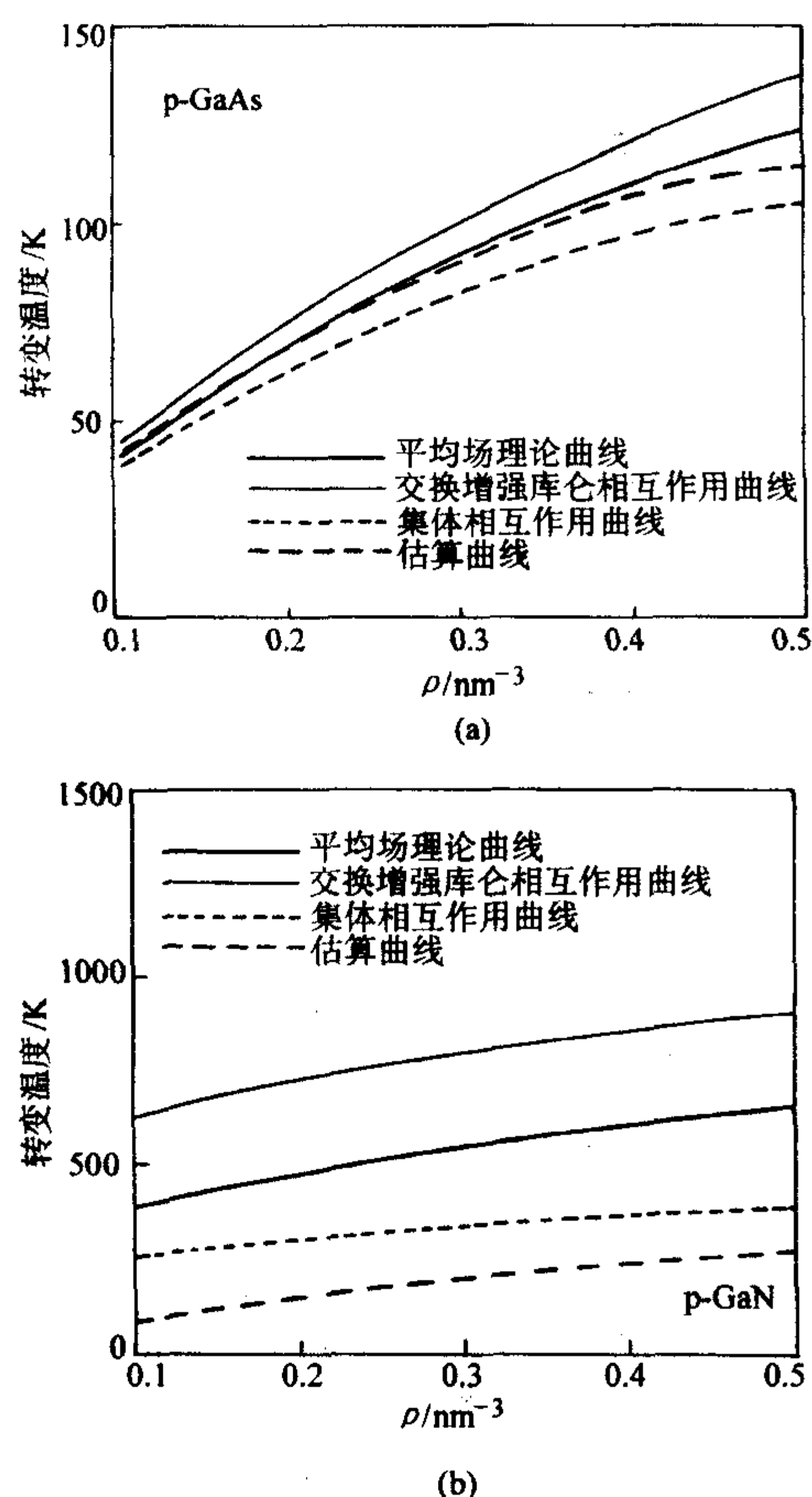


图 12.7-1 在含 5% Mn (摩尔分数) 的 (Ga, Mn) As (a) 和 (Ga, Mn) N (b) 中预言的铁磁转变温度作为空穴密度的函数曲线  
每个图形中四条不同的曲线来源于平均场理论的不同变量

目前为止, 理论工作中通常假定的空穴密度很难在所有材料中实现。GaAs 可以很容易地用浅受主如 C 掺杂产生大约  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  的空穴密度, Mn 受主也能对空穴有所贡献, 但是 GaN 中 p 型掺杂在正常情况下却被限制到一个很低的值。例如, GaN 中最普通常用的受主掺杂剂 Mg 的离子化能级 ( $E_a$ ) 相对较深 ( $E_v + 0.17 \text{ eV}$ ), 因此在室温下只有少量的受主被离化。在 GaN 中, 当 Mg 受主的浓度超过  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  时, 典型的空穴浓度只有  $p \sim 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (25°C)。最初的研究显示, GaN 中 Mn 的能级很深, 大约  $E_v + 1.4 \text{ eV}$ , 因而在大多数情况下是一个无效的掺杂剂。有一些办法可以用来增强空穴的浓度, 比如施主和受主共掺杂可以减少自补偿效应, 或者使用 AlGaIn/GaN 超晶格选择掺杂, AlGaIn 垒层中的 Mg 受主可以传输自由空穴到 GaN 量子阱中去。这些方法表明在优化的条件下可以提高 GaN 中空穴浓度到  $> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (25°C)。

在理论工作中, 需要进一步探索的问题是电子在稳定 DMS 材料的铁磁性起源中所起的作用。因为, 目前大多数 (Ga, Mn) N 铁磁性的发现, 都是发生在 n 型的材料中。

对于 DMS 材料, 当大多数理论工作都集中在使用 Mn 作磁性掺杂剂的时候, 在鉴别其他过渡金属离子是否有效方面也取得了一些进展。图 12.7-2 显示了所预言的掺杂不同 3d 过渡金属离子的 GaN 的稳定性。这个结果是基于局域自旋态密度近似, 假定 Ga 原子被磁性离子随机取代, 没有考虑任何额外的载流子掺杂效应。研究发现 (Ga, V) N 和 (Ga, Cr) N 在所有的过渡金属浓度中显示出稳定的铁磁性, 而 Fe、Co 或者 Ni 掺杂却产生了自旋玻璃基态。

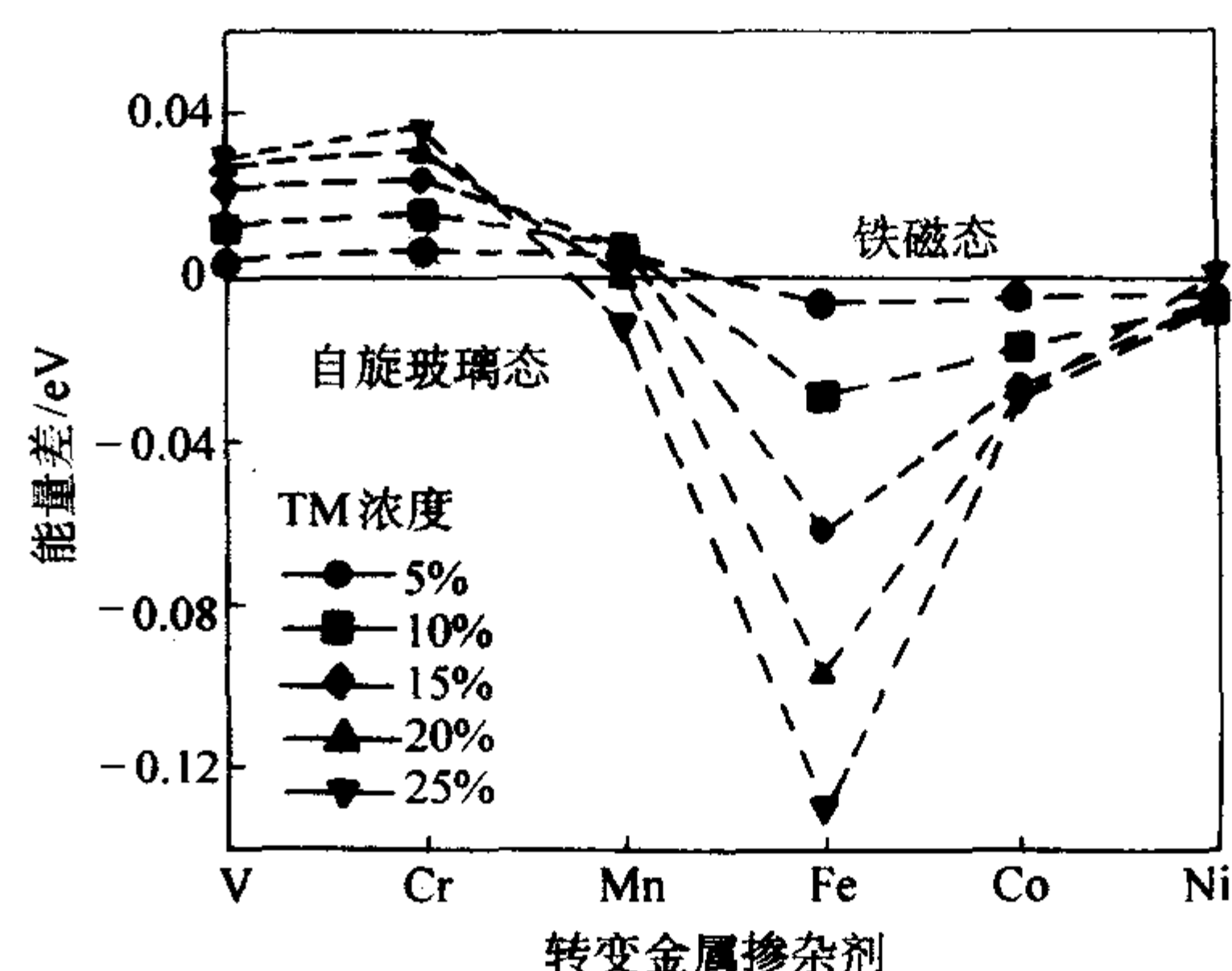


图 12.7-2 理论预言的不同过渡金属原子在 GaN 中铁磁态的稳定性与过渡金属浓度的关系

垂直轴代表每一种金属原子之间铁磁态和自旋玻璃态的能量差别

实验上验证铁磁性的产生机制很困难, 不同样品的性质依赖于生长 DMS 材料的生长条件。实验制备的样品中很有可能包括了从单相随机合金到磁性原子沉淀和第二相形成的纳米簇。因此, 有必要逐个例子来确定磁性产生机制。这只能通过详细地分析测量磁学性质和能够检测其他相或者衬底的材料测试方法之间的相互关系来获得。如果稀磁半导体材料的磁学行为是一种已知的铁磁第二相 (如 (Ga, Mn) N 中的 MnGa 或者  $\text{Mn}_4\text{N}$ ) 的特性, 很明显平均场模型将不适用。到现在为止, 大多数关于 DMS 室温铁磁性的实验报告, 使用 X 射线衍射, 选区衍射花样, 透射电子显微镜, 发光或者 X 射线吸收 (包括扩展 X 射线吸收精细结构, EXAFS) 来确定是否磁性原子替代母体材料的金属原子形成合金。即使知道了磁性原子的稀释水平, 直截了当地确定铁磁性的起源经常也是非常困难的。非直接的测试方法如 SQUID 测量并不能排斥任何铁磁性金属间化合物作为这个磁信号源的可能性, 甚至一些反常的或者特别的霍尔效应的存在, 尽管被广泛用于验证单相系统, 也可能不足以确定一种 DMS 材料的磁性起源。可以肯定存在这样的例子, 磁学活性的团簇或者第二相能够存在于准随机合金中, 几种不同的机制都可能对观察到的磁学行为有贡献。因此, 有大量的机会使用新的元素和晶位特别分析技术, 如各种各样的扫描隧道显微镜和 Z 衬度扫描隧道显微镜等, 来探求对新型 DMS 材料的铁磁性起源的更深层次的理解。

已经有一些实验研究结果相当有说服力地证明在铁磁有序系统中价带空穴的决定性角色。通过研究居里温度  $T_c$  在 (Ga, Mn) As 外延薄膜中作为杂质补偿度的函数和在 p-(Zn, Mn) Te 中受主浓度的函数, 确证了前述的结论。同时, 和理论预言相一致, 在重掺杂 n 型 (Zn, Mn) O 中, 高于 1 K 的情况下, 没有铁磁性有序被探测到。然而, 按照图 12.7-3 的实验结果, 外磁场和控制电子浓度的栅电压的适当结合, 在高质量的调制掺杂 n-(Cd, Mn) Te/(Cd, Mg) Te 异质结构中, 直到 2 K 都可以观察到铁磁基态。当具有相反自旋取向的两个部分填满的 Landau 能级同时存在的时候, 量子霍尔铁磁性就会出现。由于在量子化磁场中的二维系统态密度的增加, 使得载流子液体的类 Stoner 不稳定性出现了。另外, 由于 Mn 自旋的 s-d 交换相互作用引起了电子自旋分裂的加大, 这样的结构导致了 Landau 能级的交叉。

从理论方面来看, 这一结果表明比起 Zener/RKKY 机制, 双交换和超交换可能解释铁磁性, 特别是对那些包含不仅仅是 Mn 磁性元素的系统。毫无疑问, 寻找功能铁磁半导体纳米结构和他们的理论模型已经发展成为今天的材料科学和凝聚态物理的一个重要的分支。



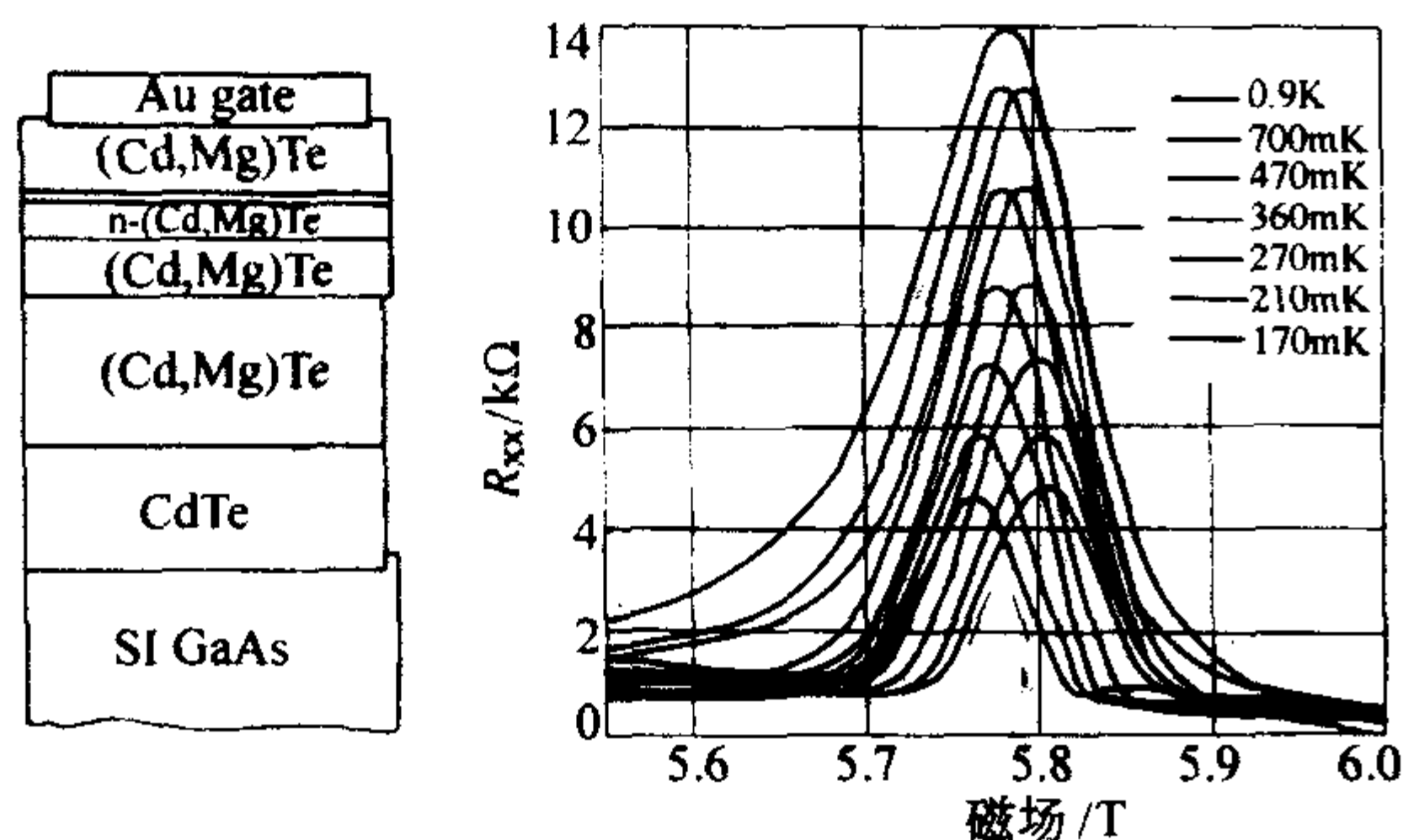


图 12.7-3 在包含一个金属栅来改变电子浓度的调制掺杂 p-(Cd, Mn)Te 量子阱的量子霍尔阻抗  
5.8 T 下的阻抗突变发生在自旋取向相反的基态和激发态 Landau 能级的交叉部分 ( $0\uparrow$  和  $1\downarrow$ )

## 2 自旋的注入

为了制造一个自旋电子器件，最主要的需求是一个可以产生自旋极化电流的部分和一个可以检测自旋极化电流的部分。

产生自旋极化电子的最简单方法是通过铁磁材料传递电流。为了使该方法能够实现，铁磁材料必须是单晶，以便它能够均匀的方式极化电子。同样的，自旋极化器也可以成为一个对自旋极化方向敏感的探测器。如果两个磁化方向平行排列，电流可以很低的阻抗通过，如果两个磁化方向反平行排列，整个系统的阻抗达到最高。

目前为止，最成功的自旋电子器件之一是自旋阀。这是一个利用磁性材料层状结构的器件，对磁场具有很大的敏感性。当存在磁场时，它允许所有电子通过，而在没有这样一个场的时候，它只允许有特定自旋的电子通过。

现在半导体器件的功能依赖于对电子电荷的控制。然而，载流子不仅仅具有电荷，还有自旋。自旋输运相对于电荷输运有一个主要的优点：量子相干性能被保持更长时间。几种建议的器件，比如自旋晶体管、自旋存储器，还有自旋量子计算机均应用半导体中自旋依赖的效应。迄今为止，仅有的利用自旋输运性质的商业应用（如磁盘驱动器中的阅读头）依靠金属中的巨磁阻。然而，半导体中自旋的控制与现代半导体技术的结合完全可能导向更广泛的应用。

有两种可能的方法来产生半导体中自旋极化载流子：从铁磁体或者从磁性半导体中通过电注入或者光注入方法。光学激发对于通常并不需要任何光的器件的应用来说并不是非常令人满意。然而，电注入已被证明是一个相当困难的任务。极化载流子产生以后，由于自旋和其他角动量（如轨道角动量）间存在相互作用，极化很可能相当快地就消失了。因此，第二个挑战是抑制载流子自旋弛豫以便能够在一定的距离上操作自旋和输运极化载流子。

很多处于铁磁态的材料都有一个平衡载流子自旋极化的真实自由度。然而，如图 12.7-4 所描述的，这通常对于自旋电子学应用是不够的，因为典型的应用需要电流流动或者非平衡自旋（极化）的操控。产生非平衡自旋不仅对于自旋电子器件来说极为重要，它同时也常被用作一个敏感的微观工具来研究各种各样的基本性质，从自旋-轨道超精细相互作用到高温超导体的成对对称性，和高能物理中测量违背奇偶性的自旋极化束的关系。

非平衡自旋是起源于输运，光学或者共振方法的泵浦来源的结果。一旦泵浦关闭了自旋，就会返回到平衡值。对大多数的应用，需要有一个很长的自旋弛豫时间。已经证明短自旋弛豫时间在快速交换的应用中是非常有用的。

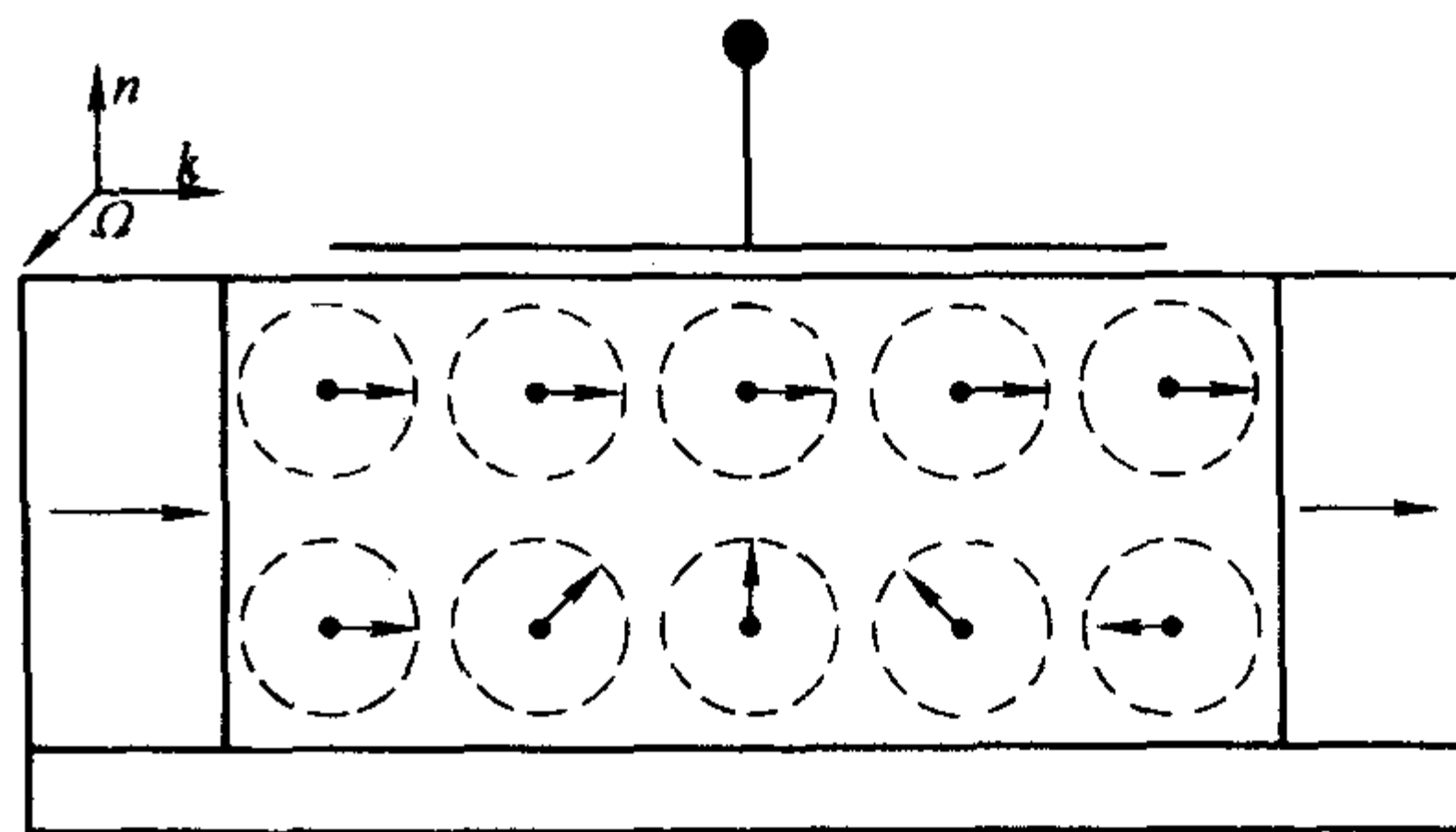


图 12.7-4 Datta-Das 自旋场效应管示意图

源（自旋注入）和漏（自旋检测）是铁磁金属或者半导体，具有平行的磁矩。注入的极化电子（波矢  $k$ ）沿着准一维沟道（比如，通过一个在平面内正交于  $n$  的 InGaAs/InAlAs 异质结构）方向移动。电子自旋发生关于进动矢量  $v$  的进动，起源于自旋-轨道耦合，并由沟道的结构和材料的性质决定。 $v$  的大小随沟道顶部的栅电压可调节。如果电子自旋在初始方向（顶部箭头）漏点处（例如，进动周期比飞行时间更大），电流大；如果方向相反（底部），电流就小。

作为产生非平衡自旋的输运方法之一，电子自旋注入已经在实验上被 Clark 和 Feher 小组实现。他们在恒定的外加磁场下，在 InSb 样品上通上直流电流。其原理是基于 Feher 效应，电子和核自旋间的超精细耦合伴随着不同的温度（代表电子速度和电子自旋数目），对动力学原子核极化起作用。Clark 和 Feher 与 Tedrow 和 Meservey 对光注入极化的原理，Aronov 和 Pikus 等对从铁磁体注入电子自旋到金属、半导体和超导体等方面给出了几个重要的理论结果。Aronov 预言，当电流通过  $F/N$  结（图 12.7-5），铁磁体中的自旋极化载流子会对进入非磁性区域磁化的净电流（net current）有贡献，从而引起非平衡磁化  $dM$ ，如图 12.7-5b 所示由于自旋扩散而产生空间宽度。这样一个  $dM$ ，相应于非平衡自旋的积聚，首次被 Johnson 和 Silsbee 在金属中测量到。在恒稳态，通过磁化电流和自旋弛豫来实现自旋间的平衡，就可以得到  $dM$ 。

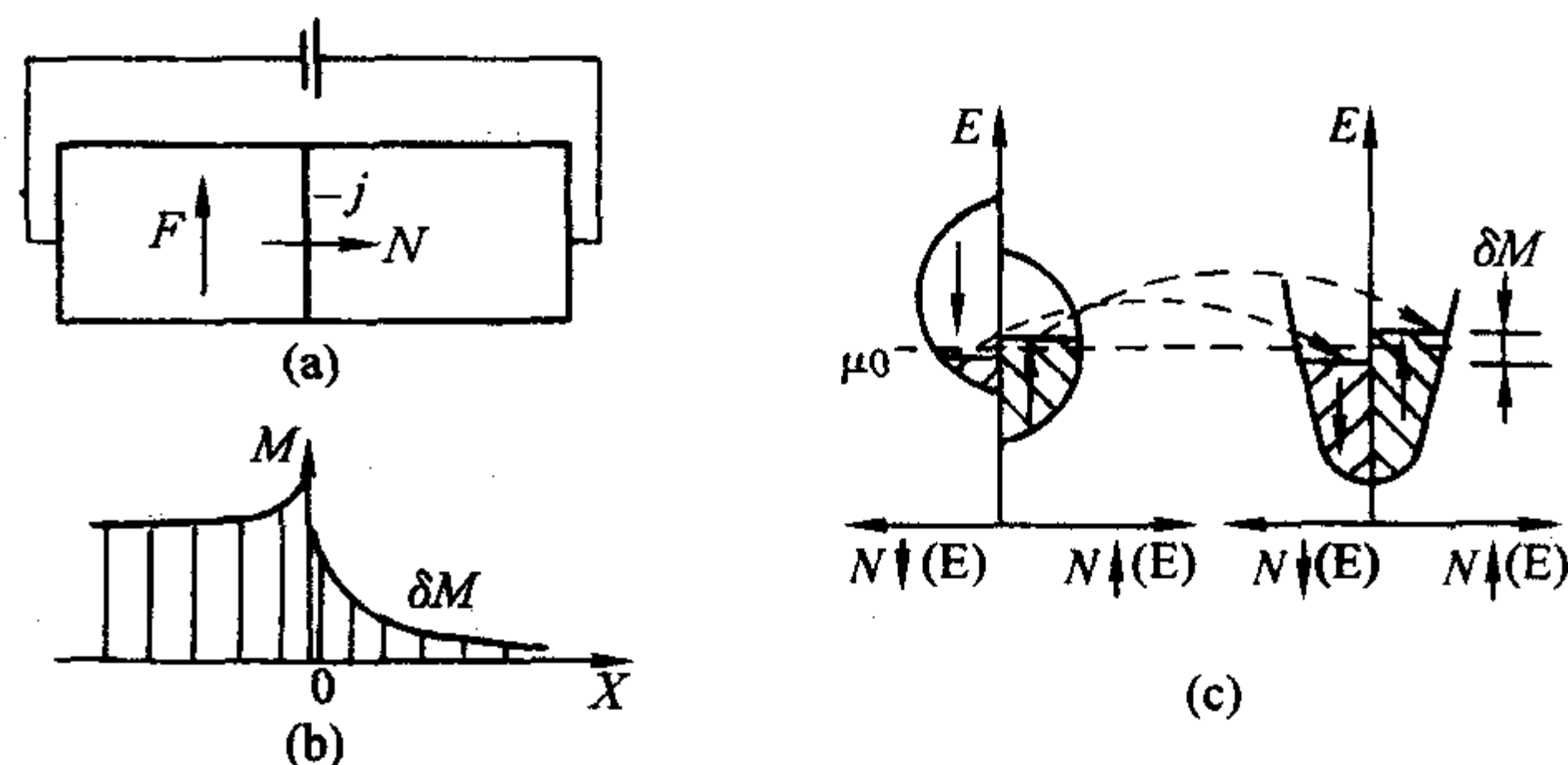


图 12.7-5 从铁磁体 (F) 到正常金属 (N) 的电子注入观点的一般描述。电子流从 F 流向 N

- (a) 器件结构示意图 (b) 磁化  $M$  与位置的关系：非平衡磁化  $dM$ （自旋集聚）的函数被注入正常金属  
(c) 通过  $F/N$  界面输运的不同自旋取向决定的态密度分布  
态密度填充的不等能量水平描述了自旋决定的电化能平衡和平衡值  $m_0$  的不同

非平衡自旋极化和自旋积聚也可能通过光学方法如光学取向或者光学泵浦的方法产生。在光学取向方面，被吸收的圆偏振光的角动量被转移到媒质中。电子轨道动量被光直接导向，通过自旋-轨道相互作用，电子自旋被极化。在一个先驱性的工作中，Lampel 证明了硅中的自旋可以被光学导向（极化）。该技术来源于 Kastler 提出的光学泵浦，即光学激发改变了原子基态中 Zeeman 和超精细水平的相对数目。以前关于自由原子的研究是类似的，半导体中的光学取向和电子与原子核自旋之间的强耦合以及粒子的宏观数目相比，具有



很重要的不同。极化核子可以对电子施加大的磁场（约 5 T）。在体 III~V 族半导体，如 GaAs，光学取向可以导致 50% 的电子密度极化，这一结果在降低维度的量子结构中或者使用应变可以被进一步增强。在激发光的偏振变化中（从正向到反向螺旋性），简单的反向也倒转了电子密度极化的标记。综合负的电子亲和能的半导体中的光学方向性的这些性质，使得自旋极化电子发光效应被用作高能物理和研究表面磁性中强有力的探测技术。

### 2.1 创造自旋极化载流子-光学激发

圆极化光的吸收遵循图 12.7-6 所示的选择定则。箭头的数目表示跃迁的相对浓度。因此，通过圆极化光的吸收来产生自旋极化载流子是可能的。在体半导体中，极化的最大程度可以获得 50%。在量子限制或者应变的情况下，价带劈裂，100% 极化是可能的。

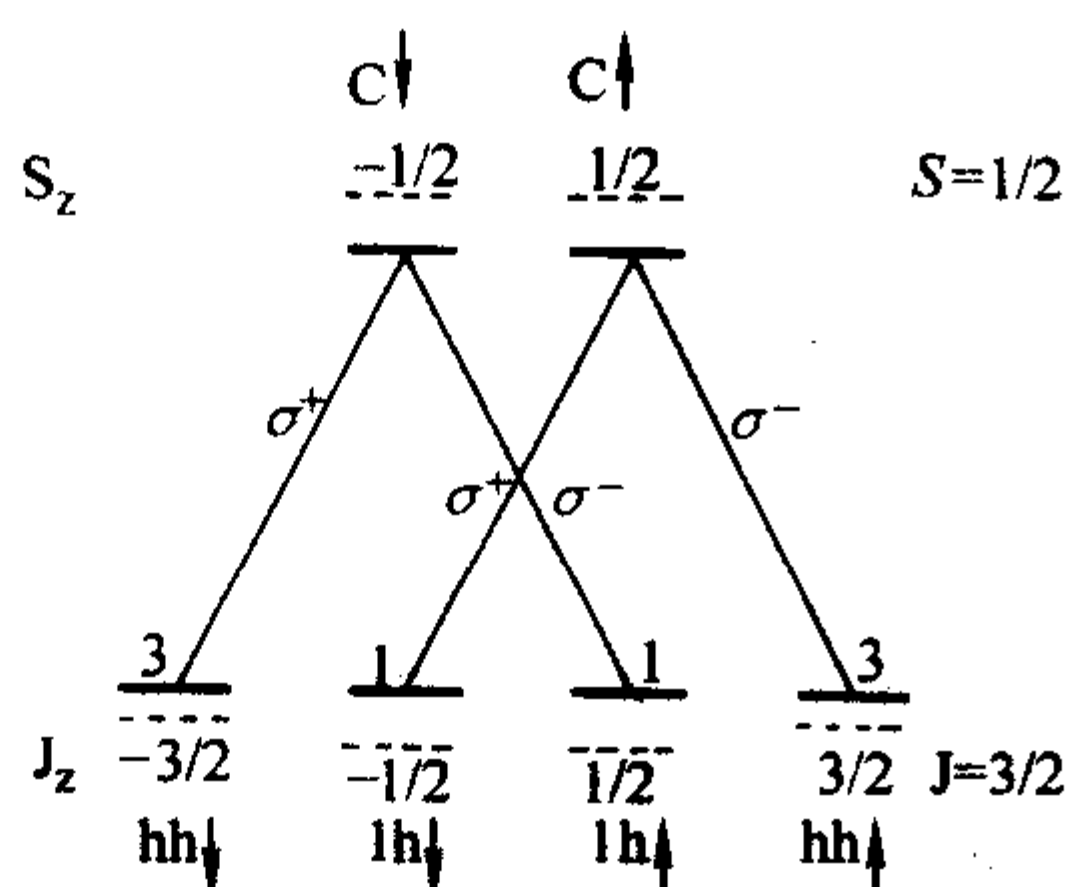


图 12.7-6 圆极化光的选择定则

自旋向上和自旋向下按照 3:1 的比率产生（50% 极化）。如果价带被劈裂（由于量子限制或者应变），100% 的极化是可能的

在稀磁半导体（通常是 Mn 掺杂的 III~V 或者 II~VI 半导体）中，电子自旋的一个取向在中等磁场中就可以被选择出来。这提供了使用 DMS 作为自旋极化器来注入电子自旋极化进入正常半导体中（图 12.7-7）。

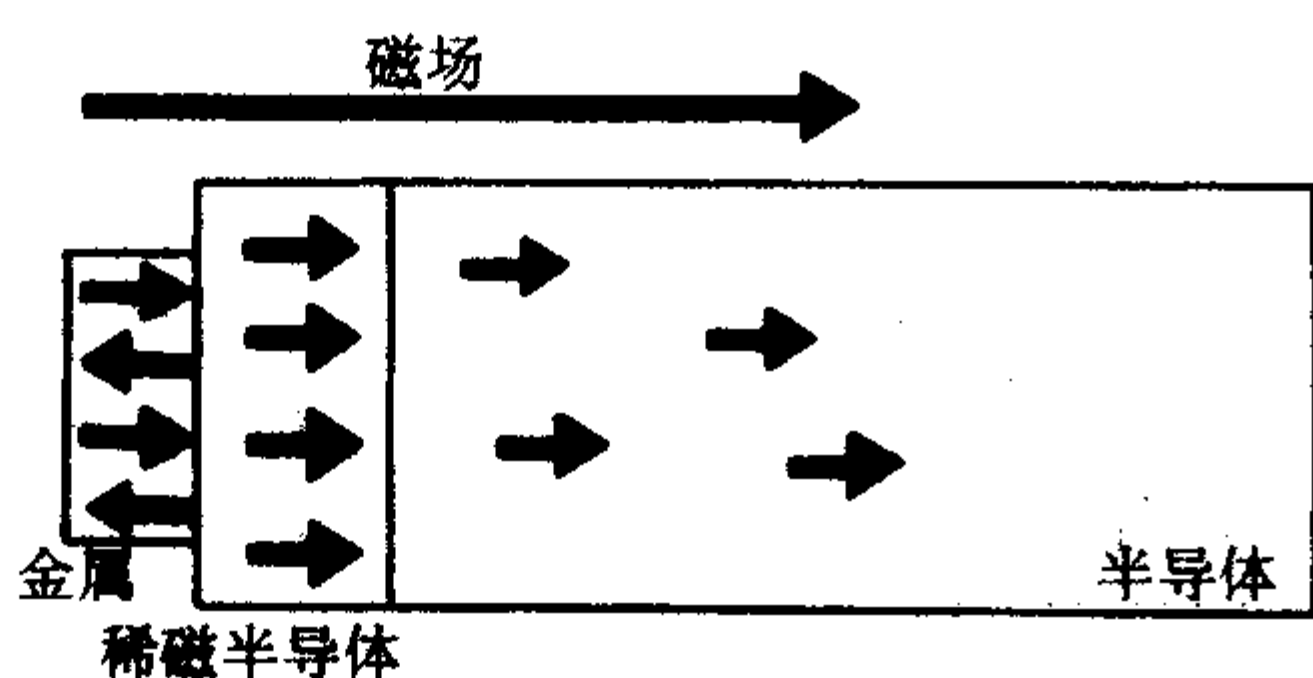


图 12.7-7 使用 DMS（如 MnGaAs, CdMnTe）作为自旋排列来注入极化载流子到非磁性半导体，大约 50% 的极化已经被获得

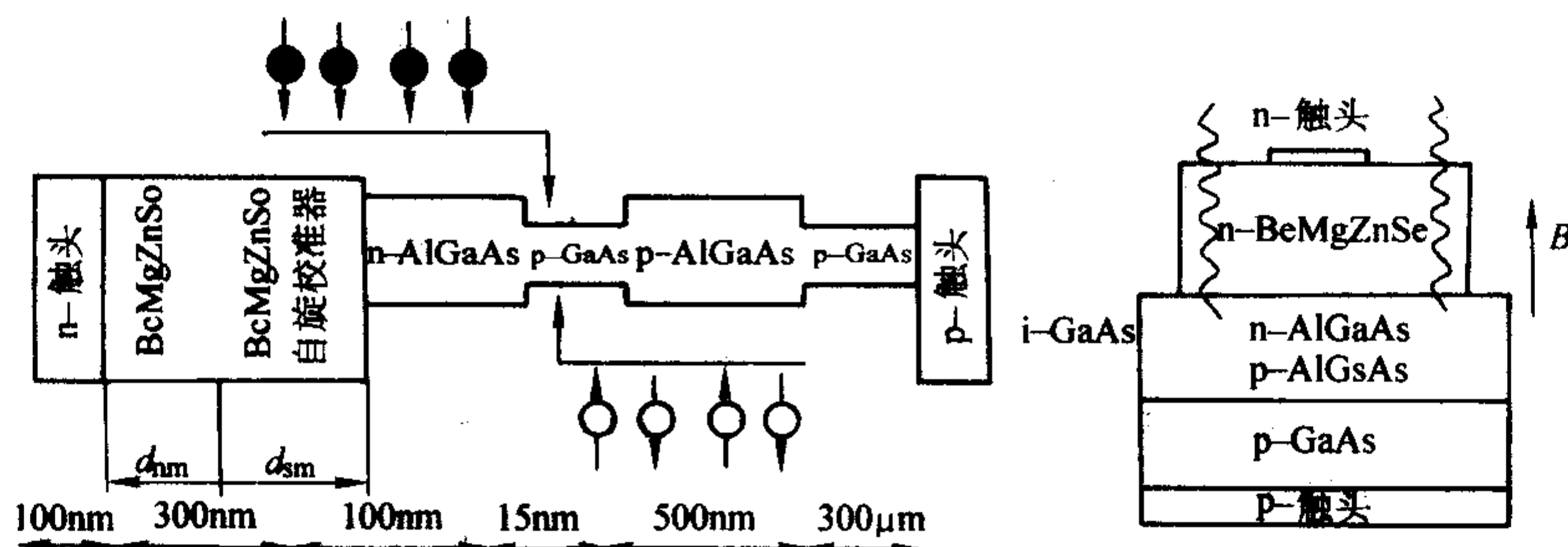


图 12.7-9 自旋发光二极管

自旋极化电子流从稀磁半导体  $\text{Be}_x\text{Mn}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Se}$  注入到 GaAs/GaAlAs 发光二极管。自旋极化电子和非极化空穴的复合引起圆偏振光。

Fiederling 等证实了自旋极化电流的注入效率可达 90%。当  $\text{Be}_x\text{Mn}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Se}$  是顺磁性时，自旋极化仅在低温和外场中才能获得

12.7-10d 描绘了一种垂直的发射器/半导体/分析器的结构，图 12.7-10e 是该结构器件的自旋相关传输的磁阻测量结果。

### 2.2 注入自旋

能够将自旋注入到非磁性半导体中的器件是目前研究的重点。由于高程度的自旋极化和阻抗匹配，铁磁半导体材料在这里是自然的选择。比较典型的例子是 p-i-n 型的发光二极管，p 型注入电极是由铁磁半导体构成的。图 12.7-8 是 (Ga, Mn) As/GaAs/(In, Ga) As/n-GaAs 二极管的实验结果，圆极化的程度可以通过生长方向的光输出来检验。在这个 Faraday 结构中，电子和重空穴基态子能带之间的辐射复合遵循简单的选择定则。较高的磁场就能够使磁矩排列成行，因此产生足够大的光偏振。重要的是，利用 Zener 或者 Esaki 隧道效应，实现了自旋极化空穴从 p 型 (Ga, Mn) As 电极注入到 n 型 GaAs 中去。

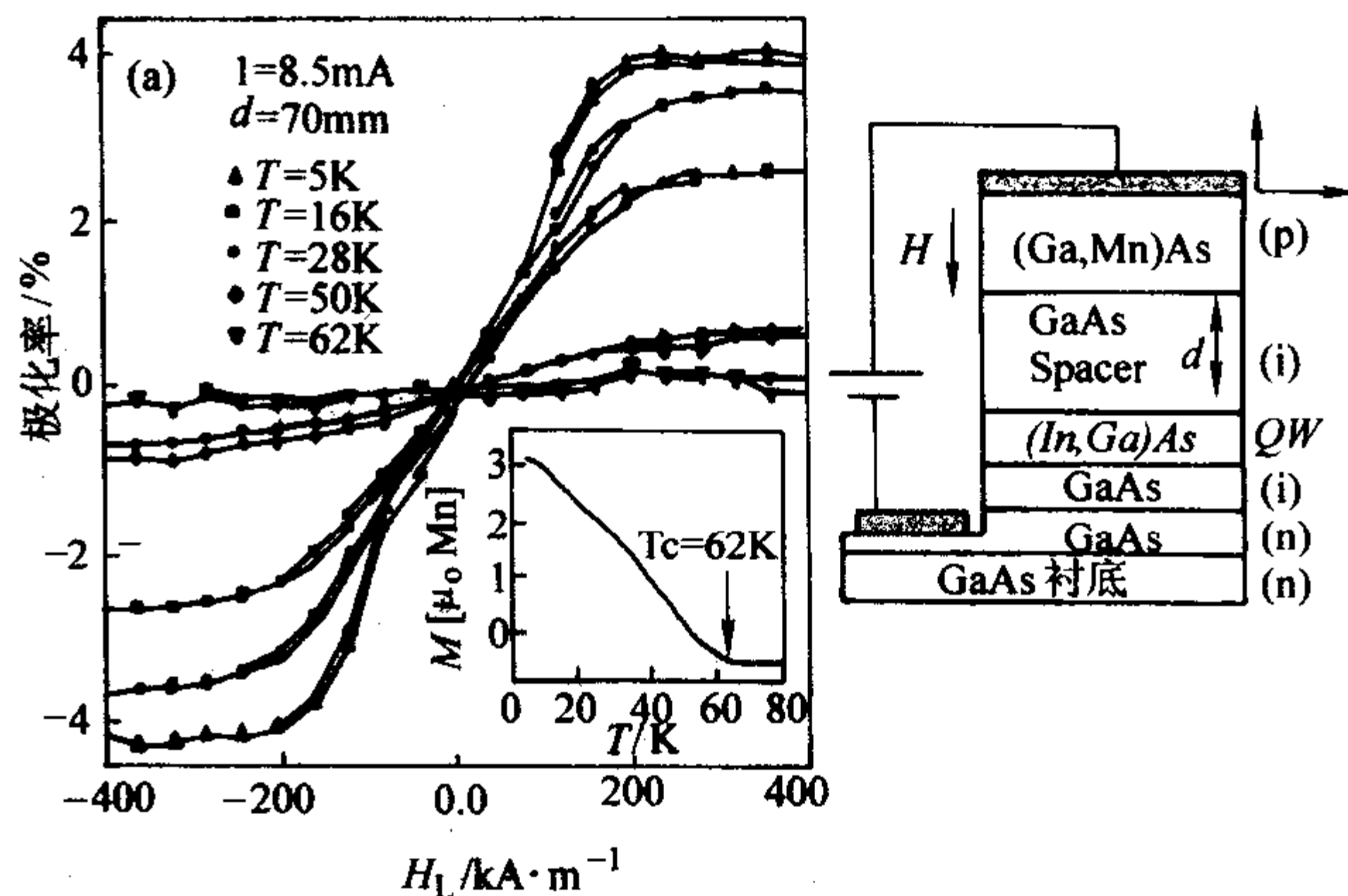


图 12.7-8 位于 p-i-n 二极管中的 (In, Ga) As 量子阱在正方向加偏压时圆偏振光输出的程度，其中 (Ga, Mn) As 作为 p 型电极外磁场沿着垂直于界面的轴向，圆偏振的程度和 (Ga, Mn) As 磁性简单地依赖于磁场和温度，从铁磁性 (Ga, Mn) As 经由非磁性 GaAs 到非磁性 (In, Ga) As 形成空穴自旋注入

在图 12.2-9 的异质结构中，自旋极化电子从 DMS ( $\text{Be}_x\text{Mn}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Se}$ ) 注入到 GaAs/AlGaAs 发光二极管 (LED)，导致发射圆偏振光。采用这个结构可以获得 90% 的自旋极化注入效率。

图 12.7-10 描述了自旋电子器件中利用电学方法实现自旋注入半导体及对自旋信息的探测的例子。理想的情况是自旋的寿命比载流子在半导体中存在时间长。正像图 12.7-10a, b 所描述的，在平行结构的发射器件和收集器件中，自旋极化电流很容易被传送，而反平行结构却很容易造成自旋聚集和电流阻塞。Datta 和 Das 的自旋晶体管中（图 12.7-10c），控制栅电压可以使自旋极化电流在源漏之间通断。图

从该磁阻测量结果中得到的 GaAs 量子阱自旋寿命的温度依赖特性见图 12.7-10f。



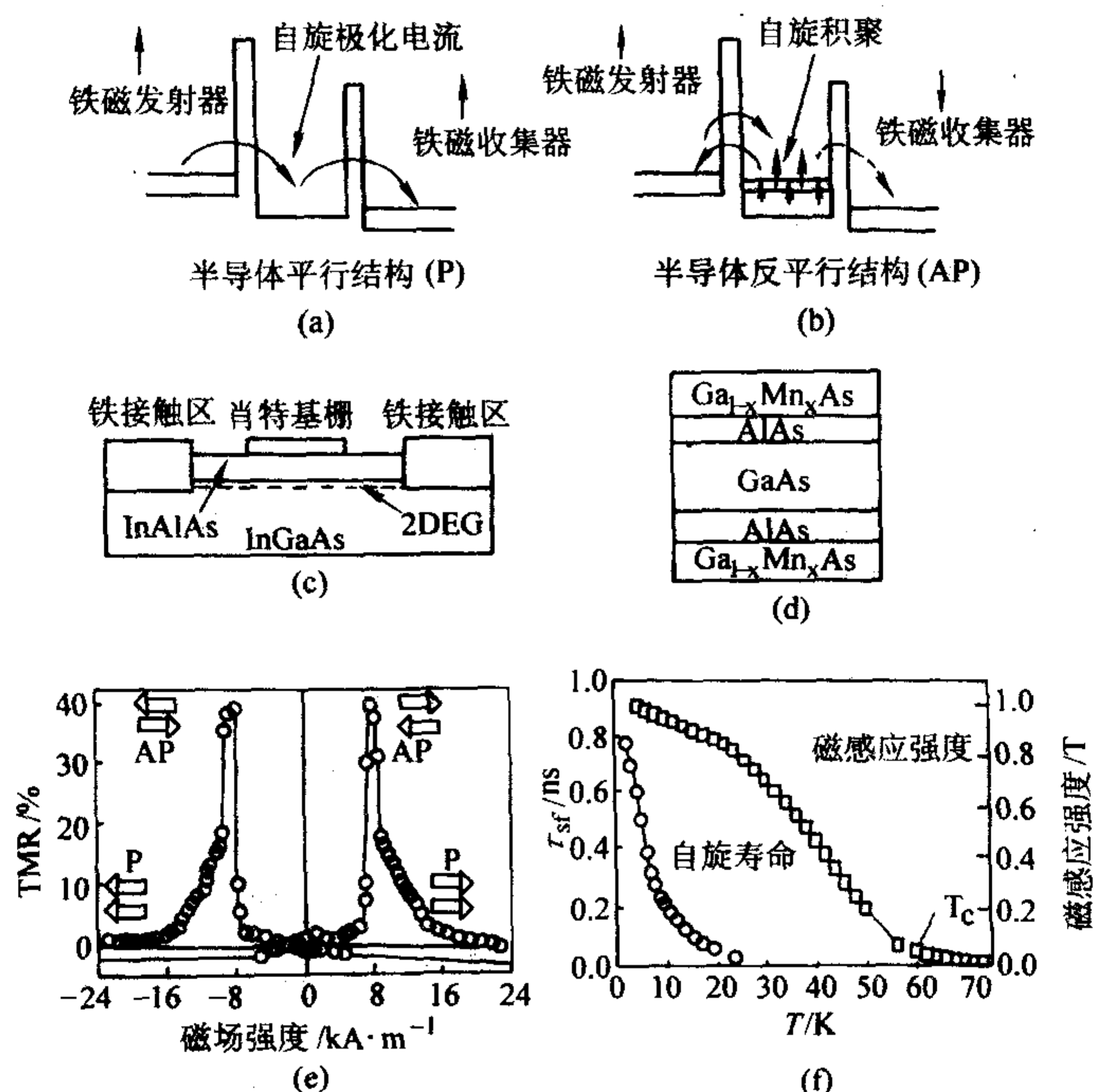


图 12.7-10 (a), (b) 是从磁性自旋发射器 (金属或半导体) 到半导体 (二维电子气, 量子阱等) 自旋注入和通过自旋收集器 (自旋分析器) 进行自旋探测的示意图。自旋注入和探测都是通过隧道势垒进行的。对于发射和收集器中磁矩平行配置 (P) 的结构 (a), 自旋极化电流 (图中自旋向上) 被注入和传输到收集器。对于反平行 (AP) 结构 (b), 自旋向上的电子被注入并在半导体中集聚 (由于很难传输到收集器), 然后由于自旋向上的集聚而反注入回发射器。强集聚和 P-AP 结构阻抗方面的大差异等条件使得半导体中自旋寿命比较长 (c) 使用金属自旋发射和分析器将自旋注入到二维电子气 (DEG) 中的横向异质结构。使用 Schottky 栅来利用 Rashba 效应旋转自旋极化, 这就是 Datta and Das 提出的自旋场效应管 (d) 注入自旋极化空穴到 GaAs 量子阱中的垂直异质结。发射和分析器是铁磁性半导体  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  层 (e) (d) 中异质结的磁致电阻 (f) (d) 中的异质结磁致电阻测量获得的 GaAs 量子阱中自旋寿命的温度依赖性

上述两个例子表明, 自旋电注入半导体异质结构和将自旋信息转换成光 (图 12.7-8 和图 12.7-9) 或者电 (图 12.7-10) 信号是可行的。这为发展更先进的能够在发射极和检测极之间操纵自旋极化的自旋电子学器件铺平了道路。

### 2.3 自旋极化的探测

1) 光致发光谱 既然相同的选择定则对于复合和激发都是有效的, 自旋极化也可以从圆偏振发光来推断出。

2) 法拉第旋光效应 暴露在磁场中, 很多材料引起线偏振光来旋转偏振轴, 该现象叫法拉第效应。旋转的大小依赖于样品的磁化和样品的厚度。通常, 磁化是由外磁场引起的, 但是自旋极化载流子也引起磁化。因此, 法拉第旋光效应可以被用来探测自旋极化 (图 12.7-11)。

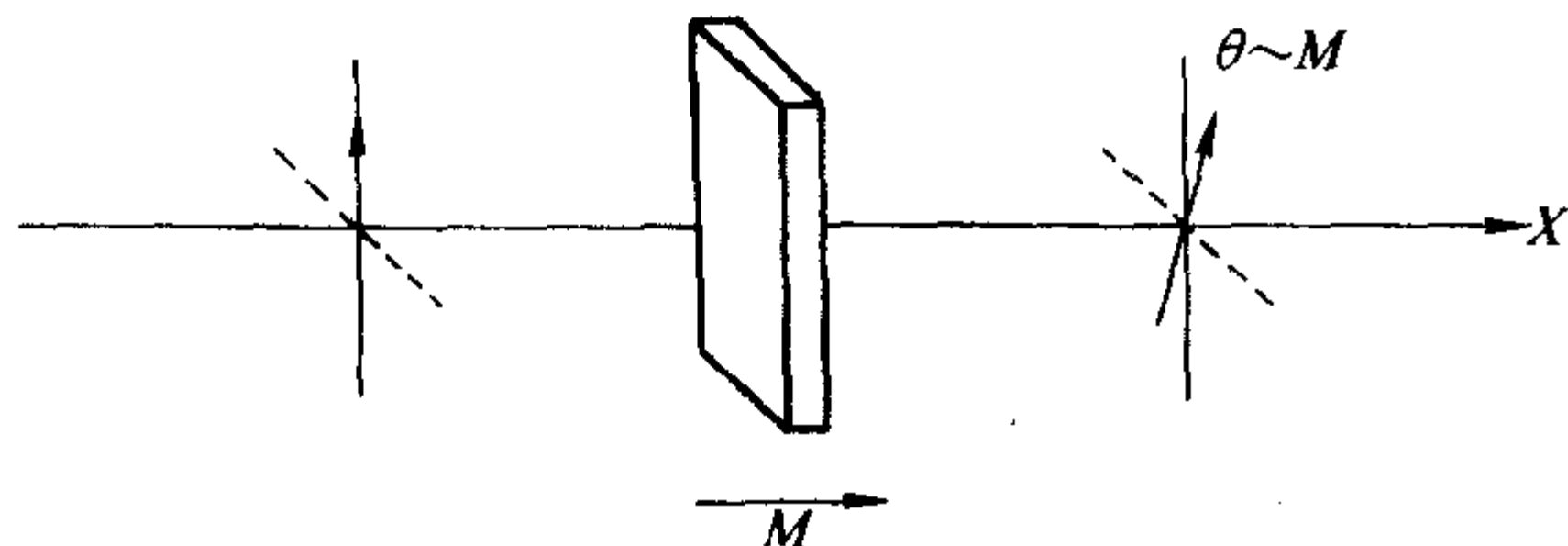


图 12.7-11 法拉第旋光原理: 线偏振光的偏振轴通过样品的磁化被旋转

3) 带填充效应 和法拉第效应相似, 带填充效应 (左或者右旋圆偏振光的不同吸收) 由于最终态的不同占据能够被用来测量自旋极化。

### 2.4 自旋弛豫

典型的电子自旋弛豫时间在 1 ps (p 型半导体, 室温)

和 100 ns (n 型半导体, 低温) 之间变化。空穴自旋弛豫更快一些 (0.1 ~ 10 ps)。电子自旋弛豫机制主要包括 EY 机制、DP 机制、BAP 机制、Rashba 效应等。

1) EY 机制 (The Elliot-Yafet Mechanism) 由于自旋轨道相互作用, 自旋向上和自旋向下态混合了。这意味着散射事件可能会改变载流子的自旋方向。该机制对空穴的快速自旋弛豫有效, 但只在窄禁带半导体, 电子才被显著地影响。

2) DP 机制 (The D'yakonov-Perel' Mechanism) 大多数化合物半导体没有反演对称性。该对称性的缺失导致导带的  $k$  依赖的分裂。这种分裂是和外磁场引起的分裂相一致的。它可以被看作是内在的  $k$  依赖磁场。在两个散射事件中, 自旋围绕这个外场产生进动。这意味着散射抑制这个机制。

3) BAP 机制 (The Air-Aranov-Pikus Mechanism) 在 p 掺杂半导体中, 电子和空穴之间的交换作用也可以导致自旋弛豫。

4) Rashba 效应 (The Rashba Effect) 和 DP 机制相似, 外加电场引起的不对称性引起了载流子失去它们的自旋取向。

5) 其他的机制 除了上面提到的最重要的几种机制外, 还有发光的再吸收或者电子和原子核之间的精细相互作用也能导致自旋弛豫。

## 3 自旋的输运

发展高效的类似铁磁金属接触的自旋极化电注入器, 以及控制电子自旋的弛豫等是实现半导体中自旋极化电子输运目标的关键因素。低温下电子气在很短的时间内弛豫自旋极化, 如在 GaAs 中约为 1 ns, 而 Si 层中是 10  $\mu\text{s}$ 。目前, 量子限制条件下的自旋极化二维电子气的磁输运已经开始研究了。依赖于圆极化的 PL 谱和 PL 激发谱已经观察到 Zeeman 分裂和通过自旋翻转-自旋保持转变的载流子弛豫。



既然磁性通过空穴控制,一个有吸引力的选择是通过光或者电场影响磁有序,因为光和电场可以影响半导体中的载流子浓度,从而影响自旋的输运。这样的调谐能力已经在  $(\text{In}, \text{Mn})\text{As}/(\text{Al}, \text{Ga})\text{Sb}$  和调制掺杂的  $p\text{-(Cd, Mn)Te}/(\text{Cd, Mg, Zn})\text{Te}$  材料系统中被证实,如图 12.7-12 和图 12.7-13 所示。实际上,这些发现可以用于粗略地估计磁性层中的居里温度。有趣的是,根据实验发现和理论模型,经过上面栅的光照产生的光生载流子破坏了存在于  $p\text{-i-n}$  结构中未掺杂区磁量子阱中的铁磁有序,但它们增强了  $p\text{-i-n}$  二极管中自发极化的数量,如图 12.7-13 所示。对于价带态,它们 Bloch 函数的周期性部分包含自旋轨道耦合产生的自旋分量,交换分裂不仅仅依赖于  $p\text{-d}$  交换积分和 Mn 磁化,而且依赖于空穴波矢量的方向和数量,限制和应变。特别是,实验和理论结构都证实,薄膜平面的易轴方向依赖于外延应力是压应变还是张应变。因此,磁各向异性和这样的易轴取

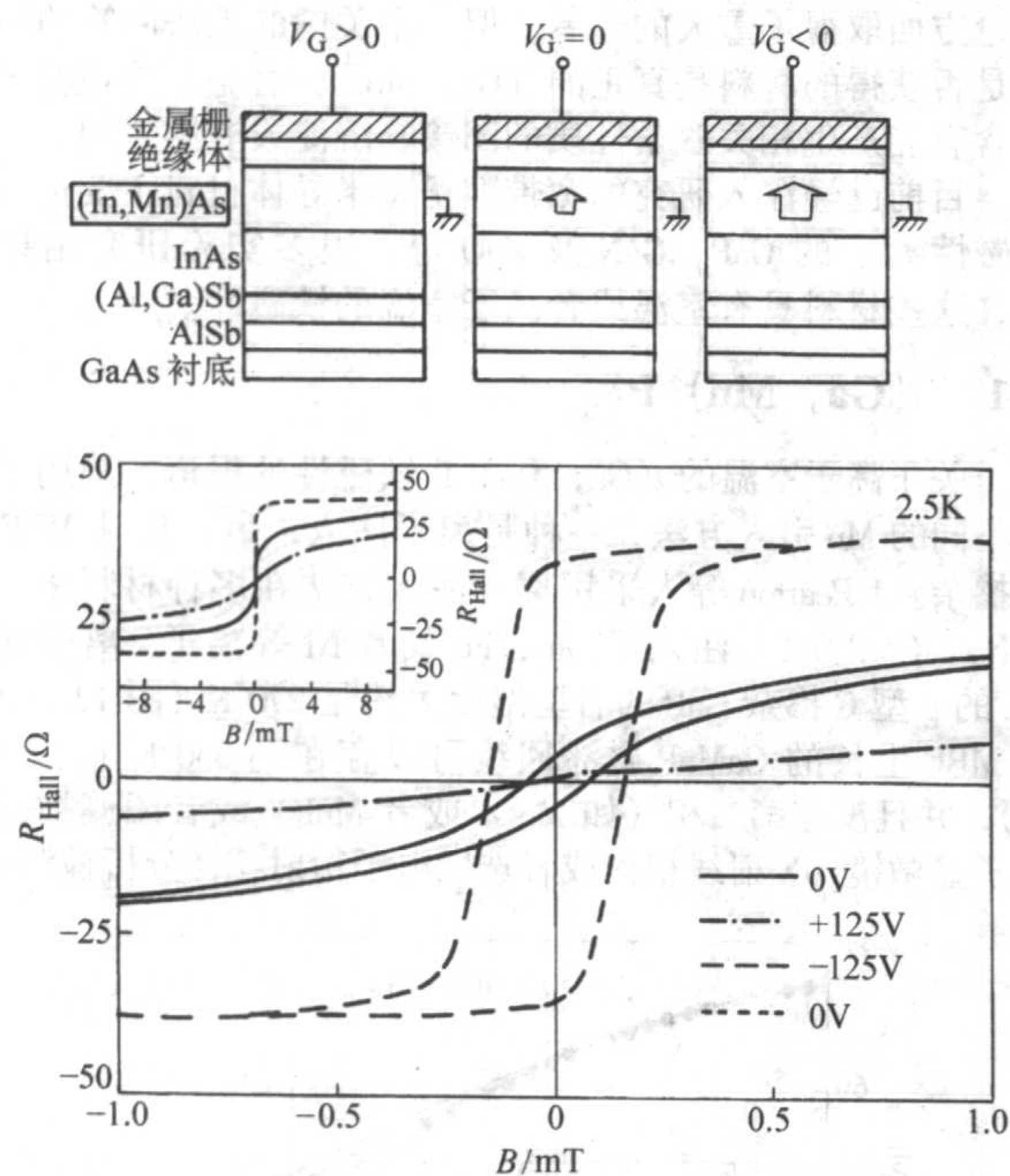


图 12.7-12 在  $(\text{In}, \text{Mn})\text{As}$  沟道的场效应管结构中, 22.5 K 下反常霍尔效应测量确定的磁滞回线随各种栅电压变化图

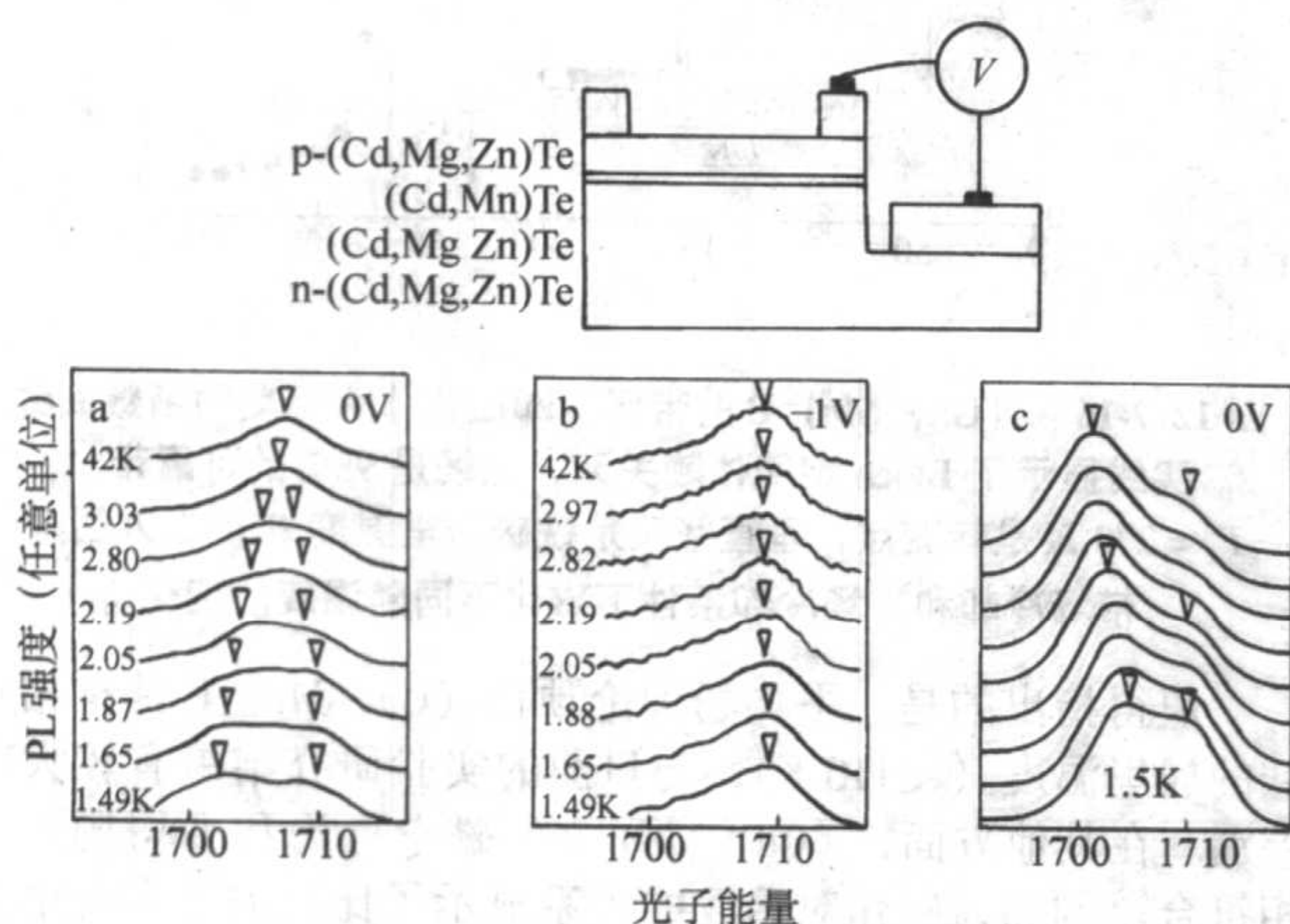


图 12.7-13 包含调制掺杂的  $p\text{-(Cd, Mn)Te}$  量子阱和  $n$  型栅结构的发光中温度 (a), 偏压 (b) 和外加光照 (c) 的影响。零场线分裂 (红箭头标记) 和降低温度的漂移证明低温下铁磁有序的出现 (a), 如果  $p\text{-i-n}$  二极管中量子阱里的空穴耗尽, 这种现象就不再发生 (b)。低温分裂被外加的白光照明增强, 这里白光增加了量子阱中的空穴浓度

向及畴结构,可以通过适当的层次序的设计来操作。此外,在给定的应变条件下,磁各向异性随着特殊的空穴基带的占据程度而改变,按照次序被价带交换分裂到费米能的比来确定,也就是依赖于温度的自发磁化的数量。这样一个温度引起的易轴方向的转换最近在适当低的空穴密度的样品中被探测到。易轴方向对载流子浓度的相关的灵敏度建立了一种新的方法,能够通过电学设计局部控制磁化取向。

## 4 稀磁半导体材料的性能和应用

### 4.1 稀磁半导体材料的性能

图 12.7-14 是三种类型的复合半导体磁性材料。所有的照片都是 TEM 截面图。三幅图片分别是: 图 12.7-14a 铁磁性金属 (MnAs)/半导体 (GaAs) 异质结构的高分辨率晶格图像; 图 12.7-14b 包含铁磁性半导体 GaMnAs 和非磁性半导体 AlAs 的磁性超晶格结构的暗场图像; 图 12.7-14c 一个 GaAs: MnAs 磁性粒状结构的明场图像, 这里 MnAs 纳米尺度团簇分散在半导体 GaAs 晶格中。

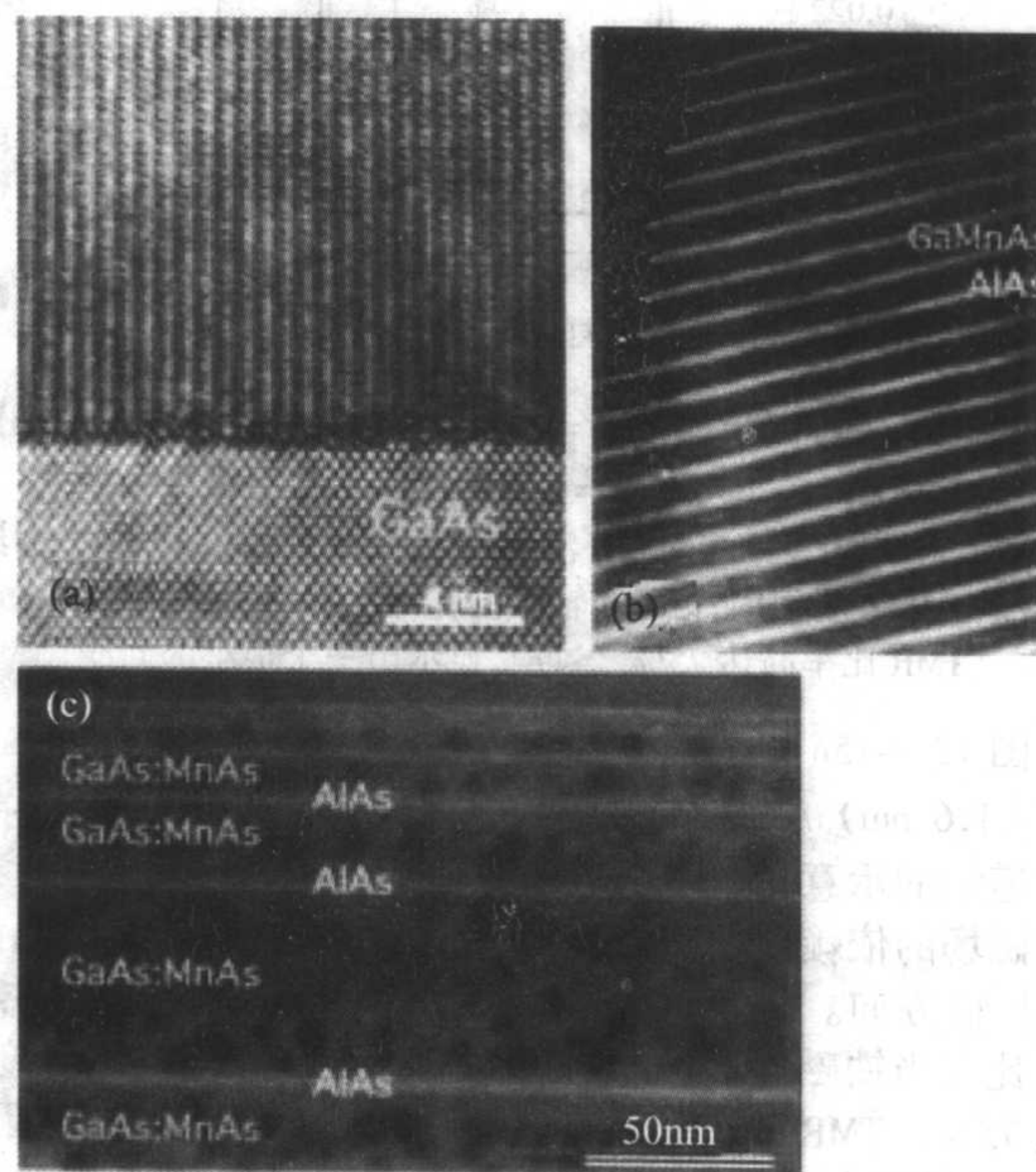


图 12.7-14 三种半导体基的分子束外延生长的自旋电子材料的高分辨率 TEM 图像 (东京大学)

(a) 铁磁性金属 (MnAs)/半导体 (GaAs) 异质结构  
(b) 包含铁磁性半导体 GaMnAs 和非磁性半导体 AlAs 的磁性超晶格结构的暗场图像 (c) 一个 GaAs: MnAs 磁性粒状结构的明场图像, 这里 MnAs 纳米尺度团簇分散在半导体 GaAs 中

这些材料拥有其他材料所不具备的优良性能:

- 1) 尽管两种材料之间有界面,它们仍然是单晶并具有高质量晶体结构并且完全没有位错。而且,在制备过程中薄膜厚度和结构可以在原子尺度上被控制。
- 2) 这些材料显示出突出的自旋依赖的输运现象,比如大磁阻和大霍尔效应。
- 3) 具有很强的磁光效应,如大法拉第效应和克尔效应。
- 4) 具有和目前 III-V 半导体器件之间很大的兼容性。
- 5) 存在传统半导体不具备的自旋效应-自旋阀效应,大的隧道磁阻。

### 4.2 基于稀磁半导体材料的自旋功能器件

图 12.7-15 是一种具有特别自旋效应的器件-隧道磁阻 (TMR) 效应器件。日本东京大学最近制备了一个包含铁磁性半导体 GaMnAs 和非磁性半导体 AlAs 的隧道结,获得了约



75%的TMR效应,到目前为止,是在半导体中发现的最大TMR效应。

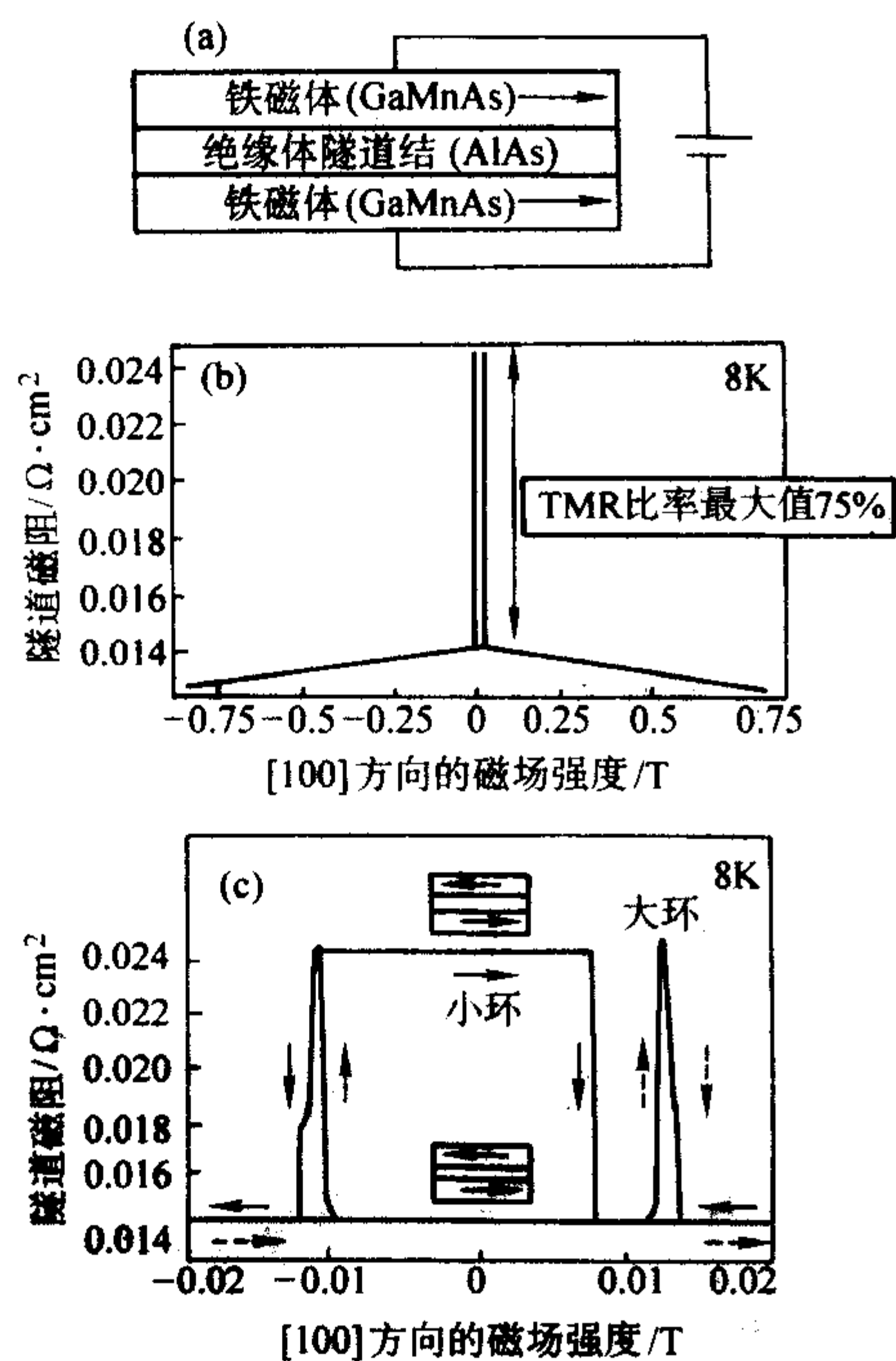


图 12.7-15  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  ( $x=4.0\%$ , 50 nm) /  $\text{AlAs}$  (1.6 nm) /  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  ( $x=3.3\%$ , 50 nm) 隧道结

(a) 示意图 (b) 8 K 测量得到的隧道磁阻 (TMR) 曲线 (磁场沿着平面内 [100] 轴方向)。隧道结直径是 200  $\mu\text{m}$ 。TMR 比率高达 75% (c) 显示出一个很小的回线

图 12.7-15a 是一个  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  ( $x=4.0\%$ , 50 nm) /  $\text{AlAs}$  (1.6 nm) /  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  ( $x=3.3\%$ , 50 nm) 铁磁-半导体隧道结的示意图。图 12.7-15b 和 12.7-15c 显示了 8 K 下磁阻对磁场的依赖曲线。磁场沿着隧道结和薄  $\text{AlAs}$  面取向的 [100] 轴方向。磁阻测量中非常清楚地观察到 TMR 效应。TMR 比 (当铁磁性  $\text{GaMnAs}$  层平行和反平行时阻抗的变化) 高达 75%。TMR 效应是磁存储器和磁传感器的基础。因此,在半导体异质结构中清楚地观察到高 TMR 效应具有非常重要的意义。

图 12.7-15c 显示了一个较小的回线 (当磁场沿正向扫过  $-0.011$  T 往返时的隧道阻抗变化)。高隧道阻抗 (上和铁磁性  $\text{GaMnAs}$  层的磁化是反平行的) 和低隧道阻抗 ( $\text{GaMnAs}$  层的磁化是平行的) 在零磁场时是双稳态的,回线揭示了磁存储器的运转规律。同时,这一结果展示了发展使用自旋极化电流 (具有相同自旋取向的电子流) 的半导体器件的新途径。

## 5 高居里温度稀磁半导体材料

对半导体自旋电子学有两个主要的标准来选择最有希望的材料。第一,铁磁性应该能够保持到实用温度 (如  $> 300$  K); 其次,该材料最好已经具有在其他应用中的技术基础。过去对铁磁半导体的注意力主要集中在 ( $\text{Ga}$ ,  $\text{Mn}$ )  $\text{As}$  和 ( $\text{In}$ ,  $\text{Mn}$ )  $\text{As}$  系统。对于主体材料来说,已经有了真正的市场应用,如红外发光二极管、激光器和高速数字电子器件 ( $\text{GaAs}$ ) 以及磁传感器 ( $\text{InAs}$ )。在这些通过 MBE 生长的单相样品中,最高的居里温度 ( $\text{Ga}$ ,  $\text{Mn}$ )  $\text{As}$  约为 170 K, ( $\text{In}$ ,  $\text{Mn}$ )  $\text{As}$  约为 35 K。对于三元合金如  $(\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{As}$ , 居里温度约为 110 K。

尽管在合成和控制 III 族砷化物半导体的磁学性质方面取

得了很大的进展,但是报道的居里温度太低而很难产生实际的应用。Dietl 等的关键性工作使注意力集中到最有可能获得高居里温度的宽带隙半导体材料。他们使用基本的铁磁性 Zener 模型,预言了这些宽带隙材料的  $T_c$  可能超过室温,如  $\text{GaN}$  和  $\text{ZnO}$  (含 5%  $\text{Mn}$ , 空穴浓度达到  $3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )。其他具有室温铁磁性的材料包括 ( $\text{Cd}$ ,  $\text{Mn}$ )  $\text{GeP}_2$ , ( $\text{Zn}$ ,  $\text{Mn}$ )  $\text{GeP}_2$ ,  $\text{ZnSnAs}_2$ , ( $\text{Zn}$ ,  $\text{Co}$ )  $\text{O}$  和 ( $\text{Co}$ ,  $\text{Ti}$ )  $\text{O}_2$ , 以及含  $\text{Eu}$  的硫族元素和一些其他材料。这些黄铜矿和宽带隙氧化物具有感兴趣的光学性质,但是缺乏像大多数半导体材料那样的技术和经验基础。

Dietl 等的理论研究是这些宽带隙材料作为最有前途获得实用磁有序温度的重要突破。理论预言,  $\text{GaN}$  (约为 5% (质量分数)  $\text{Mn}$  掺杂, 空穴载流子达到  $3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) 应该具有超过室温的居里温度。在该工作公布的一段时期后,在实现高质量 ( $\text{Ga}$ ,  $\text{Mn}$ )  $\text{N}$  外延层以及稀磁半导体铁磁性理论方面取得了重大的进展。但一个关键的无法回答的问题是是否获得的材料是真正的 ( $\text{Ga}$ ,  $\text{Mn}$ )  $\text{N}$  合金,抑或是  $\text{GaN}$  中含有能产生相关磁学性质的团簇,沉淀或者第二相。

目前已经深入研究的宽带隙稀磁半导体材料主要包括掺杂磁性离子的  $\text{GaP}$ 、 $\text{GaN}$  及  $\text{ZnO}$  等。很多实验研究结果表明,这些材料具有室温或者高于室温的铁磁性。

### 5.1 ( $\text{Ga}$ , $\text{Mn}$ ) $\text{P}$

关于高于室温的 ( $\text{Ga}$ ,  $\text{Mn}$ )  $\text{P}$  铁磁性的报道,采用了两种不同的  $\text{Mn}$  引入方法,一种是离子注入,另一种是 MBE 生长掺杂。J. Pearton 等人采用离子注入方法在多种材料中 (如  $\text{GaN}$ ,  $\text{SiC}$  和  $\text{GaP}$ ) 注入了  $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$  或者  $\text{Ni}$  等离子。离子注入  $\text{Mn}$  的 p 型 C 掺杂  $\text{GaP}$  的居里温度大约是 270 K (图 12.7-16)。而 MBE 生长的  $\text{GaMnP}$  磁滞回线可以存在到 330 K (图 12.7-17), 并且没有第二相 (如  $\text{MnGa}$  或者  $\text{MnP}$ ) 或者团簇被透射电子显微镜、X 射线衍射或者选区电子衍射花样分析检测到。

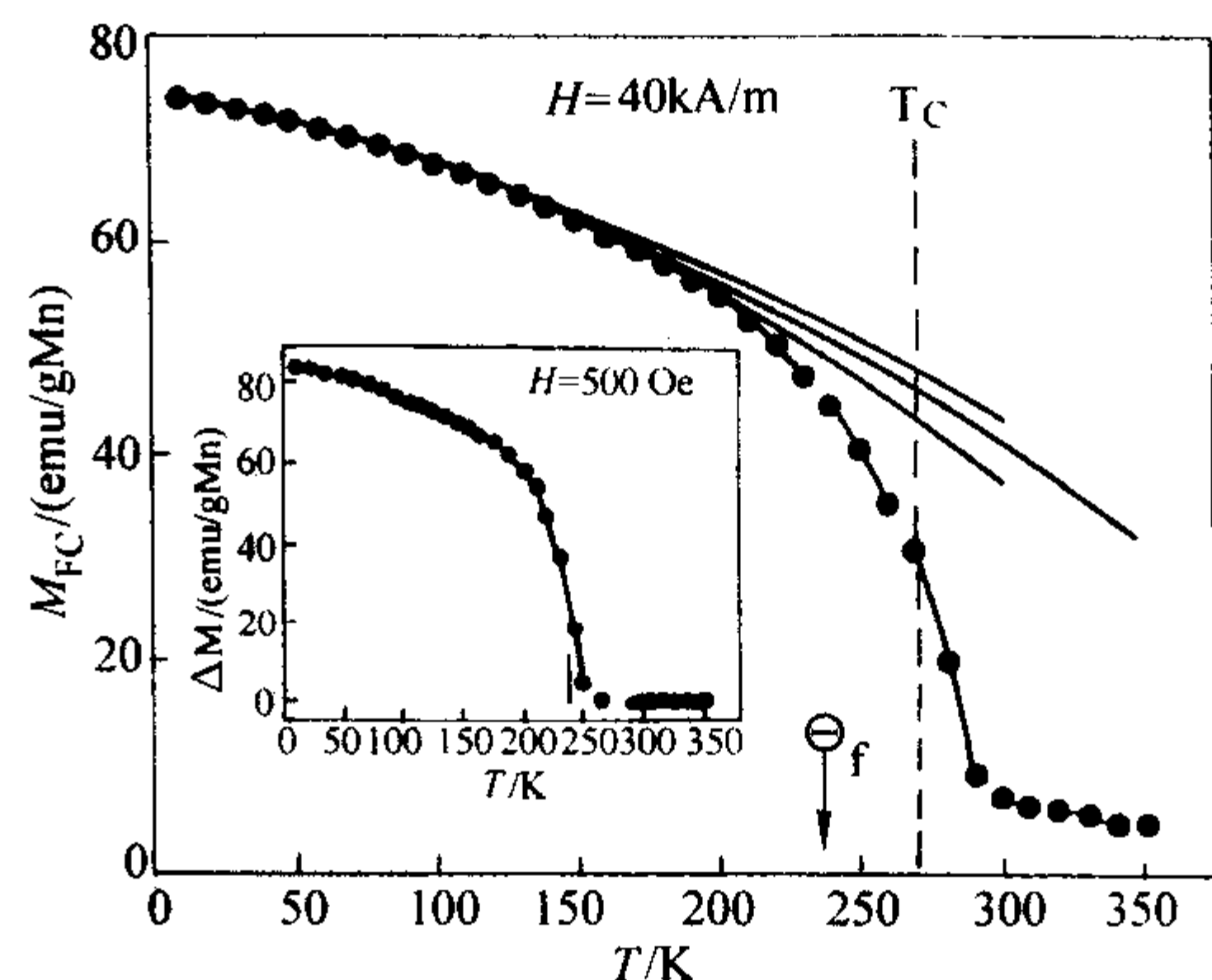


图 12.7-16 ( $\text{Ga}$ ,  $\text{Mn}$ )  $\text{P}$  的带场冷却磁化作为温度的函数曲线 实线显示了 Bloch 定律依赖关系, 点线是 95% 的可靠带。  $T_c = 270$  K 是转变点, 垂直箭头是铁磁居里温度  $\theta_c$ 。嵌入图是带场冷却和零场冷却条件下磁化不同随温度的变化

值得指出的是,平均场理论预言 ( $\text{Ga}$ ,  $\text{Mn}$ )  $\text{P}$  具有相对低的居里温度 ( $< 110$  K), 与目前的实验研究结果有较大的差别。在其他方面, ( $\text{Ga}$ ,  $\text{Mn}$ )  $\text{P}$  的磁学行为和平均场预言相符合。例如,磁化对温度的关系显示了比其他很多观察到的 DMS 材料更经典的凹入形状。另外,居里温度被载流子浓度和导电类型所强烈影响,高 p 型样品显示了比 n 型或者没有掺杂的样品更高的值。居里温度随着  $\text{Mn}$  浓度增加到约为 6% (质量分数) 而增加,然后随着浓度的增高而降低。类似的结果在 MBE 掺杂生长的样品或者离子注入样品中都得到了。



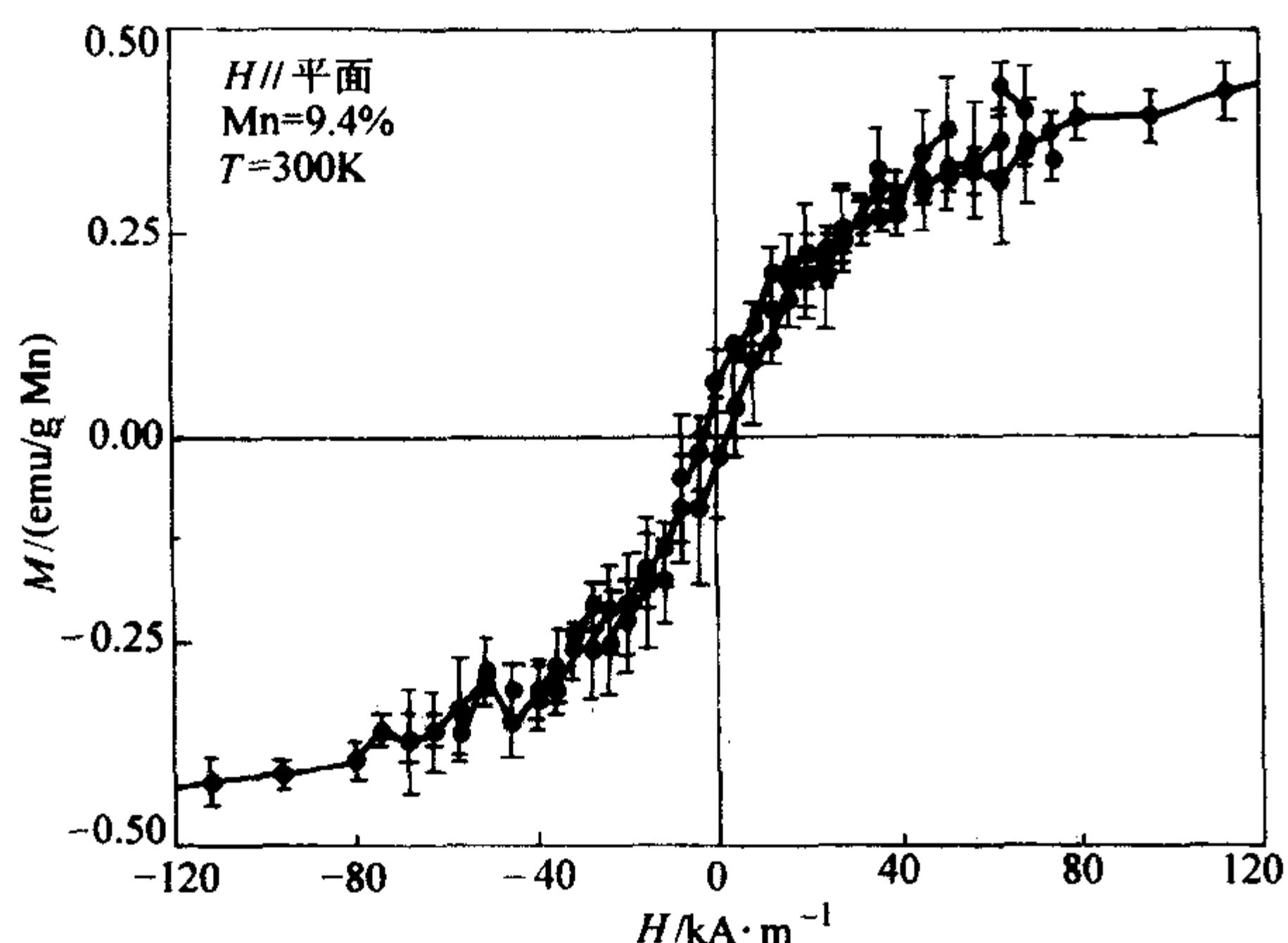


图 12.7-17 外延生长的掺杂 9.4% Mn 的 GaP 的室温磁化曲线

## 5.2 (Ga, Mn) N

(Ga, Mn) N 材料最初通过两种方法获得, 在超临界氨中, 纯金属镓氮化合成的微晶或者氨气氛下约为 1 200℃ 在 GaN/Mn 混合物中 Ga/Mn 合金反应形成的体单晶。这些样品在很宽的 Mn 浓度范围内展示了顺磁性质, 类似于早期的 MBE 样品。

与此形成对比的是, 蓝宝石上的外延 GaN 薄膜, 在 250~800℃ 下进行固态 Mn 的扩散反应, 可以在室温下观察到很明显的铁磁信号。居里温度在 220~370 K, 取决于扩散的条件。

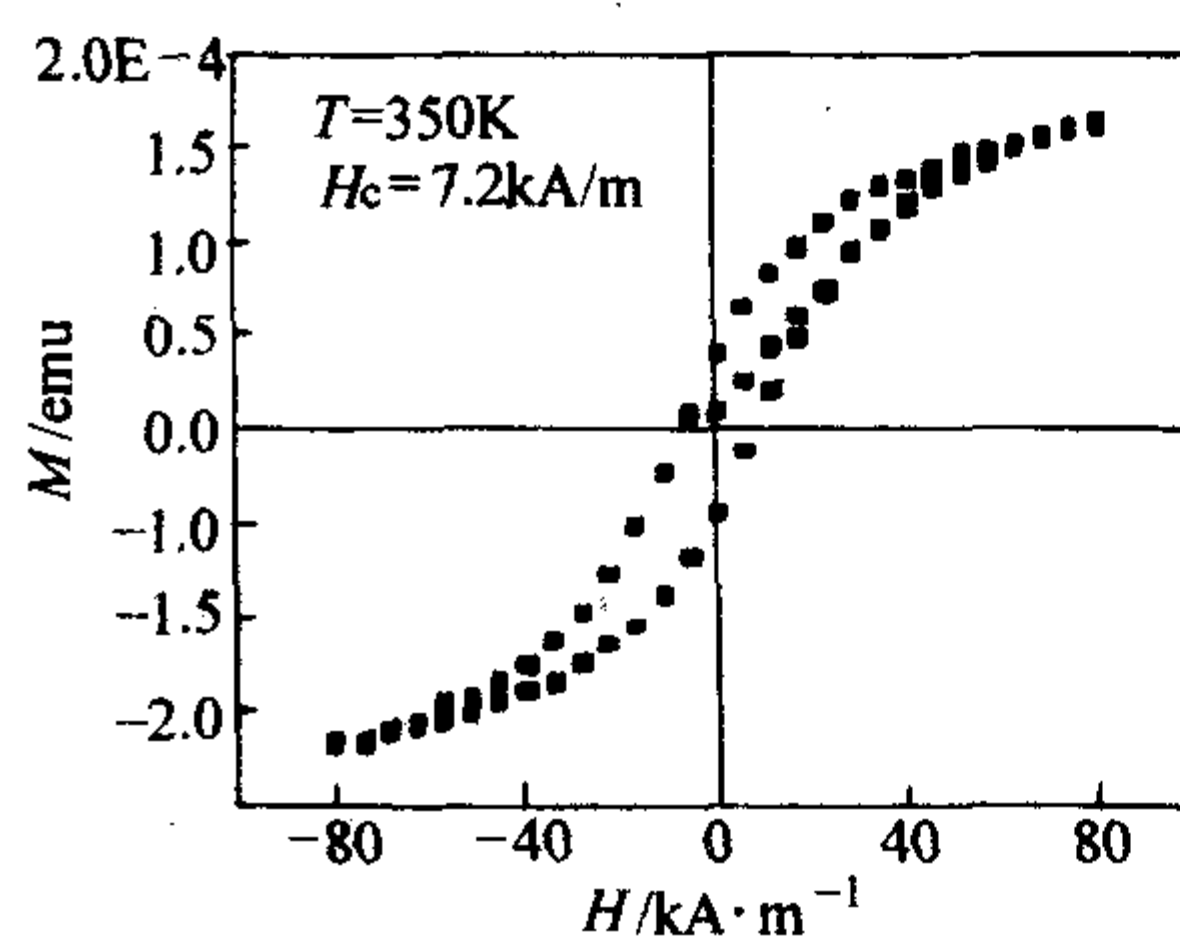
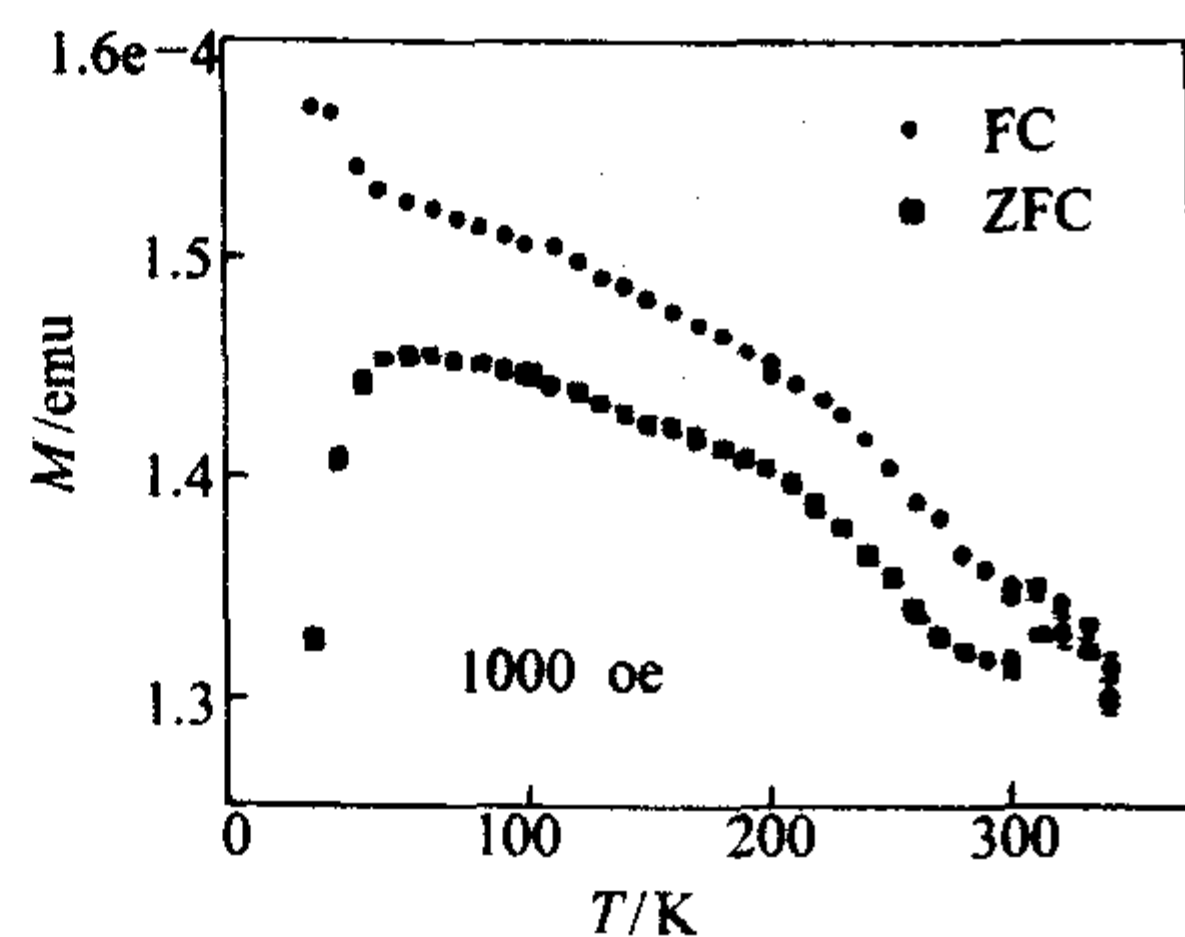


图 12.7-18 3at.% Cr 注入 p 型 GaN 的场冷却和零场冷却磁化曲线 (左) 和 350 K 下的磁致回线 (右)

## 5.3 (Zn, Mn) O

除了 Dietl 理论预言了 Mn 掺杂 ZnO 的居里温度, 基于局域密度近似的 *ab initio* 计算也从理论上预言了磁学掺杂的 ZnO 的铁磁性, 结果表明 Mn 铁磁有序喜欢以空穴掺杂位媒介。然而, 对于 V、Cr、Fe、Co 和 Ni 掺杂剂, ZnO 的铁磁有序被预言在没有额外的电荷载流子的需要时发生。最近, Ni 掺杂的 ZnO 铁磁性质被报道了。对掺杂 3%~25% Ni 的 ZnO, 在 2 K 观察到铁磁性。高于 30 K, 只有超顺磁性被观察到。在所有这些研究中, ZnO 都是 n 型的。需要指出的是, Fukumura 等发现 Mn 掺杂的 ZnO 可以通过脉冲激光沉积获得, Mn 替代高达 35% 仍能保持纤锌矿结构, 高于平衡溶

离子注入引入 Mn 产生了更低的磁有序温度。

580~720℃ 下 MBE 生长的 (Ga, Mn) N 薄膜在 300 K 显示了很清楚的磁滞回线, 矫顽力  $(52 \sim 85) \times 1000/4\pi$  A/m, 本征磁化大约为 0.08~0.77 emu/g。最近 Thaler 报导了 MBE 生长的 n 型 (Ga, Mn) N 的室温铁磁性。MOCVD 生长的 GaMnN 薄膜也显示了室温下的铁磁性。

GaN 中其他的过渡金属掺杂也显示了激动人心的结果。最近, 几个研究组报道了 (Ga, Cr) N 的居里温度高于室温。S.E. Park 等人报道了 Na 流体生长方法制备的 Cr 掺杂 GaN 的室温铁磁性 ( $T_c = 280$  K)。Hashimoto 等也报道了 ECR MBE 外延生长 (Ga, Cr) N 的  $T_c > 400$  K。在所有关于 DMS 制备的问题中, 磁第二相的可能贡献是最令人关心的。例如, 在被详细研究的 (Ga, Mn) As DMS 系统中, 由于高的衬底生长温度, 铁磁性的中间金属 MnAs 团簇 ( $T_c$  约为 300 K) 会形成。在 Cr、Co 和 V 掺杂的 GaN DMS 中, 二元中间金属相的磁学性质会向反铁磁变化。典型的 CrN (MBE 制备, 800℃ 退火) 是反铁磁性的, Néel 温度为 273 K, 和 S.E. Park 等人报告的磁转变很接近。CoN 是 Pauli 顺磁性的, 无论是什么相 (CoN,  $\delta$ -Co<sub>2</sub>N, 和  $\gamma$ -Co<sub>3</sub>N); 而 Cr<sub>2</sub>N 是铁磁性的。

最近报道了其他过渡金属离子掺杂的 GaN。对于最初的 p 型样品, 直接在 GaN 中注入 Fe 或者 Ni, 可以分别在约为 200 K 和 50 K 观察到铁磁性。MBE (Ga, Fe) N 薄膜居里温度 (100 K, 扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS) 数据显示大部分 Fe 替代在 Ga 位上。相似的方式生长的 (Ga, Cr) N 显示单相行为, 在 300 K 观察到很清楚的磁滞回线和磁化饱和 (图 12.7-18), 居里温度超过 400 K。

解度限制 (约为 13%), 说明了用低温外延生长获得亚稳溶解度薄膜的用处。Dietl 预言了 Mn 掺杂 ZnO 居里温度 (300 K, 而 Fe、Co 或者 Ni 掺杂 ZnO 的铁磁性被预言可以稳定到高的居里温度。在空穴掺杂的 ZnO (Mn) 中被预言为载流子引起的铁磁性, 而改善 p 型掺杂的方法也给出了建议。最近, 大量关于过渡金属离子掺杂 ZnO 的报告出现了。Ueda 等人报告了居里温度超过 300 K 的 Co 掺杂的 ZnO, Jung 等报道了 Mn 掺杂 ZnO  $T_c$  超过 45 K; Wakano 等报道了 Ni 掺杂的 ZnO 居里温度大概约为 2 K。

Co 注入 ZnO 也显示了室温铁磁性, 但是该铁磁性可能起源于取向的 Co 纳米晶。

编写: 张 荣 (南京大学)  
修向前 (南京大学)



## 参 考 文 献

- 1 周寿增等. 稀土永磁材料及其应用. 北京: 冶金工业出版社, 1995
- 2 周寿增, 董清飞. 超强永磁体——稀土铁系永磁材料. 第2版. 北京: 冶金工业出版社, 2004
- 3 徐光宪主编. 稀土: 下册. 第2版. 北京: 冶金工业出版社, 1995
- 4 罗阳. 21世纪中国磁体产业展望. 见: 中国国际新材料产业发展研讨会暨中外新材料企业家峰会: 磁性材料专业论坛文集. 北京: 北京新材料发展中心, 2004, 64~80
- 5 Wan Yong, Wu Ping, Shi Zhenhua and Zhou Shouzheng. 2: 17 Type Temperature Compensated Magnets with High Coercivity. 12 th Int workshop on RE Magnets and Their Applications, 1992, 249~257
- 6 胡新建. 2: 17 型 SmCo 低温度系数永磁材料的研究: [硕士学位论文]. 北京: 钢铁研究总院, 2004
- 7 Liu J. F., Zhang Y. and Hadjipanayis G. C. High Temperature Magnetic Properties and Microstructural Analysis of Sm (Co, Fe, Cu, Zr)<sub>2</sub> Permanent Magnets. J. Magn. Magn. Mater. 1999, 202: 69~76
- 8 Liu J. F., Ding Y and Hadjipana yis G. C. Effect of Iron on the High Temperature Mognetic Properties and Microstructure of Sm<sub>2</sub> (Co, Fe, Cu, Zr)<sub>17</sub> Permanent Magnets. J. Appl. Phys. 1999, 85 (3): 1670~1674
- 9 Tang W, Zhang Y and Hadjipanayis G. C. Effect of Zr on the Microstructure and Magnetic Properties of Sm (Co<sub>bal</sub> Fe<sub>0.1</sub> Cu<sub>0.088</sub> Zr<sub>x</sub>)<sub>8.5</sub> Mayncts. J. Appl. Phys. 2000, 87 (1): 399~403
- 10 Tang W, Zhang Y and Hadjipanayis G. C. High Temperature Magnutic Properties of Sm (Co<sub>bal</sub> Fe<sub>0.1</sub> Cu<sub>0.088</sub> Zr<sub>x</sub>)<sub>8.5</sub> Magnets. J. Magn. Magn. Mater. 2000, 212: 138~144
- 11 Liu S, Potts G, Doyle G, Yang J, Kubl G. F, Chen C, Walmer M. S. and Walmer M. H. Effect of Z Value on High Temperature Performance of Sm (Co, Fe, Cr, Zr)<sub>z</sub> with Z = 7.14~8.10. IEEE Trans. Magn. 2000, 36 (5): 3297~3299
- 12 Walmer M. S, Chen C. H and Walmer M. H. a New Class of Sm-TM Magnets for Operatrng Temperature up to 550°C. IEEE Trans. Magn, 2000, 36 (5): 3376~3380
- 13 Hadjipanayis G. C, Tang W, Zhang Y, Chui S. T, Liu J. F, Chen C and Kranmiiler H. High Temperature 2: 17 Magnets: Relationship of Magnetic Properties to Microstructure and Processing. IEEE Trans. Magn, 2000, 36 (5): 3382~3387
- 14 郭朝辉, 李卫. 新型高温稀土永磁体的研究概况. 金属功能材料, 2000, 7 (5): 1~6
- 15 杜娟, 彭元东, 易健宏, 李丽娅. 成分对高温永磁体 Sm (Co Fe Cu Zr)<sub>2</sub> 显微组织和磁性能的影响. 金属功能材料, 2003, 10 (2): 25~30
- 16 彭元东, 易健宏, 李丽娅, 杜娟. 高温稀土永磁体 Sm (Co Cu Fe Zr)<sub>2</sub> 的研究现状. 材料导报, 2003, 17 (7): 14~16
- 17 金子裕治. Na-Fe-B 系烧结磁石“NEOMAX-50”と最新表面处理技术. 工業材料, 1998, 45 (12): 27~32
- 18 金子裕治, 笹川泰英, 小原公一, 徳原宏樹, 木戸脇伸次. 世界最強のNa-Fe-B 焼結磁石の開発と超 50 MGOe 高性能磁石の量産化. 日本金属学会会報までりあ, 1999, 38 (3): 248~250
- 19 金子裕治. 444 kJ/m<sup>3</sup> 超高性能磁石の開発. 日本応用磁気学会誌, 2000, 24 (1): 13~18
- 20 Kaneko Y. High Performance of Na-Fe-B Magnet over 55MGOe. IEEE Trans. Magn, 2000, 36 (5): 3275~3278
- 21 Bernardi J. Filer J. Sagawa M. and Hirose Y. Microstructure Analysis of Strip Cast Na-Fe-B Alloy for High (BH)<sub>max</sub> Magnets. J. Appl. Phys. 1998, 83 (11): 6396~6399
- 22 Rodewald W. Wall B. Katter M. and Uestuener K. Top Na-Fe-B Magnets with Greater than 56 MGOe Energy Density and 9.8 KOe Coercivity. IEEE Trans. Magn. 2002 38 (5): 2955~2957
- 23 永田浩, 佐川真人. NaFeB 工艺的最新进展. 磁性材料及器件, 2002, 33 (1): 35~38
- 24 视景汉. 高能积烧结 NaFeB 永磁体. 金属功能材料, 1997, 4 (1): 13~17
- 25 内田公穂, 高橋昌弘, 谷口文丈, 三家本司. 湿式成型による高性能 Na-Fe-B 系焼結磁石の開発. 日本金属学会会報までりあ, 1999 38 (2): 148~150
- 26 國吉太, 中原康次, 金子裕治. 460 kJ/m<sup>3</sup> 磁石の開発. 粉体および粉末冶金, 2004, 51 (9): 698~702
- 27 成问好, 李卫, 李传健, 李岫梅. 添加 Nb 对 Na-Fe-B 铸态合金组织及磁体磁性能的影响. 磁性材料及器件, 2001, 32 (1): 1~4
- 28 刘湘涟, 周寿增, 张茂才, 杨峰, 刘俊宁. 工业生产 N46 与 N45H 烧结 NaFeB 永磁关键技术研究. 磁性材料及器件, 2001, 32 (5): 17~22
- 29 白书欣, 张虹, 吕丽. 高性能磁性复合材料——粘结钕铁硼磁体. 磁性材料及器件, 2002, 33 (4): 24~27
- 30 本藏義信, 三嶋千里, 御手洗造成. d-HDDR 法确立による高性能 NaFeB 異方性磁粉の開発. 日本金属学会会報までりあ, 2000, 39 (3): 284~286
- 31 肖耀福, 刘旭波, 张正义, 王润. 氢在 NaFeB 磁体制造中的应用. 磁性材料及器件, 2001, 32 (2): 34~39
- 32 岳明. HDDR 各向异性 NaFeB 的成分、工艺及各向异性机理的研究: [博士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2001
- 33 韩景智. HDDR 三元各向异性 Nd<sub>13</sub> Fe<sub>80</sub> B<sub>7</sub> 制备工艺及其形成机理研究: [博士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2002
- 34 罗阳. NdFeB 磁体市场大趋势. 磁性材料及器件, 2002, 33 (1): 10~17
- 35 Zhao Xin-guo, Zhang Zhi-dong, Lia Wei, Xiao Qun-feng and Sun X. K. Structure and Magnetic Properties of Sm-Fe-N Magnets Prepared by Hydrogenation and Nitrogenation Processes. J. Magn. Magn. Mater. 1995, 148: 419~425
- 36 崔春翔, 韩瑞平, 李杰民. 制备 Sm<sub>2</sub> Fe<sub>17</sub> N<sub>x</sub> 稀土永磁粉的工艺研究现状. 材料导报, 2002, 16 (11): 26~27
- 37 李芳, 刘颖, 杨锦, 高升吉, 涂铭旌. 快淬法制备 SmFeN 稀土永磁合金粉的研究. 金属功能材料, 2004, 11 (3): 1~4
- 38 周寿增, 于申军, 张茂才, 王润, 林国标, 尹有祥, 林



- 毅, 气-固相反应法制备  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  永磁合金过程中氮原子的扩散. 金属学报, 1996, 32 (8): 877~883
- 39 罗阳. 日本稀土粘结磁体的发展现状. 电工材料, 2003 (1): 31~34
  - 40 喻晓军, 王冬玲, 郭炳麟, 李波. 稀土永磁材料的技术发展近况. 见: 中国国际新材料产业发展研讨会暨中外新材料企业家峰会: 磁性材料专业论坛文集. 北京: 北京新材料发展中心, 2004, 14~17
  - 41 福永博后. ナノコンポジット磁石の可能性. 日本応用磁気学会誌, 1995, 19 (4): 791~796
  - 42 王佐诚. 纳米晶复合  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$  永磁合金及磁体的制备、组织结构与磁性能: [博士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 1999
  - 43 曹烈兆, 阚守胜, 陈兆甲. 低温物理学. 北京: 中国科学技术出版社, 1999
  - 44 Tishin A M, Magnetocaloric Effect in the Vicinity of Phase Transitions, Chapter 4, in Handbook of Magnetic, Vol 12, Edited Buschow, Elsevier Science E V, 1999, 395
  - 45 韩志勇. Fe-Ga 合金的磁致伸缩研究: [博士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2004
  - 46 刘国栋, 李养贤等. 甩带  $\text{Fe}_{85}\text{Ga}_{15}$  合金巨磁致伸缩研究. 物理学报, 2004, 53 (9): 3191~3195
  - 47 Goran Engdahl. Handbook of Giant Magnetostrictive Materials. San Diego: Academic Press. 2000, 55
  - 48 Wang B W, Busbridge S C, Li Y X, et al. Magnetostriction and Magnetization Process of  $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_2$  Single Crystal. J. MMM. 2000, 218: 198~202
  - 49 周寿增, 张茂才, 高学绪等. 稀土铁巨磁致伸缩材料及其制造工艺. 中国, 发明专利, ZL 98 10 1191. 8, 2001
  - 50 Zhou S, Zhao Q, Zhang M, et al. Giant Magnetostrictive Materials of Tb-Dy-Fe Alloy with [110] Axial Alignment. Progress in Natural Science. 1998, 8 (6): 722~725
  - 51 Zhou S, Gao X, Zhang M, et al. Giant Magnetostriction of Tb-Dy-Fe Polycrystals with < 110 > Axial Alignment. J Mater. Sci. Tech. 2000, 16 (2): 175~176
  - 52 Wu Mei, Okane T and Umeda T. Magnetostriction of Tb-Dy-Fe Crystals. J Appl. Phys.. 1998, 84 (11): 6208~6216
  - 53 Samata H, Fujiwara N, Nagata Y, et al. Magnetic Anisotropy and Magnetostriction of  $\text{SmFe}_2$  Crystal. J MMM, 1999, 195: 376~383
  - 54 Guo Z, Zhang Z, Busbridge S, et al. Magnetostriction Enhancement in Laves Compound ( $\text{Sm}$ ,  $\text{Yb}$ )  $\text{Fe}_2$ . J MMM, 2001, 231: 191~194
  - 55 Claeysen F, Lhermet N, Letty R Le and Bouchilloux P. Actuators, Transducers and Motors Based on Giant Magnetostrictive Materials. J Alloys and Comp., 1997, 258: 61~73
  - 56 莫喜平, 朱厚卿, Terfenal-D 超磁致伸缩换能器的有限元模拟应用声学. 2000, 19 (4): 5~8
  - 57 李明, 蒋志红, 沈德芳. 真空退火 Co/Pt 多层膜结构, 磁及磁光特性分析. 无机材料学报, 1998, 13 (3): 375~377
  - 58 Xun Kun, Li Ming Zhou Jian and Shen Defang, High coercivity CoPt alloy films prepared at ultra-high Ar pressure, Thin Solid Films, 1999, 347 (1-2). 253~257
  - 59 周勇, 沈德芳, 干福熹. Al, Ga 取代 Bi:  $\text{GaDyIG}$  薄膜的磁及磁光特性的研究. 无机材料学报, 1999, 9 (1): 33-38.
  - 60 K. Kojima, M. Hamamoto, J. Sato, K. Watanabe, and H. Katayama. Narrow track recording in TbFeCo by laser-assisted magnetic recording using a blue laser. IEEE Trans. Magn. 2001, 37 (4): 1406~1408
  - 61 Michael Alex, Thierry Valet, Terry McDaniel, and Charles Brucker, Optically-assisted magnetic recording, J. Magn. Soc. Jpn., 2001, 25 (3-2): 328~333
  - 62 U Hartmann (Ed). Magnetic Multilayers and Giant Magnetoresistance-Fundamentals and Industrial Application-Fundamentals and Industrial Application. Springer, 2000, Berlin
  - 63 A Barthélémy, A Fert, F Petroff. Giant Magnetoresistance in Magnetic Multilayers. In: K H J Buschow (Ed.). Handbook of Magnetic Materials. Vol. 12. Elsevier, 1999, Amsterdam
  - 64 E. Hirota, H. Sakakima, K. Inomata. Giant Magnetoresistance Devices. Springer, 2002, Berlin
  - 65 P. Grünberg. Layered Magnetic Structures: Interlayer exchange Coupling and giant magnetoresistance. In: U. Hartmann (Ed.). Magnetic Multilayers and Giant Magnetoresistance-Fundamentals and Industrial Application-Fundamentals and Industrial Application. Springer, 2000, Berlin, p50
  - 66 R. Coehoorn, In: U. Hartmann (Ed.). Magnetic Multilayers and Giant Magnetoresistance-Fundamentals and Industrial Application-Fundamentals and Industrial Application. Springer, 2000, Berlin, p65
  - 67 M. A. M. Gijs. In: U. Hartmann (Ed.). Magnetic Multilayers and Giant Magnetoresistance-Fundamentals and Industrial Application-Fundamentals and Industrial Application, Springer, 2000, Berlin
  - 68 PR. Hammar, B. R. Bennett, M. J. Yang and Mark Johnson. Observation of Spin Injection at a Ferromagnet-Semiconductor Interface. Phys. Rev. Lett. 1999, 83: 203.
  - 69 F. G. Monzon, H. X. Tang and M. L. Roukes. Magneto-electronic Phenomena at a Ferromagnet-Semiconductor Interface. Phys. Rev. Lett. 2000, 84: 5022.
  - 70 G. Schmidt, D. Ferrand, L. W. Molenkamp, A. T. Filip and B. J. van Wees. Fundamental obstacle for electrical spin injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor. Phys. Rev. B 2000, 62: R4790.
  - 71 E. I. Rashba, E. I. Theory of electrical spin injection: Tunnel contacts as a solution of the conductivity mismatch problem. Phys. Rev. B, 2000, 62: R16267.
  - 72 H. J. Zhu, M. Ramsteiner, H. Kostial, M. Wassermeier, H. -P. Schönherr and K. H. Ploog. Room-Temperature Spin Injection from Fe into GaAs. Phys. Rev. Lett. 2001, 87: 016601.
  - 73 T. Dietl et al. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. Science 2000, 287: 1019.
  - 74 H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno and K. Ohtani. Electric-field control of ferromagnetism. Nature 2000, 408: 944.
  - 75 A. Oiwa, Y. Mitsumori, R. Moriya, T. Slupinski and H. Munekata. Effect of Optical Spin Injection on Ferromagnetically Coupled Mn Spins in the III-V Magnetic Alloy Semiconductor (Ga, Mn) As. Phys. Rev. Lett. 2002, 88: 137202
  - 76 Y. D. Park, A. T. Hanbicki, S. C. Erwin, C. S. Hellberg, J. M. Sullivan, J. E. Mattson, A. Wilson, G. Spanos and B T Jonker. A Group-IV Ferromagnetic Semiconductor:  $\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x}$ . Science 2002, 295, 651
  - 77 H Ohno. Ferromagnetic III-V heterostructures. J Vac. Sci.



- Technol. B 2000, 18: 2039
- 78 S A Wolf, D D Awschalom, R A Buhrman, J M Daughton S von Molnar, M L Roukes, A Y Chtchelkanova and D M Treger. Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future. Science 2001, 294, 1488
  - 79 S A Chambers. A Potential Role in Spintronics. Materials Today, 2002, 34 ~ 39
  - 80 S Das Sarma. Spintronics. American Scientist 2001, 89, 516
  - 81 H Ohno, F Matsukura and Y Ohno. "Semiconductor spin electronics", JSAP International 2002, 5, 4
  - 82 D D Awschalom and J M Kikkawa. All-Optical Magnetic Resonance in Semiconductors. Science 2000, 287, 473
  - 83 C Gould, G Schmidt, G Rühler, R Fiederling, P Grabs and L W Molenkamp, L W. Spin injection into Semiconductors Using Dilute Magnetic Semiconductors. Appl. Surf. Sci. 2002, 190, 395
  - 84 Y L Soo, G Kioseoglou, S Kim, S Huang, Y H Kaa, S Kubarawa, S Owa, T Kondo and H. Munekata. Local structure and chemical valency of Mn impurities in wide-band-gap III-V magnetic alloy semiconductors  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ . Appl. Phys. Lett. 2001, 79, 3926
  - 85 Dietl T, Ohno H and Matsukura F. "Hole-Mediated Ferromagnetism in Tetrahedrally Coordinated Semiconductors", Phys. Rev. B, 2001, 63: 195205-1 ~ 195205-5
  - 86 Dietl T. "Ferromagnetic Interactions in Doped Semiconductors and their Nanostructures", J Appl. Phys. 2001, 89; 7437 ~ 7446
  - 87 Jungwirth T, Atkinson W A, Lee, B H and MacDonald, A H. "Interlayer Coupling in Ferromagnetic Semiconductor Superlattices", Phys. Rev. B, 1999, 59: 9818 ~ 9823
  - 88 M Berciu, and R N Bhatt. "Effects of Disorder on Ferromagnetism in Diluted Magnetic Semiconductors", Phys. Rev. Lett. 2001, 87: 108203
  - 89 R N Bhatt, M Berciu, M D Kennett and X Wan. "Diluted Magnetic semiconductors in the low carrier density regime", J. Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism 2002, 15, 71
  - 90 V I Litvinov and V A Dugaev. "Ferromagnetism in Magnetically Doped III-V Semiconductors", Phys. Rev. Lett. 2001, 86, 5593
  - 91 J König, H H Lin and A H MacDonald. "Theory of Diluted Magnetic Semiconductor Ferromagnetism", Phys. Rev. Lett. 2001, 84, 5628
  - 92 J Schliemann, J König and A H MacDonald. "Monte Carlo study of ferromagnetism in (III, Mn) V semiconductors", Phys. Rev. B, 2001, 64, 165201
  - 93 R Y Kororkov, J M Gregie and B W Wessels. Optical properties of the deep Mn acceptor in GaN: Mn. Appl. Phys. Lett. 2002, 801731
  - 94 I D Goepfert, E F Schubert, A Osinsky, P E Norris, and N. N. Faleev. "Experimental and theoretical study of acceptor activation and transport properties in p-type  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  superlattices", J. Appl. Phys. 2000, 88: 2030
  - 95 K Sato and H Katayama-Yoshida. "Material Design of GaN-Based Ferromagnetic Diluted Magnetic Semiconductors", Jap. J. Appl. Phys. 2001, 40, L485
  - 96 M Sato, H Tanida, K Kato, T Sasaki, Y Yamamoto, S Sonoda, S Shimizu and H Hori. "Local Structure around Mn in Ferromagnetic GaMnN Film Studied by X-Ray Absorption Fine Structure", J. Jap. Appl. Phys. 2002, 41, 4513
  - 97 S J Pearton, C R Abernathy, M E Overberg, C T Thaler, D P Norton, N Theodoropoulou, A F Hebard, Y D Park, F Ren, J Kim and L A Boatner. "Wide band gap ferromagnetic semiconductors and oxides", J. Appl. Phys. 2003, 93
  - 98 J Jaroszyński, T Andrearczyk, G Karczewski, J Wr el, T Wojtowicz, E Papis, E Kaminska, A Piotrowska, Dragana Popovic and Dietl. "Ising Quantum Hall Ferromagnet in Magnetically Doped Quantum Wells", Phys. Rev. Lett. 2002, 89, 266802
  - 99 D K Young, E Johnston-Halperin, D D Awschalom, Y Ohno and H Ohno. "Anisotropic electrical spin injection in ferromagnetic semiconductor heterostructures", Appl. Phys. Lett. 2002, 80, 1598
  - 100 T Andrearczyk, J Jaroszyński, M Sawicki, Le Van Khoi, T Dietl, D Ferrand, C Bourgognon, J Cibert, S Tatarenko, T Fukumura, Z Jin, H Koinuma and M Kawasaki, in: Proceedings 25th Intl. Conf. on Physics of Semiconductors, Osaka, Japan, 2000, eds. N Miura, T Ando (Springer, Berlin, 2001): 235
  - 101 R Mattana et al, "Electrical Detection of Spin Accumulation in a p-Type GaAs Quantum Well", Phys. Rev. Lett. 2003, 90, 166601
  - 102 S W Jung, S-J An, G-C Yi, C U Jung, S-I Lee and S Cho. "Ferromagnetic properties of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$  epitaxial thin films", Appl. Phys. Lett. 2002, 80, 4561
  - 103 H Boukari, P Kossacki, M Bertolini, J Cibert, S Tatarenko, D Ferrand, A Wasiela, J A Gaj and T Dietl. "Light and Electric Field Control of Ferromagnetism in Magnetic Quantum Structures", Phys. Rev. Lett. 2002, 88, 207204
  - 104 T Dietl, J Gij and A H MacDonald. "Magnetic domains in III-V magnetic semiconductors", Phys. Rev. B 2001, 64, 241201 (R)
  - 105 Tanaka Masaaki and Higo Yutaka. "Large Tunneling Magnetoresistance in GaMnAs /AlAs /GaMnAs Ferromagnetic Semiconductor Tunnel Junctions", Phys. Rev. Lett. 2001, 87, 026602
  - 106 Tanaka Masaaki, Shimizu Hiromasa and Miyamura Makoto. "Enhancement of magneto-optical effect in a GaAs: MnAs hybrid nanostructure sandwiched by GaAs/AlAs distributed Bragg reflectors: epitaxial semiconductor-based magneto-phonic crystal", J. Crystal Growth 2001, 227/228: 839 ~ 846
  - 107 D Ferrand, J Cibert, A Wasiela, C Bourgognon, S Tatarenko, G Fishman, T Andrearczyk, J Jaroszy \_ ski, S Kole-rik, T Dietl, B Barbara and D Dufeu. "Carrier-induced ferromagnetism in p- $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ", Phys. Rev. B 2001, 63: 085201
  - 108 T Dietl. "Why ferromagnetic semiconductors?", Acta Phys. Polon. A 100 (Suppl.), 2001, 139 Preface, topical issue of Semicon. Sci. Technol. 2002, 17: 4, ed. H. Ohno
  - 109 Y Nagai, T Kurimoto, K Nagasaka H Nojiri, M Motokawa, F Matsukura, T Dietl and H Ohno. "Spin Polarization Dependent Far Infrared Absorption in  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ", Jap J Appl. Phys. 2001, 40, 6231
  - 110 J Sadowski, R Mathieu, P Svedlindh, J Z Domagala, J. Bak-Misiuk, J. Swiatek, M. Karlsteen, J. Kanski, L. Ilver, H. Askund and V. Sodervall, "Structural and magnetic properties of GaMnAs layers with high Mn-content grown by migration-enhanced epitaxy on GaAs (100) substrates", Appl. Phys. Lett. 2001, 78: 3271
  - 111 B. Grandier, J. P. Hys, C. Delerue, D. Stievenard, Y. Higo and M. Tanaka, "Atomic-scale study of GaMnAs/GaAs



- layers", *Appl. Phys. Lett.* 2000, 77: 4001
- 112 R. K. Kawakami, E. Johnson-Halperin, L. F. Chen, M. Hanson, N. Guebel, J. S. Speck, A. C. Gossard and D. D. Awschalom, "(Ga, Mn) As as a digital ferromagnetic heterostructure", *Appl. Phys. Lett.* 2000, 77: 2379
- 113 T. Hayashi, M. Tanaka and A. Asamitsu, "Tunneling magnetoresistance of a GaMnAs-based double barrier ferromagnetic tunnel junction", *J. Appl. Phys.* 2000, 87: 4673
- 114 N. Akiba, D. Chiba, K. Natata, F. Matsukura, Y. Ohno and H. Ohno, "Spin-dependent scattering in semiconducting ferromagnetic (Ga, Mn) As trilayer structures", *J. Appl. Phys.* 2000, 87: 6436
- 115 S. J. Potashnik, K. C. Ku, S. H. Chun, J. J. Berry, N. Samarth and P. Schiffer, "Effects of annealing time on defect-controlled ferromagnetism in  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ", *Appl. Phys. Lett.* 2001, 79: 1495
- 116 G. M. Schott, W. Faschinger and L. W. Molenkamp, "Lattice constant variation and complex formation in zincblende gallium manganese arsenide", *Appl. Phys. Lett.* 2001, 79: 1807
- 117 A. Oiwa, T. Slupinski and H. Munekata, "Control of magnetization reversal process by light illumination in ferromagnetic semiconductor heterostructure p-(In, Mn) As/GaSb", *Appl. Phys. Lett.* 2001, 78: 518
- 118 I. Malajovich, J. M. Kikkawa, D. D. Awschalom, J. J. Berry and N. Samarth, "Coherent Transfer of Spin through a Semiconductor Heterointerface", *Phys. Rev. Lett.* 2000, 84: 1015
- 119 P. R. Hammar, B. R. Bennet, M. Y. Yang and M. Johnson, "Observation of spin polarized transport across a ferromagnet-two-dimensional electron gas interface (invited)", *J. Appl. Phys.* 2000, 87, 4665
- 120 A. Hirohata, Y. B. Xu, C. M. Guetler and J. A. C. Bland, "Spin-dependent electron transport in NiFe/GaAs Schottky barrier structures", *J. Appl. Phys.* 2000, 87, 4670
- 121 G. Borghs and J. De Boeck, "Material aspects of spin injection in semiconductors", *Mat. Sci. Eng. B* 2001, 84, 75
- 122 B. T. Jonker, Y. D. Park, B. R. Bennett, H. D. Cheong, G. Kioseoglou and A. Petrou, "Robust electrical spin injection into a semiconductor heterostructure", *Phys. Rev. B* 2000, 62, 8180
- 123 Y. D. Park, B. T. Jonker, B. R. Bennett, G. Itkos, M. Furis, G. Kioseoglou and A. Petrou, "Electrical spin injection across air-exposed epitaxially regrown semiconductor interfaces", *Appl. Phys. Lett.* 2000, 77, 3989
- 124 G. Schmidt, D. Ferrand, L. W. Molenkamp, A. T. Filip and B. J. van Wees, "Fundamental obstacle for electrical spin injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor", *Phys. Rev. B* 2000, 62, R4790
- 125 C. M. Hu, J. Nitta, A. Jensen, J. B. Hansen and H. Takayanagai, "Spin-polarized transport in a two-dimensional electron gas with interdigital-ferromagnetic contacts", *Phys. Rev. B* 2001, 63, 125333
- 126 F. G. Monzon, H. X. Tang and M. L. Roukes, "Magnetoelectronic Phenomena at a Ferromagnet-Semiconductor Interface", *Phys. Rev. Lett.* 2000, 84, 5022
- 127 M. Kohda, Y. Ohno, K. Takamura, F. Matsukura and H. Ohno, "A Spin Esaki Diode", *Jap. J. Appl. Phys.* 2001, 40: L1274
- 128 H. Breve, S. Nemeth, Z. Liu, J. De Boeck and G. Borghs, "Transport properties of epitaxial Fe-GaN-Fe tunnel junctions on GaAs", *J. Magn. Magn. Materials.* 2001, 226-230, 933
- 129 F. Matsukura, H. Ohno, T. Dietl; III-V Ferromagnetic Semiconductors, in: *Handbook of Magnetic Materials*, vol. 14 ed. K. H. J. Buschow (Elsevier, Amsterdam, 2002) pp. 1-87
- 130 H. J. Zhu, M. Ramsteiner, H. Kostial, M. Wassermeier, H. P. Schononherr and K. H. Ploog, "Room-Temperature Spin Injection from Fe into GaAs", *Phys. Rev. Lett.* 2001, 87, 016601
- 131 T. Dietl, "Ferromagnetic semiconductors", *Semicond. Sci. Technol.* 2002, 17, 377
- 132 J. A. Katine, F. J. Albert, R. A. Buhrman, E. D. Myers and D. C. Ralph, "Current-Driven Magnetization Reversal and Spin-Wave Excitations in Co /Cu /Co Pillars", *Phys. Rev. Lett.* 2000, 84, 3149
- 133 G. A. Medvedkin, T. Ishibashi, T. Nishi and K. Hiyata, "Room Temperature Ferromagnetism in Novel Diluted Magnetic Semiconductor  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$ ", *Jap. J. Appl. Phys.* 39, L949 (2000)
- 134 G. A. Medvedkin, K. Hirose, T. Ishibashi, T. Nishi, V. G. Voevodin and K. Sato, K., "New magnetic materials in  $\text{ZnGeP}_2\text{-Mn}$  chalcopyrite system", *J. Cryst. Growth* 2002, 236, 609
- 135 S. Choi, G. B. Cha, S. C. Hong, S. Cho, Y. Kim, J. B. Ketterson, S. -Y. Jeong and G. C. Yi, "Room-temperature ferromagnetism in chalcopyrite Mn-doped  $\text{ZnSnAs}_2$  single crystals", *Solid-State Commun.* 2002, 122, 165
- 136 K. Ueda, H. Tahata and T. Kawai, "Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films", *Appl. Phys. Lett.* 2001, 79, 988
- 137 Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, H. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshikara, and H. Koinuma, "Room-Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal-Doped Titanium Dioxide", *Science* 2001, 291, 854
- 138 T. Sasaki, S. Sonoda, Y. Yamamoto, K. Suga, S. Shimizu, K. Kindo and H. Hori, "Magnetic and transport characteristics on high Curie temperature ferromagnet of Mn-doped GaN", *J. Appl. Phys.* 2002, 91, 7911
- 139 M. Van Schilfgaarde and O. N. Myrasov, "Anomalous exchange interactions in III-V dilute magnetic semiconductors", *Phys. Rev. B* 2001, 63, 233205
- 140 N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, S. N. G. Chu, and R. G. Wilson, "Unconventional Carrier-Mediated Ferromagnetism above Room Temperature in Ion-Implanted (Ga, Mn) P: C", *Phys. Rev. Lett.* 2002, 89: 107203-1
- 141 M E Overberg, B P Gila, G T Thaler, C R Abernathy, S J Pearton, N Theodoropoulou, K T McCarthy, S B Arnason, A F Hebard, S N G Chu, R G Wilson, J M Zavada, and Y D Park, "Room temperature magnetism in GaMnP produced by both ion implantation and molecular-beam epitaxy", *J Vac. Sci. Technol. B* 2002, 20: 969
- 142 M. Zajac, J. Gosk, M. Kaminska, A. Twardowski, T. Szyszko, and S. Podliasko, "Paramagnetism and antiferromagnetic d-d coupling in GaMnN magnetic semiconductor", *Appl. Phys. Lett.* 2001, 79, 2432



- 143 M. L. Reed, M. K. Rytums, H. H. Stadelmaier, M. J. Reed, C. A. Parker, S. M. Bedair and N. A. El-Masry, "Room temperature magnetic (Ga, Mn) N: a new material for spin electronic devices", *Mater. Lett.* 2001, 51, 500
- 144 M. L. Reed, N. A. El-Masry, H. Stadelmaier, M. E. Rytums, N. J. Reed, C. A. Parker, J. C. Roberts, and S. M. Bedair, "Room temperature ferromagnetic properties of (Ga, Mn) N", *Appl. Phys. Lett.* 2001, 79, 3473
- 145 N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, S. N. G. Chu, and R. G. Wilson, "Magnetic and structural properties of Mn-implanted GaN", *Appl. Phys. Lett.* 2001, 79, 3475
- 146 S. Sonoda, S. Shimizu, T. Sasaki, Y. Yamamoto and H. Hori, "Molecular beam epitaxy of wurtzite (Ga, Mn) N films on sapphire (0001) showing the ferromagnetic behaviour at room temperature", *J. Cryst. Growth* 2002, 237-239, 1358
- 147 G. T. Thaler, M. E. Overberg, B. Gila, R. Frazier, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, J. S. Lee, S. Y. Lee, Y. D. Park, Z. G. Khim, J. Kim and F. Ren, "Magnetic properties of n-GaMnN thin films", *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80, 3964
- 148 Park, H. -J. Lee, Y. C. Cho, S. -Y. Jeong, C. R. Cho and S. Cho, "Room-temperature ferromagnetism in Cr-doped GaN single crystals", *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80, 4187
- 149 M. Hashimoto, Y. -K. Zhou, M. Kanamura, and H. Asahi, "High temperature (> 400 K) ferromagnetism in III-V-based diluted magnetic semiconductor GaCrN grown by ECR molecular-beam epitaxy", *Solid State Commun.* 2002, 122, 37
- 150 M. Yamada et al., "Growth of ferromagnetic semiconductor: (Ga, Cr) As", *J. Appl. Phys.* 2002, 91, 7908
- 151 K. Inumaru, H. Okamoto and S. J. Yamanaka, "Preparation of superconducting epitaxial thin films of transition metal nitrides on silicon wafers by molecular beam epitaxy", *J. Cryst. Growth*, 2002, 237-239, 2050
- 152 N. A. Theodoropoulou, A. F. Hebard, S. N. G. Chu, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, R. G. Wilson and J. M. Zavada, "Characterization of high dose Fe implantation into p-GaN", *Appl. Phys. Lett.* 2001, 79, 3452
- 153 S. J. Pearton, M. E. Overberg, G. Thaler, C. R. Abernathy, N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, S. N. G. Chu, R. G. Wilson, J. M. Zavada, A. Y. Polyakov, A. Osinsky and Y. D. Park, "Magnetic and structural properties of Fe, Ni, and Mn-implanted SiC", *J. Vac. Sci. Technol.* 2002, A 20, 579
- 154 H. Akinaga, S. Nemeth, J. De Boeck, L. Nistor, H. Bender, G. Borghs, H. Ofuchi and M. Oshima, "Growth and characterization of low-temperature grown GaN with high Fe doping", *Appl. Phys. Lett.* 2000, 77, 4377
- 155 K. Sato and H. Katayama-Yoshida, "Stabilization of Ferromagnetic States by Electron Doping in Fe-, Co- or Ni-Doped ZnO", *Jap. J. Appl. Phys.* 2001, 40, L334
- 156 K. Sato and H. Katayama-Yoshida, "Material Design for Transparent Ferromagnets with ZnO-Based Magnetic Semiconductors", *Jap. J. Appl. Phys.* 2000, 39, L555
- 157 K. Sato and H. Katayama-Yoshida, "Ferromagnetism in a transition metal atom doped ZnO", *Physica E* 2001, 10, 251
- 158 K. Sato and H. Katayama-Yoshida, "Materials and device design with ZnO-based diluted magnetic semiconductors", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 2001, 666, F4.6.1
- 159 T. Fukumura, Z. Jin, M. Kawasaki, T. Shono, T. Hasegawa, S. Koshikawa, S. Koshihara and H. Koinuma, "Magnetic properties of Mn-doped ZnO", *Appl. Phys. Lett.* 2001, 78, 958
- 160 T. Wakano, N. Fujimura, Y. Morinaga, N. Abe, A. Ashida and T. Ito, "Magnetic and magneto-transport properties of ZnO: Ni films", *Physica E* 2001, 10, 260
- 161 Z. Jin, K. Hasegawa, T. Fukumura, Y. Z. Yoo, T. Hasegawa, H. Koinuma and M. Kawasaki, "Magnetoresistance of 3d transition-metal-doped epitaxial ZnO thin films", *Physica E* 2001, 10, 256



[ G e n e r a l   I n f o r m a t i o n ]

书名 = 中国材料工程大典      第 1 2 卷      信息功能材料工程 .    中

作者 = 王占国

S S 号 =

加密地址 =

页数 = 7 3 8



书名  
版权  
前言  
目录  
正文